

**Neue Methoden zur Darstellung von  
Blockcopolymeren  
unter Beteiligung  
radikalischer Polymerisationsmechanismen**

Dissertation zur Erlangung des Grades  
„Doktor der Naturwissenschaften“  
am Fachbereich Chemie und Pharmazie der  
Johannes Gutenberg-Universität in Mainz

vorgelegt von

**Thorsten Brand**

geb. in Wehrda

Mainz 2000



*Meinen Eltern gewidmet*



## INHALT

I.	EINLEITUNG .....	1
I.1.	BLOCKCOPOLYMERE.....	1
I.2.	SELBSTORGANISATION VON BLOCKCOPOLYMEREN UND DARAUS RESULTIERENDE ANWENDUNGSPOTENTIALE .....	2
I.3.	SYNTHESEPRINZIPIEN FÜR BLOCKCOPOLYMERE .....	4
II.	GRUNDLAGEN DER VERWENDETEN POLYMERISATIONS-REAKTIONEN.....	10
II.1.	RADIKALISCHE POLYMERISATION .....	10
II.1.1.	<i>Initiierung</i> .....	10
II.1.2.	<i>Kettenwachstum</i> .....	11
II.1.3.	<i>Abbruchreaktionen</i> .....	11
II.1.4.	<i>Das Bodenstein'sche Stationaritätsprinzip</i> .....	13
II.1.5.	<i>Polymerisationsgrad und Molekulargewichtsverteilungen</i> .....	13
II.2.	ANIONISCHE POLYMERISATION.....	16
II.2.1.	<i>Mechanismus der anionischen Polymerisation</i> .....	16
II.2.2.	<i>Vergleich von anionischer und freier radikalischer Polymerisation</i> .....	17
II.3.	KONTROLLIERTE RADIKALISCHE POLYMERISATION .....	18
II.3.1.	<i>Das allgemeine Konzept zur Annäherung an eine „lebende“ Polymerisation</i> .....	18
II.3.2.	<i>Kombination und Dissoziation - Initer und persistente Radikale</i> .....	20
II.3.3.	<i>Degenerativer Kettenransfer - Iniferter und Reversible-Additions-Fragmentierungs-Transfer (RAFT)-Polymerisation</i> .....	22
II.3.4.	<i>Atom-Transfer-Radikal-Polymerisation (ATRP)</i> .....	23
III.	MOTIVATION UND ZIELSETZUNG .....	25
IV.	TRANSFORMATION VON ANIONISCHER ZU FREIER RADIKALISCHER POLYMERISATION - SYNTHESE VON BLOCKCOPOLYMEREN MIT POLY(N-VINYLFORMAMID)-BLOCK.....	28

<b>IV.1.</b>	<b>N-VINYLFORMAMID .....</b>	<b>28</b>
<b>IV.2.</b>	<b>POLY(VINYLAMIN).....</b>	<b>30</b>
<b>IV.3.</b>	<b>POLYMERISATION VON N-VINYLFORMAMID – MÖGLICHKEITEN UND GRENZEN</b>	<b>33</b>
<b>IV.4.</b>	<b>(BLOCK-)COPOLYMERE MIT N-VINYLFORMAMID.....</b>	<b>36</b>
<b>IV.5.</b>	<b>SYNTHESEZIEL.....</b>	<b>38</b>
<b>IV.6.</b>	<b>MODELLPOLYMERISATIONEN.....</b>	<b>39</b>
IV.6.1.	<i>Redoxpolymerisationen von N-Vinylformamid und Styrol .....</i>	<i>39</i>
IV.6.2.	<i>Polymerisation von N-Vinylformamid mit Azoinitiatoren .....</i>	<i>41</i>
IV.6.3.	<i>Charakterisierung von Poly(N-vinylformamid).....</i>	<i>43</i>
<b>IV.7.</b>	<b>SYNTHESE VON MAKROINITIATOREN FÜR DIE FREIE RADIKALISCHE POLYMERISATION.....</b>	<b>45</b>
IV.7.1.	<i>Auswahl des Monomers für die Makroinitiatoren .....</i>	<i>45</i>
IV.7.2.	<i>Darstellung von Polystyrolhydroperoxid .....</i>	<i>45</i>
IV.7.3.	<i>Darstellung von Polystyrolazoinitiatoren .....</i>	<i>51</i>
<b>IV.8.</b>	<b>POLYSTYROLMAKROINITIATOREN IN DER RADIKALISCHEN POLYMERISATION... 55</b>	<b>55</b>
IV.8.1.	<i>Verwendung von Polystyrolhydroperoxid als Redoxinitiator zur Polymerisation von Styrol.....</i>	<i>56</i>
IV.8.2.	<i>Verwendung eines Polystyrolazoinitiators zur radikalischen Polymerisation von Methylmethacrylat .....</i>	<i>58</i>
IV.8.3.	<i>Darstellung von Polystyrol-b-poly(N-vinylformamid) durch Redoxpolymerisation von N-Vinylformamid mit Polystyrolhydroperoxid als Initiator.....</i>	<i>60</i>
IV.8.4.	<i>Darstellung von Polystyrol-b-poly(N-vinylformamid) durch Initiierung von N-Vinylformamid mit Polystyrolazoinitiatoren .....</i>	<i>65</i>
IV.8.5.	<i>Diskussion der mit den Polystyrolmakroinitiatoren erzielten Ergebnisse in der Synthese von Blockcopolymeren mit Poly(N-vinylformamid)-Segment.....</i>	<i>67</i>
<b>IV.9.</b>	<b>ASYMMETRISCHE AZOINITIATOREN .....</b>	<b>69</b>
IV.9.1.	<i>Polymerisation von Methylmethacrylat mit 3-[(1,1-Dicyanoethyl)azo]benzoe- säure (21) und Endgruppenanalyse am Polymerisat mittels MALDI-ToF-MS .....</i>	<i>70</i>
<b>IV.10.</b>	<b>POLYMERANALOGUE UMSETZUNGEN.....</b>	<b>73</b>
IV.10.1.	<i>Hydrophobisierung von Poly(N-vinylformamid).....</i>	<i>74</i>
IV.10.2.	<i>Die Problematik der Molekulargewichtsbestimmung von Poly(N-vinylformamid) und seinen Abkömmlingen .....</i>	<i>78</i>
IV.10.3.	<i>Versuche zu von Polystyrol-b-poly(N-vinylformamid) ausgehenden polymeranalogen Umsetzungen.....</i>	<i>79</i>

<b>IV.11.</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG DES KAPITELS .....</b>	<b>80</b>
<b>V.</b>	<b>TRANSFORMATION VON ANIONISCHER POLYMERISATION ZU ATRP - DARSTELLUNG VON BLOCKCOPOLYMEREN MIT POLY(DIMETHYLSILOXAN)-EINHEIT .....</b>	<b>83</b>
<b>V.1.</b>	<b>SILIKONE .....</b>	<b>84</b>
<b>V.2.</b>	<b>PHYSIKALISCHE EIGENSCHAFTEN VON BLOCKCOPOLYMEREN MIT POLYDIMETHYLSILOXAN-SEGMENT.....</b>	<b>85</b>
<b>V.3.</b>	<b>SYNTHESEWEGE ZU POLY(DIMETHYLSILOXAN) ENTHALTENDEN BLOCKCOPOLYMEREN .....</b>	<b>87</b>
<b>V.4.</b>	<b>SYNTHESEZIEL.....</b>	<b>90</b>
<b>V.5.</b>	<b>MODELLREAKTIONEN ZUR HOMOPOLYMERISATION MITTELS ATRP .....</b>	<b>91</b>
<i>V.5.1.</i>	<i>Auswahl und Synthese der Monomere .....</i>	<i>91</i>
<i>V.5.2.</i>	<i>ATRP - Testpolymerisationen .....</i>	<i>93</i>
<i>V.5.3.</i>	<i>Einfluß des Initiatorgemisches auf die ATRP von t-Butylacrylat .....</i>	<i>95</i>
<i>V.5.4.</i>	<i>Einfluß des Initiatorgemisches auf die ATRP von 2-[(Trimethylsilyl)oxy]- ethylmethacrylat .....</i>	<i>97</i>
<b>V.6.</b>	<b><math>\omega</math>-HALOALKYLIERTE POLY(DIMETHYLSILOXANE) DURCH ANIONISCHE POLYMERISATION - SYNTHESE VON MAKROINITIATOREN FÜR DIE ATRP .....</b>	<b>99</b>
<i>V.6.1.</i>	<i>Darstellung von PDMS durch anionische Polymerisation.....</i>	<i>99</i>
<i>V.6.2.</i>	<i>Auswahl und Synthese der Endfunktionalisierungsreagentien .....</i>	<i>103</i>
<i>V.6.3.</i>	<i>Synthese von Poly(dimethylsiloxan) mit Benzylchlorid-Terminus.....</i>	<i>105</i>
<i>V.6.4.</i>	<i>Synthese von Poly(dimethylsiloxan) mit Alkylbromid-Terminus .....</i>	<i>107</i>
<b>V.7.</b>	<b>DARSTELLUNG VON BLOCKCOPOLYMEREN DURCH ATRP MIT PDMS- MAKROINITIATOREN.....</b>	<b>109</b>
<i>V.7.1.</i>	<i>Synthese von Poly(dimethylsiloxan)-b-poly(t-butylacrylat) .....</i>	<i>110</i>
<i>V.7.2.</i>	<i>Synthese von Poly(dimethylsiloxan)-b-poly-[(2-(trimethylsilyloxy)ethyl)methacrylat].....</i>	<i>112</i>
<i>V.7.3.</i>	<i>Vergleich der beiden Makroinitiatoren .....</i>	<i>113</i>
<b>V.8.</b>	<b>POLYMERANALOGUE UMSETZUNGEN AN DEN ATRP-PRODUKTEN .....</b>	<b>114</b>
<i>V.8.1.</i>	<i>Versuche zur Stabilität von Poly(dimethylsiloxan).....</i>	<i>115</i>
<i>V.8.2.</i>	<i>Darstellung von Poly(acrylsäure) durch Pyrolyse von Poly(t-butylacrylat).....</i>	<i>116</i>
<i>V.8.3.</i>	<i>Pyrolyse von Poly(dimethylsiloxan)-b-poly(t-butylacrylat) .....</i>	<i>119</i>

V.8.4.	<i>Darstellung von Poly[(2-hydroxyethyl)methacrylat] durch Hydrolyse von Poly[(2-(trimethylsiloxy)ethyl)methacrylat].....</i>	121
V.8.5.	<i>Hydrolyse von Poly(dimethylsiloxan)-b-poly[(2-(trimethylsiloxy)ethyl)methacrylat] .....</i>	122
<b>V.9.</b>	<b>POLY(DIMETHYLSILOXAN)-B-POLY(t-BUTYLACRYLAT) ALS STABILISATOR IN DER POLYMERISATION VON N-VINYLPYRROLIDON IN ÜBERKRITISCHEM KOHLENDIOXID .....</b>	<b>124</b>
<b>V.10.</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG DES KAPITELS .....</b>	<b>127</b>
<b>VI. DAS 1,2,4-TRIAZOLINYL-RADIKAL ALS ADDITIV IN DER KONTROLLIERTEN RADIKALISCHEN POLYMERISATION VON (2-(TRIMETHYLSILOXY)ETHYL)METHACRYLAT UND ZUR SYNTHESE VON BLOCKCOPOLYMEREN .....</b>		
<b>VI.1.</b>	<b>POLY[(2-HYDROXYETHYL)METHACRYLAT] – SYNTHESE UND ANWENDUNG .....</b>	<b>131</b>
<b>VI.2.</b>	<b>WARUM GERADE DAS 1,2,4-TRIAZOLINYL-RADIKAL? .....</b>	<b>132</b>
VI.2.1.	<i>Die kontrollierte radikalische Polymerisation von Methacrylaten - Eine kurze Bewertung der verschiedenen Mechanismen.....</i>	132
VI.2.2.	<i>Das Prinzip der „Gegenradikal“-kontrollierten radikalischen Polymerisation und der Selbstregulierungsmechanismus von Triazolinyl 3 .....</i>	133
<b>VI.3.</b>	<b>ZIELSETZUNG .....</b>	<b>139</b>
<b>VI.4.</b>	<b>KONTROLLIERTE RADIKALISCHE POLYMERISATION VON (2-(TRIMETHYLSILOXY)ETHYL)METHACRYLAT .....</b>	<b>140</b>
VI.4.1.	<i>Die Inhibierungsperiode und die Zeit-Umsatz-Entwicklung .....</i>	142
VI.4.2.	<i>Die Abhängigkeit der Molekulargewichte vom Umsatz und die Molekulargewichtsverteilungen.....</i>	145
VI.4.3.	<i>Nachweis der Endfunktionalisierung von Poly[(2-(trimethylsiloxy)ethyl)methacrylat] mit Triazolinyl 3 .....</i>	149
<b>VI.5.</b>	<b>REINITIERUNG VON POLY[(2-(TRIMETHYLSILOXY)ETHYL)METHACRYLAT] MIT TRIAZOLINYLENDGRUPPE – SYNTHESE VON BLOCKCOPOLYMEREN MIT POLYSTYROLSEGMENT .....</b>	<b>152</b>
<b>VI.6.</b>	<b>HYDROLYSE VON POLYSTYROL-B-POLY[(2-(TRIMETHYLSILOXY)ETHYL)-METHACRYLAT].....</b>	<b>155</b>
<b>VI.7.</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG DES KAPITELS .....</b>	<b>156</b>

VII. ZUSAMMENFASSUNG .....	159
VIII. EXPERIMENTELLER TEIL .....	164
<b>VIII.1. ALLGEMEINE EXPERIMENTELLE BEDINGUNGEN .....</b>	<b>164</b>
<b>VIII.2. INSTRUMENTELLE ANALYTIK.....</b>	<b>164</b>
<b>VIII.3. ANIONISCHE POLYMERISATION.....</b>	<b>166</b>
VIII.3.1. <i>Reinigung der Monomere .....</i>	<i>166</i>
VIII.3.2. <i>Darstellung von Polystyrylanion .....</i>	<i>167</i>
VIII.3.3. <i>Modifizierung des lebenden Kettenendes ausgehend von Polystyrylanion mit                     1,1-Diphenylethen (15).....</i>	<i>167</i>
VIII.3.4. <i>Poly(dimethylsiloxan)olat.....</i>	<i>168</i>
<b>VIII.4. ENDFUNKTIONALISIERUNG VON POLYMERANIONEN .....</b>	<b>168</b>
VIII.4.1. <i>Darstellung von Polystyrolhydroperoxid durch Abbruch von Polystyrylanion                     mit elementarem Sauerstoff .....</i>	<i>168</i>
VIII.4.2. <i>Darstellung von Polystyrolazoinitiatoren durch Abbruch von Polystyrylanion                     mit 2,2-Azobisisobutyronitril .....</i>	<i>169</i>
VIII.4.3. <i><math>\alpha</math>-Butyl-<math>\omega</math>-(dimethyl)silylpoly(dimethylsiloxan) .....</i>	<i>170</i>
VIII.4.4. <i><math>\alpha</math>-Butyl-<math>\omega</math>-brommethyl(dimethyl)silylpoly(dimethylsiloxan) .....</i>	<i>171</i>
VIII.4.5. <i><math>\alpha</math>-Butyl-<math>\omega</math>-((p,m-(Chlormethyl)phenyl)ethyl)dimethylsilyl)poly(dimethylsiloxan) .....</i>	<i>172</i>
VIII.4.6. <i>Synthese von (Chlordimethylsilyl)-((p,m-chlormethyl)phenyl)ethan (44) .....</i>	<i>173</i>
<b>VIII.5. SYNTHESE VON 3-[1,1-DICYANOETHYL]AZO]BENZOESÄURE (21) .....</b>	<b>174</b>
VIII.5.1. <i>Darstellung von Methylmalonsäurediamid 23 .....</i>	<i>174</i>
VIII.5.2. <i>Darstellung von Methylmalonsäuredinitril 19 .....</i>	<i>175</i>
VIII.5.3. <i>Darstellung von 3-[1,1-Dicyanoethyl)azo]benzoesäure (21).....</i>	<i>176</i>
<b>VIII.6. EINFÜHRUNG DER TRIMETHYLSILYLGRUPPE IN VERSCHIEDENE MONOMERE... 178</b>	
VIII.6.1. <i>(2-(Trimethylsiloxy)ethyl)methacrylat .....</i>	<i>178</i>
VIII.6.2. <i>N-(Trimethylsilyl)acrylamid .....</i>	<i>179</i>
VIII.6.3. <i>N-(Trimethylsilyl)methacrylamid.....</i>	<i>180</i>
<b>VIII.7. FREIE RADIKALISCHE HOMOPOLYMERISATION .....</b>	<b>180</b>
VIII.7.1. <i>Darstellung von Polystyrol durch Redoxpolymerisation von Styrol mit Cumol-                     hydroperoxid 12 / Eisen(III)-acetylacetonat 13 / Benzoin 14 als Initiatorsystem . 181</i>	
VIII.7.2. <i>Darstellung von Poly(N-vinylformamid) durch Redoxpolymerisation von N-                     Vinylformamid mit Cumolhydroperoxid 12 / Eisen(III)-acetylacetonat 13 / Benzoin                     14 als Initiatorsystem.....</i>	<i>182</i>

VIII.7.3.	<i>Darstellung von Poly(N-vinylformamid) durch radikalische Polymerisation von N-Vinylformamid mit Azobiscyanvaleriansäure .....</i>	182
VIII.7.4.	<i>Dispersionspolymerisation von N-Vinylpyrrolidon in überkritischem Kohlendioxid.....</i>	183
<b>VIII.8. HOMOPOLYMERISATION NACH DEM MECHANISMUS DER ATOM-TRANSFER-RADIKALPOLYMERISATION (ATRP) .....</b>		<b>184</b>
VIII.8.1.	<i>Versuche zur Polymerisation verschiedener Stickstoff enthaltender Monomere...</i>	184
VIII.8.2.	<i>Darstellung von Poly (t-butylacrylat) .....</i>	185
VIII.8.3.	<i>Darstellung von Poly[(2-(trimethylsiloxy)ethyl)methacrylat] .....</i>	186
<b>VIII.9. KONTROLLIERTE RADIKALISCHE POLYMERISATION MIT TRIAZOLINYL 3 ALS ADDITIV – KINETIK DER POLYMERISATION VON (2-(TRIMETHYLSILOXY)-ETHYL)METHACRYLAT .....</b>		<b>187</b>
<b>VIII.10. BLOCKCOPOLYMERE DURCH FREIE RADIKALISCHE POLYMERISATION .....</b>		<b>188</b>
VIII.10.1.	<i>Kettenverlängerung von Polystyrolhydroperoxid mit Styrol .....</i>	188
VIII.10.2.	<i>Synthese von Polystyrol-b-poly(N-vinylformamid) durch redoxinitiierte Polymerisation von VFA mit Polystyrolhydroperoxid Initiator und Aufarbeitung inklusive gravimetrischer Auswertung.....</i>	189
VIII.10.3.	<i>Synthese von Polystyrol-b-poly(methylmethacrylat) durch Polymerisation von Methylmethacrylat mit einem Polystyrolazoinitiator .....</i>	190
VIII.10.4.	<i>Synthese von Polystyrol-b-poly(N-vinylformamid) durch Polymerisation von N-Vinylformamid mit einem Polystyrolazoinitiator .....</i>	191
<b>VIII.11. BLOCKCOPOLYMERE DURCH ATRP.....</b>		<b>192</b>
VIII.11.1.	<i>Darstellung von Poly(dimethylsiloxan)-b-poly(t-butylacrylat) .....</i>	192
VIII.11.2.	<i>Darstellung von Poly(dimethylsiloxan)-b-poly[(2-(trimethylsiloxy)ethyl)-methacrylat] .....</i>	193
<b>VIII.12. BLOCKCOPOLYMERE DURCH TRIAZOLINYL 3 KONTROLLIERTE RADIKALISCHE POLYMERISATION – DARSTELLUNG VON POLYSTYROL-B-POLY[(2-(TRI-METHYLSILOXY)ETHYL)METHACRYLAT] .....</b>		<b>194</b>
<b>VIII.13. POLYMERANALOGUE UMSETZUNGEN.....</b>		<b>195</b>
VIII.13.1.	<i>Darstellung von Poly(vinylamin) durch Hydrolyse von Poly(N-vinylformamid)..</i>	195
VIII.13.2.	<i>Darstellung von Poly[3-(vinylamino)propionitril] <b>28</b> durch Polyaddition von Acrylnitril <b>26</b> an Poly(vinylamin).....</i>	196
VIII.13.3.	<i>Darstellung von Poly[3-(vinylamino)propionsäureethylester] <b>29</b> durch Polyaddition von Ethylacrylat <b>27</b> an Poly(vinylamin).....</i>	197

## INHALT

---

VIII.13.4.	<i>Darstellung von Poly(N-vinylacetamid) durch Acetylierung von Poly(vinylamin)</i>	199
VIII.13.5.	<i>Versuch zur Darstellung von Polystyrol-b-poly(vinylamin) durch Hydrolyse von Polystyrol-b-poly(N-vinylformamid)</i> .....	200
VIII.13.6.	<i>Versuch zur Darstellung von Polystyrol-b-poly(vinylacetamid) durch Acetylierung von Polystyrol-b-poly(vinylamin)</i> .....	200
VIII.13.7.	<i>Darstellung von Poly(acrylsäure) durch Pyrolyse von Poly(t-butylacrylat)</i> .....	201
VIII.13.8.	<i>Synthese von Poly[(2-hydroxyethyl)methacrylat] durch Hydrolyse von Poly[(2-(trimethylsiloxy)ethyl)methacrylat]</i> .....	202
VIII.13.9.	<i>Darstellung von Poly(dimethylsiloxan)-b-Poly(acrylsäure) durch Pyrolyse von Poly(dimethylsiloxan)-b-poly(t-butylacrylat)</i> .....	203
VIII.13.10.	<i>Synthese von Poly(dimethylsiloxan)-b-poly[(2-hydroxyethyl)methacrylat] durch Hydrolyse von Poly(dimethylsiloxan)-b-poly[(2-(trimethylsiloxy)ethyl)methacrylat]</i> .....	204
VIII.13.11.	<i>Synthese von Poly[(2-hydroxyethyl)methacrylat]-b-polystyrol durch Hydrolyse von Poly[(2-(trimethylsiloxy)ethyl)methacrylat]-b-polystyrol</i> .....	205
IX.	LITERATURVERZEICHNIS .....	20707

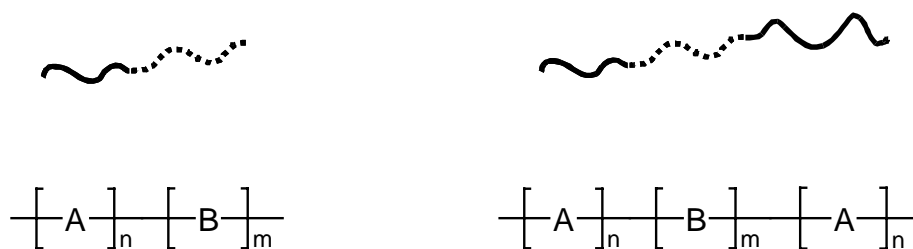


## I. Einleitung

Der Titel „Neue Methoden zur Darstellung von Blockcopolymeren unter Beteiligung radikalischer Polymerisationsmechanismen“ kündigt den synthetischen Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit an. Vor der Suche nach neuen Synthesewegen für Blockcopolymeren steht jedoch die Frage nach dem Nutzungspotential dieser Substanzen. Aus diesem Grunde soll hier zu Anfang eine Definition des Begriffes „Blockcopolymer“, gefolgt von einer kurzen Erläuterung der wichtigsten physikalischen Besonderheiten dieser Strukturklasse und der damit verbundenen Anwendungsmöglichkeiten stehen, für die wichtige Beispiele genannt werden. Schließlich wird der Kernpunkt dieser Arbeit, die Synthese von Blockcopolymeren, in ausführlicherer Form diskutiert und herausgestellt, warum sich die radikalische Polymerisation inzwischen zu einem gut geeigneten Werkzeug auf dem Weg zu Blockcopolymeren entwickelt hat.

### I.1. Blockcopolymeren

Blockcopolymeren zeichnen sich in ihrer chemischen Struktur dadurch aus, daß mindestens zwei verschiedene Monomerbausteine sequentiell miteinander verknüpft sind. Das einfachste Sequenzmuster entspricht einem AB-Diblockcopolymeren, in dem ein Kettenende des A-Blockes kovalent mit einem Kettenende des B-Blockes verbunden ist (vgl. Abbildung 1). Die Anbindung weiterer Blöcke führt über ein ABA-Triblockcopolymer zu  $(A)_n(B)_m$ -Multiblock- oder Segmentcopolymeren<sup>1</sup>. Des weiteren sind kompliziertere Architekturen wie sternförmige Blockcopolymeren und die Beteiligung weiterer Monomerbausteine C möglich.



**Abbildung 1:** Lineares AB-Diblockcopolymer und lineares ABA-Triblockcopolymer.

## **I.2. Selbstorganisation von Blockcopolymeren und daraus resultierende Anwendungspotentiale**

Als Folge ihrer chemischen Struktur besitzen Blockcopolymerer sowohl im festen Zustand als auch in Lösung ein besonderes Phasenverhalten. Des Weiteren haben sie grenzflächenaktive Eigenschaften und sind deshalb in der Lage, auch das Phasenverhalten gegebener Systeme grundlegend zu beeinflussen.

Dies sei an folgender Betrachtung verdeutlicht: Bei Mischungen (Blends) zweier Homopolymere  $A_n$  und  $B_n$  wird in den meisten Fällen eine Makrophasenseparation beobachtet<sup>2</sup>. Dabei handelt es sich um eine Entmischung der verschiedenen Bestandteile zu Domänen mit Größen im Bereich 0.1-10  $\mu\text{m}$ . Die Ursache für die Phasenseparation ist eine positive freie Mischungsenthalpie  $\Delta G_m$  des Systems. Auch bei einem Diblockcopolymer  $(A_n)-(B_n)$ , das aus den gleichen Monomerbausteinen A und B aufgebaut ist wie die beiden Homopolymere zuvor, versuchen sich die Einzelkomponenten, den Gesetzen der Thermodynamik folgend, zu entmischen. Durch die chemische Verknüpfung der Blöcke  $A_n$  und  $B_n$  kann die Entmischung aber nur auf der Längenskala des Gyrationradius der Kette (typischerweise 1-100 nm) erfolgen, man spricht dabei von Mikrophasenseparation<sup>3</sup>. Das Auftreten der Mikrophasenseparation ist hauptsächlich von drei Faktoren abhängig: Die Unterschiedlichkeit der Löslichkeitsparameter<sup>4</sup>, das Verhältnis der Längen sowie die Kristallisationsfähigkeit der verschiedenen Blöcke.

Das Hinzufügen eines Blockcopolymerer  $(A_n)-(B_n)$  zur Mischung der Homopolymere  $A_n$  und  $B_n$  führt zur Konkurrenz zwischen Mikro- und Makrophasenseparation und kann dazu ausgenutzt werden, letztere zu unterdrücken<sup>5</sup>. Dies nennt man „verträglich machen“ oder „Kompatibilisieren“ des Blends, wobei der physikalische Hintergrund die Herabsetzung der Oberflächenenergie zwischen den Phasen ist<sup>6</sup>. Das Blockcopolymer segregiert an die Phasengrenzen der Domänen und sorgt für eine stärkere Phasenankopplung aneinander. So resultiert neben der höheren Homogenität des Blends auch die oft als physikalische Vernetzung bezeichnete mechanische Verstärkung des Materials.

Deshalb finden Blockcopolymerer breite Anwendung zur Kompatibilisierung und Schlagzähmodifizierung von Blends. In diesem Zusammenhang sind die kommerziell wichtigen Di- und Triblockcopolymerer aus Polystyrol und Poly(butadien) oder Poly(isopren) zu nennen, welche unter Handelsnamen wie Kraton (Shell), Solpren (Phillips) oder Buna BL (Bayer) auf dem Markt sind<sup>7</sup>. Diese thermoplastischen Elastomere werden jedoch nicht nur

als Phasenvermittler in Blends eingesetzt, sondern oftmals auch in reiner Form. Sie sind in Formstabilität und Elastizität den chemisch vernetzten Elastomeren vergleichbar, lassen sich jedoch wesentlich einfacher verarbeiten.

Nicht nur in fester Phase, sondern auch in Lösung zeigen Blockcopolymerer Selbstorganisation. Aufgrund der chemischen Unterschiedlichkeit der in einem Blockcopolymer vereinten Segmente weichen auch deren Löslichkeiten voneinander ab. Beim Lösen eines Blockcopolymerer ( $A_n$ )-( $B_n$ ) in einem selektiven Lösungsmittel, welches den einen Block gut, den anderen Block aber schlecht solvatisiert, nimmt Letzterer eine kollabierte Form an. Oberhalb einer Schwellenkonzentration, der sogenannten kritischen Mizellkonzentration (engl. critical micelle concentration, cmc), aggregieren die Blockcopolymerer dann, meist zu sphärischen Gebilden, den Mizellen<sup>8</sup>. Der schlecht lösliche Block bildet dabei den Kern und das gut lösliche Segment die Schale der Mizelle.

Diese amphiphilen Eigenschaften von Blockcopolymeren in Lösung stehen in Analogie zu den niedermolekularen Tensiden und bilden die Grundlage für viele Anwendungen. In einer Flüssigkeit ansonsten unlösliche Substanzen werden durch den Zusatz von Blockcopolymeren in Lösung gehalten, indem sie sich in die Mizellkerne einlagern. Auf diese Weise dienen Blockcopolymerer dazu, inkompatible flüssige Phasen miteinander mischbar zu machen oder kolloidale Partikel in Dispersion gegen Verklumpung (Koagulation) zu stabilisieren<sup>2</sup>. Die wirtschaftlich bedeutsamsten polymeren Stabilisatoren sind Blockcopolymerer aus Poly(ethylenoxid) (PEO) und Poly(propylenoxid) (PPO), welche unter dem Namen Pluronic (BASF) vertrieben werden<sup>7</sup>. Sie arbeiten in wässrigen Systemen, wobei der hydrophile PEO-Block die Wasserlöslichkeit bewirkt und der hydrophobe PPO-Block für die Aggregation maßgeblich ist. Durch die einfache Variation der Blocklängen(verhältnisse) lassen sich die oberflächenaktiven Eigenschaften der PEO / PPO-Blockcopolymerer an die jeweilige Anwendung anpassen, was in Kombination mit ihrer pharmakologischen Unbedenklichkeit zu weitgefächerten Einsatzgebieten führt. Sie reichen von der Landwirtschaft und der Pharmazie (Solubilisierung und Langzeitfreisetzung von Wirkstoffen)<sup>9,10</sup> über die Abwasserreinigung (Flockulantien)<sup>11</sup> bis hin zur Verwendung als Stabilisatoren in der Emulsionspolymerisation<sup>12</sup>.

Es gibt noch viele andere Gebrauchsfelder für Blockcopolymerer mannigfaltiger Zusammensetzungen, beispielsweise die Nutzung als Bindemittel für Lamine, als Membranmaterialien sowie zur Oberflächenbeschichtung und -modifikation, speziell von Füllstoffen

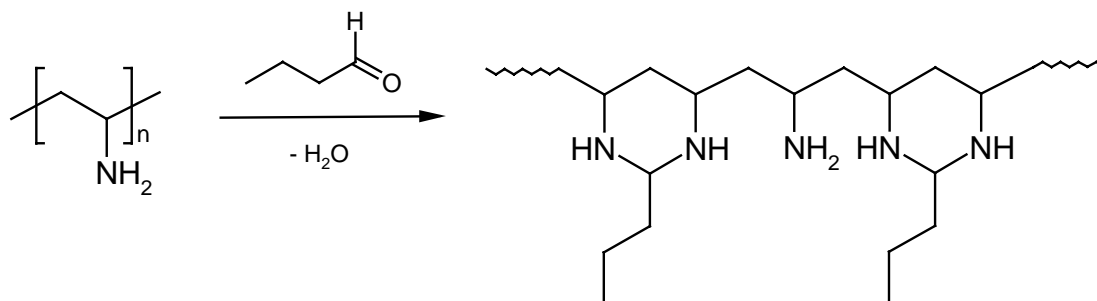
und Fasern<sup>7</sup>. Aufgrund ihrer weit gefächerten Anwendungsmöglichkeiten ist die Suche nach einfachen Syntheseverfahren für schon bekannte Blockcopolymere oder die Herstellung neuer Kombinationen von Blöcken von hohem Interesse.

### I.3. Synthesepinzipien für Blockcopolymere

Die Darstellung von Blockcopolymeren kann grundsätzlich auf vier Wegen erfolgen:

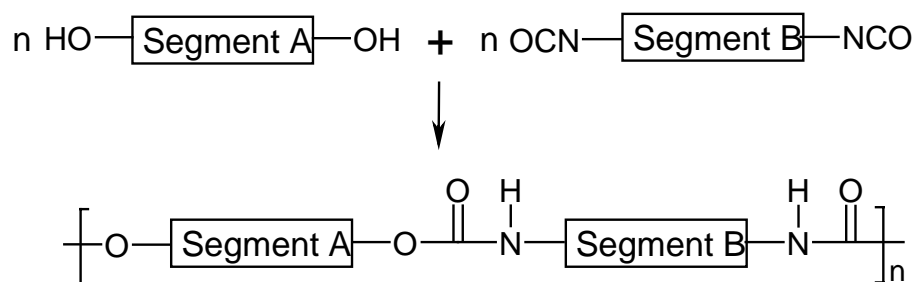
1. Polymeranaloge Umsetzungen,
2. Verknüpfung  $\omega$ -funktioneller Polymersegmente,
3. Sequentielle Polymerisation der Monomere,
4. Aufbau des zweiten Blocks unter Wechsel des Polymerisationsmechanismus.

Die zuerst aufgezählte Methode stellt insofern einen Sonderfall dar, als kein Blockcopolymer aufgebaut wird. Vielmehr wird zumindest eine Sequenz eines gegebenen Blockcopolymeres chemisch modifiziert, so daß eine neue Kombination von Blöcken resultiert. Oftmals verlaufen diese sogenannten polymeranalogen Umsetzungen nur unter drastischen Bedingungen bzw. mit einem hohen Überschuß des Agens und zumeist unvollständig ab. Erfolgt eine polymeranaloge Reaktion entsprechend dem Beispiel in Abbildung 2 unter statistischer, irreversibler Ringbildung am Kettenrückgrat, so ist eine vollständige Umsetzung des Ausgangsblockes unmöglich<sup>13</sup>, da zwischen den gebildeten Ringen immer einzelne funktionelle Gruppen des Ausgangsstoffes verbleiben.



**Abbildung 2:** Umsetzung von Poly(vinylamin) mit Butyraldehyd als Beispiel für eine polymeranaloge Cyclisierung.

Die Kupplung verschiedener, in aufeinander abgestimmter Weise  $\omega$ - oder  $\alpha$ ,  $\omega$ -funktionalisierter Polymere führt zu Di-, Tri- oder Multiblockcopolymeren<sup>14</sup>. Der Kupplungsschritt beinhaltet meist Kondensationsreaktionen. Die Limitierung besteht darin, daß mit zunehmender Blocklänge der Ausgangskomponenten die Konzentration der reaktiven Endgruppen sinkt und die Reaktionszeiten deshalb unannehmbar lang werden. Für die Darstellung von Multisegmentcopolymeren aus kurzen  $\alpha$ ,  $\omega$ -bisfunktionellen Ausgangsblöcken (Telechelen) kommt diese Methode jedoch in großem Umfang zur Anwendung. Als Beispiel seien hier die vielfältigen Kondensationsmöglichkeiten von Diisocyanaten genannt. Deren bedeutendste Reaktion ist die in Abbildung 3 gezeigte Umsetzung mit Diolen (und Polyolen), welche die Grundlage für die Polyurethanprodukte bildet<sup>15</sup>. Auch in der Siliconchemie spielt die Synthese von Multisegmentcopolymeren über Stufenreaktionen wie die Polykondensation eine bedeutende Rolle<sup>16</sup>, worauf in Abschnitt V.3 näher eingegangen wird.



**Abbildung 3:** Beispiel für den Aufbau von Multisegmentcopolymeren mittels Stufenreaktionen.

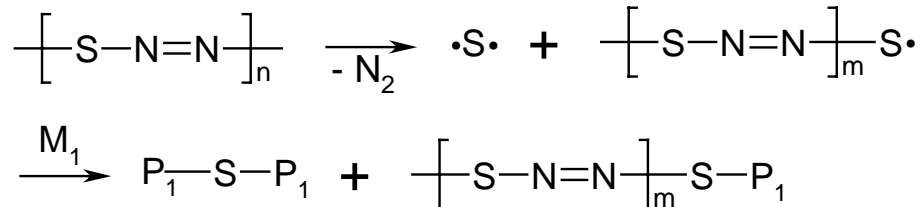
Für den Aufbau von Blockcopolymeren mit hohen Molekulargewichten und definierter Anzahl der einzelnen Blöcke sind jedoch Kettenwachstumsreaktionen am geeignetsten. Dem wird mit den beiden letzten Punkten in obiger Aufzählung Rechnung getragen. So haben die Methoden zur sequentiellen Addition der Monomere seit der Entwicklung der „lebenden“ anionischen Polymerisation durch Szwarc<sup>17</sup> breite Anwendung zur Synthese von Blockcopolymeren gefunden. Der Begriff „lebend“ steht für die Abwesenheit von Kettenabbruchreaktionen und Übertragungsreaktionen während der Polymerisation. Bei Erfüllung dieser Kriterien und einer im Vergleich zur Wachstumsreaktion schnellen Initiierung beginnen alle Ketten nahezu gleichzeitig zu wachsen und lagern das Monomer bis zu seinem vollständigen Verbrauch mit der gleichen Wahrscheinlichkeit an; sofern der Anlagerungsschritt über eine

einheitliche aktive Spezies verläuft. Das Resultat sind Polymerketten mit enger Molekulargewichtsverteilung und dem erhaltenen aktiven Zentrum am Ende. Die anschließende Addition eines zweiten Monomers führt zum Anwachsen des zweiten Blockes. So können durch abschließende Terminierung der Kette mit einem Abbruchreagenz wohldefinierte Blockcopolymere hergestellt werden. Auf den Mechanismus der „lebenden“ anionischen Polymerisation wird in Abschnitt II.2.1 näher eingegangen. Nach der anionischen Polymerisation wurde auch für viele andere Mechanismen die Möglichkeit der sequentiellen Monomerzugabe zur Synthese von Blockcopolymeren gezeigt. Hier sind zunächst die kationische Polymerisation<sup>18,19</sup>, die Gruppen-Transfer-Polymerisation (GTP)<sup>20,21</sup> und die ringöffnende (Methathese-)Polymerisation (RO(M)P)<sup>22</sup> als Beispiele zu nennen. Obwohl all diese Methoden die Synthese von Blockcopolymeren guter molekularer Einheitlichkeit ermöglichen, stellen die Erfordernisse nach hochreinen Lösungsmitteln und Monomeren, absolutem Feuchtigkeitsausschluß und die Wahl geeigneter, reaktiver Initiatoren stark limitierende Faktoren dar. Zudem besitzt jeder der genannten Mechanismen den Nachteil, nur auf eine relativ kleine Anzahl von Monomeren anwendbar zu sein. Diese Einschränkung erscheint noch gravierender im Hinblick auf die Darstellung von Blockcopolymeren, da nicht jede beliebige Kombination von Blöcken möglich ist.

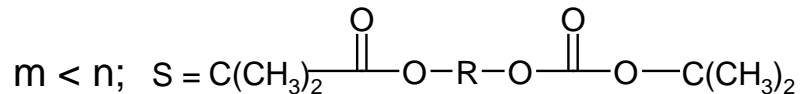
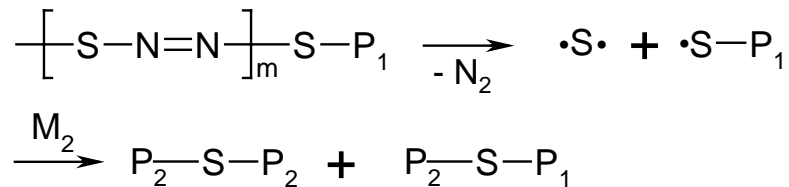
Im Gegensatz dazu steht die radikalische Polymerisation, welche aufgrund ihrer Eignung für eine Vielzahl von Monomeren und ihrer relativen Unempfindlichkeit gegenüber den Reaktionsbedingungen das technisch bedeutendste Verfahren zur Darstellung synthetischer Polymere ist<sup>23</sup>. Diesen Vorzügen standen jedoch lange Zeit eine entscheidende Rolle von irreversiblen Abbruchreaktionen (vgl. Abschnitt II.1.3) und die daraus resultierende schlechte Kontrolle der Molekulargewichte als Nachteile gegenüber. Ferner war auch die Darstellung von Blockcopolymeren durch sequentielle Addition der Monomere mittels radikalischer Polymerisation nur schwer realisierbar. Es existieren zwar verschiedene Versuche<sup>24-27</sup> dazu, die allerdings zu wenig definierten Strukturen führen. Der älteste Versuch ist die Synthese von Polyinitiatoren mit z. B. Azofunktionen und deren Zersetzung, zunächst partiell in Gegenwart eines Monomers und anschließend vollständig bei Anwesenheit eines zweiten Monomers nach Smets<sup>24,25</sup>. In beiden Zersetzungsschritten der Azofunktionen können sich sowohl Mono- als auch  $\alpha,\omega$ -Diradikale bilden (vgl. Abbildung 4), was in Verbindung mit den zwei möglichen Arten des Kettenabbruches, Kombination und Disproportionierung, letztlich

zu Gemischen von Blockcopolymeren mit breiten Molekulargewichtsverteilungen (auch der einzelnen Blöcke) führt.

Erster Zersetzungsschritt mit Monomer M<sub>1</sub>:



Zweiter Zersetzungsschritt mit Monomer M<sub>2</sub>:



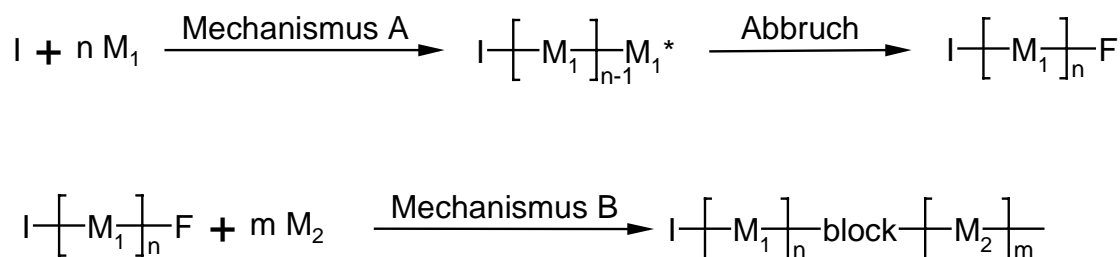
**Abbildung 4:** *Synthese von Blockcopolymeren durch schrittweise Zersetzung von Polyazo-initiatoren. Der Abbruch durch Kombination ist der Vereinfachung wegen nicht berücksichtigt.*

Eine Variante der Smets-Methode ist die Verwendung von Startern, die Initiatorgruppen verschiedener Labilität enthalten, von denen die eine im ersten und die andere im zweiten Polymerisationsschritt unter anderen Bedingungen aktiviert wird<sup>26</sup>. In anderen Versuchen wird das erste Monomer in einem schlechten Lösungsmittel für den entstehenden ersten Block polymerisiert, wobei die Okklusion der Ketten zum Erhalt der aktiven Zentren führt. So können durch die Zugabe eines zweiten Monomers Blockcopolymere synthetisiert werden<sup>27</sup>. Der Schwachpunkt all dieser Methoden liegt jedoch nicht nur in den schlecht definierten Blockcopolymeren, sondern auch in der Bildung beträchtlicher Mengen an Homopolymeren.

Eine erhebliche Minderung dieser Problematik bieten verschiedene, seit etwa 1980 entwickelte Konzepte, welche die „lebende“ Charakteristik der ionischen Methoden in die

radikalische Polymerisation einbringen<sup>28</sup>. Sie sind mit dem Terminus „kontrollierte radikalische Polymerisation“ belegt und werden im weiteren Verlauf der Arbeit (vgl. Abschnitt II.3) noch eingehender erläutert. Bezüglich der Synthese von Blockcopolymeren durch sequentielle Addition der Monomere ist der wichtigste Fortschritt all dieser Ansätze die Möglichkeit der reversiblen Terminierung der aktiven Zentren. So tragen die erhaltenen (Homo-)Polymere die reversibel gebundenen Gruppen am Kettenende und sind quasi als Makroinitiatoren verwendbar. Ihre Aktivierung in Gegenwart eines zweiten Monomers unter Bildung von Blockcopolymeren mit gut definierten Blocklängen ist schon in vielen Fällen gelungen. Deshalb stellt die kontrollierte radikalische Polymerisation diesbezüglich inzwischen eine ernst zu nehmende Alternative zu den ionischen Mechanismen dar und ist Gegenstand aktueller Forschung<sup>28</sup>.

Trotz der wachsenden Anzahl an Blockcopolymeren, die mittlerweile über die kontrollierte radikalische Polymerisation zugänglich sind, ist die Methode der sequentiellen Monomeraddition immer noch dadurch limitiert, daß Monomere, die nur über verschiedene Mechanismen polymerisierbar sind, nicht in einem Blockcopolymer vereint werden können. Um diese Lücke zu schließen, dienen die zuerst von Richards<sup>29</sup> vorgeschlagenen Methoden zur Transformation des Wachstumsmechanismus, die in Abbildung 5 schematisch dargestellt sind. Sie beinhalten die Polymerisation eines Monomers 1 über den Mechanismus A unter



**Abbildung 5:** Transformation des Polymerisationsmechanismus nach Richards zur Darstellung von Blockcopolymeren.

Einführung einer funktionellen Endgruppe F, die in der Lage ist, die Polymerisation eines Monomers 2 über einen anderen Mechanismus B als zuvor zu initiieren. Die Einführung von F in den ersten Block A kann durch den Initiierungsschritt, durch Transferreaktionen oder bei der Abbruchreaktion erfolgen.

Das von Richards vorgegebene Konzept wurde inzwischen von vielen Arbeitsgruppen aufgenommen und hat zur Entwicklung von Transformationsschritten zwischen den verschiedensten Mechanismen und zur Synthese vieler neuer Blockcopolymere geführt, was in zahlreichen Veröffentlichungen zusammengefaßt ist<sup>30,31</sup>. Aufgrund ihrer Eignung für die Polymerisation der meisten Monomere spielt die radikalische Polymerisation auch bei der Transformation zwischen verschiedenen Mechanismen eine Schlüsselrolle. Durch die Möglichkeit, mit den Methoden zur kontrollierten radikalischen Polymerisation den betreffenden Block maßzuschneidern, gewinnt die Beteiligung eines radikalischen Polymerisationsschrittes noch weiter an Attraktivität.

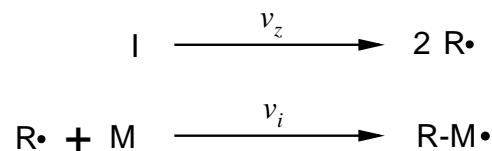
Im Vordergrund dieses Abschnittes stand die Einführung der zunächst in vier Punkten genannten und anschließend erläuterten Grundprinzipien zur Synthese von Blockcopolymeren. Deshalb wurde an dieser Stelle die Eignung verschiedener Polymerisationsreaktionen dazu nur kurz skizziert, ohne genau auf einzelne Reaktionsmechanismen einzugehen. Da die Einbeziehung der radikalischen Polymerisation in den Aufbau von Blockcopolymeren jedoch im Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit steht, soll ihr Mechanismus im kommenden Abschnitt ausführliche Erwähnung finden. Als Gegenstück dazu wird die „lebende“ anionische Polymerisation besprochen und die Auswirkung der beiden verschiedenen Mechanismen auf die Entwicklung der Molekulargewichte, deren Verteilungen sowie auf die Zugänglichkeit von Blockcopolymeren diskutiert. Daran anschließend wird das allgemeine Konzept zur kontrollierten radikalischen Polymerisation beschrieben. Des weiteren werden die verschiedenen Ansätze erläutert, mit denen man sich auf diese Weise den Charakteristiken einer „lebenden“ Polymerisation anzunähern versucht, um auch die radikalische Polymerisation als effektives Mittel zur Synthese von Blockcopolymeren nutzen zu können.

## II. Grundlagen der verwendeten Polymerisationsreaktionen

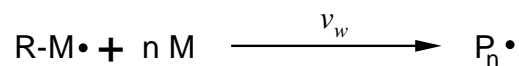
### II.1. Radikalische Polymerisation

Bei dem Mechanismus der radikalischen Polymerisation handelt es sich um eine Kettenreaktion, die in drei Schritte unterteilt werden kann, wie in Abbildung 6 gezeigt ist<sup>32</sup>.

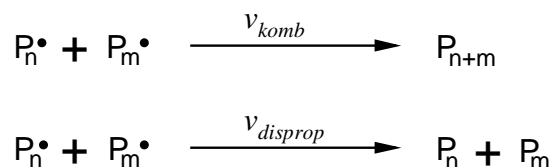
#### 1. Initiatorzerfall und Initiierung der Kette:



#### 2. Kettenwachstum:



#### 3. Abbruch der Kettenreaktion:



**Abbildung 6:** Elementarreaktionen in der radikalischen Polymerisation.

#### II.1.1. Initiierung

Der erste Schritt ist der Start der Ketten. Er setzt sich zusammen aus dem Zerfall des Initiators **I** unter Bildung der Primärradikale **R•** und deren Anlagerung an die Vinylgruppe des Monomers **M**. Der Initiatorzerfall erfolgt meist durch die monomolekulare, homolytische Spaltung einer labilen Bindung. Als Initiatoren dienen üblicherweise Azoverbindungen oder (Hydro-)peroxide, welche je nach erforderlichen Reaktionsverhältnissen thermisch, durch Strahlung oder, im Fall der Sauerstoffverbindungen, durch Redoxinitiierung zersetzt werden können<sup>33</sup>. Da die Monomeranlagerung viel schneller erfolgt als der Initiatorzerfall, bestimmt letzterer die Geschwindigkeit  $v_i$  der Initiierung:

**Gleichung I**

$$v_i = -\frac{d[I]}{dt} = \frac{d[R-M\cdot]}{dt} = 2fk_z[I]$$

$k_z = \text{Zerfallskonstante des Initiators}$   
 $f = \text{„efficiency“}$

Mit dem Faktor  $f$  (engl. „efficiency“) werden Nebenreaktionen der Primärradikale  $\mathbf{R}\cdot$ , hauptsächlich deren unmittelbare Rekombination, einkalkuliert. Wegen der Nebenreaktionen initiiert nicht jedes Primärradikal eine Kette, so daß  $f < 1$  gilt. Der Initiatorzerfall erster Ordnung bewirkt eine kontinuierliche Produktion neuer wachsender Zentren über den gesamten Verlauf einer Polymerisation hinweg. Dies ist ein wesentlicher Punkt in der Kinetik der freien radikalischen Polymerisation, da er die Produktmerkmale der entstehenden Polymere entscheidend beeinflußt.

*II.1.2. Kettenwachstum*

Das Kettenwachstum beinhaltet die sukzessive Anlagerung von Monomermolekülen an das im Initiierungsschritt gebildete Radikal. Dabei entsteht jeweils eine neue kovalente Bindung, und das „aktive“, radikalische Zentrum verschiebt sich an das Kettenende. Die Wachstumsgeschwindigkeit  $v_w$  ist gegeben durch die Anzahl der Monomeradditionen pro Zeiteinheit und deshalb abhängig von den Konzentrationen des Monomers  $[M]$  und der Polymerradikale  $[R-M_{(n)}\cdot]$  bzw.  $[P_n\cdot]$ . Sie kann näherungsweise als unabhängig von der Kettenlänge angesehen werden. Damit gilt:

**Gleichung II**

$$v_w = -\frac{d[M]}{dt} = k_w[P_n\cdot][M]$$

$k_w = \text{Wachstumskonstante}$

*II.1.3. Abbruchreaktionen*

Kettenabbruchreaktionen führen zur Desaktivierung der aktiven Zentren und erfolgen vorwiegend auf zwei verschiedene Weisen: Erstens durch die Beendigung des Kettenwachstums aufgrund der Kupplung zweier Radikale unter Ausbildung einer kovalenten Bindung und zweitens durch Disproportionierung. Hierbei wird ein Wasserstoffatom in  $\beta$ -Position zum

aktiven Zentrum eines Makroradikals auf ein anderes übertragen. So entsteht ein Polymer mit Olefineinheit in  $\omega$ -Stellung, während das andere ein gesättigtes Kettenende trägt.

Handelt es sich bei dem verwendeten Monomer nicht gerade um eines ohne Wasserstoffatome in  $\beta$ -Position, so finden in der Regel beide möglichen Abbruchreaktionen statt. Die Gesamtgeschwindigkeit  $v_{abbr}$  für den Kettenabbruch setzt sich additiv zusammen aus den Beiträgen von Kombination,  $v_{komb}$ , und Disproportionierung,  $v_{disprop}$ . Für beide Arten von Abbruchreaktion gilt ein Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung bezüglich der Konzentration an Makroradikalen  $[P_n\cdot]$ , wobei  $v_{abbr}$  gegeben ist durch:

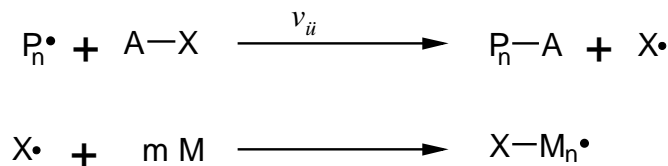
**Gleichung III**

$$v_{abbr} = -\frac{d[P_n\cdot]}{dt} = v_{komb} + v_{disprop}$$

$$= (k_{komb} + k_{disprop})[P_n\cdot]^2 = k_{abbr}[P_n\cdot]^2$$

$k_{abbr}$  = Abbruchkonstante  
 $k_{komb}$  = Rekombinationskonstante  
 $k_{disprop}$  = Disproportionierungskonstante

Zusätzliche Möglichkeiten des Kettenabbruchs sind durch die in Abbildung 7 schematisch dargestellten Übertragungsreaktionen gegeben. Diese bezeichnen die Übertragung eines Atoms oder einer Atomgruppe  $A\cdot$  von einer beliebigen Spezies  $A-X$  in der Reaktionsmischung (Lösungsmittel, Monomer, Initiator oder zugesetzter Regler) auf ein Makroradikal, dessen Wachstum damit beendet wird. Das verbleibende Fragment  $X\cdot$  ist jedoch in der Lage, eine neue Kette zu initiieren. So wird beim Kettenabbruch durch eine Übertragungsreaktion im Unterschied zu den zuvor besprochenen Abbruchreaktionen die kinetische Kette nicht beendet, da die Konzentration der Radikale erhalten bleibt.



**Abbildung 7:** Übertragungsreaktionen in der radikalischen Polymerisation.

Neben der kontinuierlichen Erzeugung neuer aktiver Zentren im Initiierungsschritt bestimmt das statistisch erfolgende Auftreten der Abbruchreaktionen während der gesamten Polymerisation die Molekulargewichtscharakteristika der entstehenden Polymere in entscheidender Weise. Des weiteren ist dies die Ursache für die mangelhafte Eignung der radikalischen Polymerisation zur Synthese von Blockcopolymeren.

#### II.1.4. Das Bodenstein'sche Stationaritätsprinzip

Bei konstanter Polymerisationsgeschwindigkeit  $v_w$  muß die Menge der pro Zeiteinheit entstehenden Radikale der Anzahl der vernichteten Radikale entsprechen. In diesem Fall gilt das Bodenstein'sche Stationaritätsprinzip:

#### Gleichung IV

$$v_i = v_{abbr} = 2fk_z[I] = k_{abbr}[P_n \cdot]^2$$

Damit ergibt sich für die stationäre Radikalkonzentration  $[P_n \cdot]$

#### Gleichung V

$$[P_n \cdot] = \left( \frac{2fk_z}{k_{abbr}} [I] \right)^{0.5}$$

Bei Vernachlässigung von Übertragungsreaktionen läßt sich durch Einsetzen in Gleichung II die Polymerisationsgeschwindigkeit annähern durch

#### Gleichung VI

$$v_w = -\frac{d[M]}{dt} = k_w \left( \frac{2fk_z}{k_{abbr}} \right)^{0.5} [I]^{0.5} [M]$$

#### II.1.5. Polymerisationsgrad und Molekulargewichtsverteilungen

Bei stationärer Radikalkonzentration und Nichtberücksichtigung von Übertragungsreaktionen ist der Polymerisationsgrad  $P_n$  durch das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten von Kettenwachstum und Abbruch gegeben:

**Gleichung VII**

$$P_n = \frac{v_w}{v_{abbr}} = \frac{k_w [M][P_n \cdot]}{k_{abbr} [P_n \cdot]^2}$$

Durch Einsetzen von Gleichung V ergibt sich folgende Abhängigkeit des Polymerisationsgrades von den eingesetzten Konzentrationen der Reaktanden:

**Gleichung VIII**

$$P_n \propto \frac{[M]}{[I]^{0.5}}$$

Unter den statistischen Gegebenheiten der freien radikalischen Polymerisation, d. h. wahllos erfolgende Monomeranlagerung und Abbruchreaktion, besitzen die Kettenlängen der entstehenden Makromoleküle eine Verteilung. Bei Annahme des Bodenstein'schen Stationaritätsprinzips ist die Verteilungsfunktion für die Häufigkeit  $H(P)$  des einzelnen Polymerisationsgrades nach Schulz gegeben durch<sup>34</sup>:

**Gleichung IX**

$$H(P) = \frac{(\ln \alpha)^{k+1}}{k!} P^k \alpha^P = m_P$$

Dabei ist  $m_P$  der Gewichtsanteil der Ketten mit dem Polymerisationsgrad  $P$ . Der Kopplungsgrad  $k$  gibt an, wieviele unabhängig gewachsene Ketten zu einer toten Kette gekuppelt werden. Damit ist  $k = 1$  bei Abbruch durch Disproportionierung und  $k = 2$  bei der Kombination zweier Ketten. Für den Faktor  $\alpha$  gilt:

**Gleichung X**

$$\alpha = 1 - \frac{v_w}{v_{abbr}} = 1 - \frac{1}{\sigma}$$

$\sigma$  = kinetische Kettenlänge

Anstelle der Angabe einer Häufigkeitsverteilung erfolgt die Beschreibung des Molekulargewichtes eines Polymers über Mittelwerte. Die gebräuchlichsten davon sind das zahlengemittelte Molekulargewicht  $M_n$

**Gleichung XI**

$$M_n = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i}$$

sowie das über die Massen gemittelte Molekulargewicht  $M_w$ :

**Gleichung XII**

$$M_w = \frac{\sum_i w_i M_i}{\sum_i w_i} = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i}$$

Der Quotient  $D = M_w / M_n$  wird als Polydispersität bezeichnet und ist eine Kenngröße für die Breite einer Molekulargewichtsverteilung. Für  $M_w = M_n$  liegt eine monodisperse Substanz vor und  $D$  nimmt mit Eins seinen kleinsten möglichen Wert an. Die Polydispersität wird durch die Statistik einer Polymerisationsreaktion bestimmt. Im Falle der freien radikalischen Polymerisation liegen die theoretischen Untergrenzen bei  $D = 1.5$  für den Kombinationsabbruch und bei  $D = 2$  für den Abbruch durch Disproportionierung. In der Praxis werden jedoch häufig höhere Polydispersitäten gefunden, da in der Polymerisation z. B. Übertragungsreaktionen eine signifikante Rolle spielen.

## II.2. Anionische Polymerisation

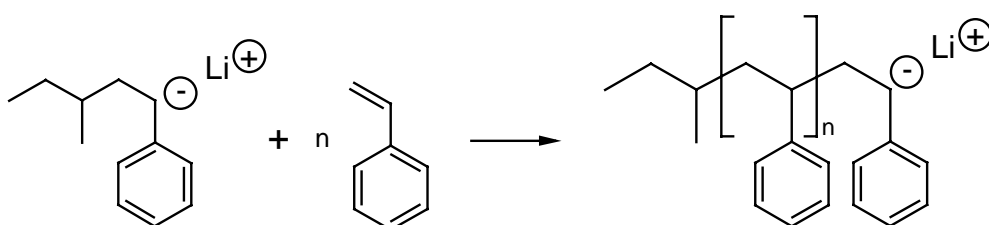
### II.2.1. Mechanismus der anionischen Polymerisation

Da in der vorliegenden Arbeit unter anderem Polystyrol durch anionische Polymerisation dargestellt wurde, wird ihr Mechanismus anhand dieses Beispiels in Abbildung 8 gezeigt. Er lässt sich in Initiierungs-, Wachstums- und Abbruchreaktion einteilen<sup>35</sup>. Das Kettenwachstum wird durch den nukleophilen Angriff eines negativ geladenen Initiators an das Monomer ausgelöst und erfolgt durch weitere sukzessive Anlagerung von Monomereinheiten unter jeweiliger Übernahme der negativen Ladung. Als Initiatoren werden meist metallorganische Verbindungen, wie z. B. 2-Butyllithium, verwendet. Nach Erreichen des gewünschten Umsatzes erfolgt der Kettenabbruch meist durch Zusatz von Protonendonatoren wie Methanol.

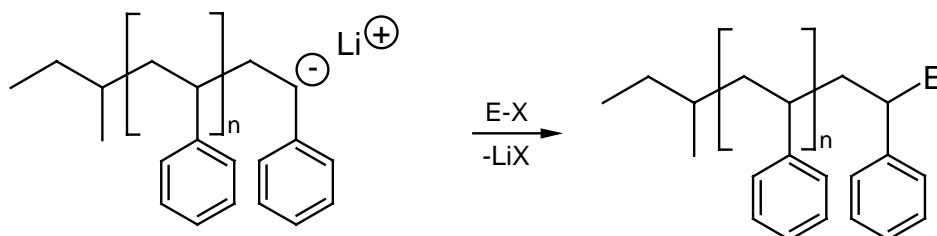
#### Initiierung:



#### Wachstum:



#### Abbruch:



**Abbildung 8:** Elementarreaktionen in der anionischen Polymerisation am Beispiel von Styrol mit 2-Butyllithium als Initiator und  $E-X$  mit der elektrophilen Gruppe  $E$  als Abbrecher.

Durch Verwendung elektrophiler Verbindungen können aber auch gezielt funktionelle Endgruppen in die Makromoleküle eingeführt werden<sup>36</sup>.

### II.2.2. Vergleich von anionischer und freier radikalischer Polymerisation

Während der anionischen Polymerisation stoßen die negativ geladenen Kettenenden einander ab und sind durch Gegenionen stabilisiert. Bimolekulare Abbruchreaktionen sind damit ausgeschlossen, weshalb die anionische Polymerisation im Unterschied zur freien radikalischen Polymerisation in vielen Fällen als ein „lebender“ Prozeß (vgl. Abschnitt I.3) geführt werden kann<sup>17</sup>. Hierfür sind Vinylmonomere mit der Möglichkeit zur Ladungsdelokalisation und ohne empfindliche elektrophile Gruppen wie Styrol und Isopren besonders geeignet, da bei ihnen Übertragungsreaktionen ebenfalls nicht stattfinden. Im Resultat nimmt der Polymerisationsgrad  $P_n$  bei einer „lebenden“ anionischen Polymerisation im Gegensatz zur freien radikalischen Polymerisation mit dem Umsatz des Monomers linear zu.  $P_n$  ist gegeben durch das Verhältnis der Initiatorkonzentration  $[I]$  zur Konzentrationsänderung des Monomers bei gegebenem Umsatz,  $[M]_0 - [M]$ :

#### Gleichung XIII

$$P_n = \frac{[M]_0 - [M]}{[I]}$$

Des weiteren müssen die aktiven Zentren bei der anionischen Polymerisation im Unterschied zur freien radikalischen Polymerisation nicht erst durch eine Zerfallsreaktion generiert werden, sondern sie liegen in den Initiatoren bereits vor, was die Voraussetzung für eine quasi gleichzeitige Initiierung aller Ketten ist. Der simultane Start des Kettenwachstums sowie die Übertragungs- und Abbruchfreiheit bei einer „lebenden“ Polymerisation sind die grundlegenden statistischen Unterschiede zur freien radikalischen Polymerisation und führen zu einer wesentlich engeren Verteilung der Molekulargewichte, der sogenannten Poisson-Verteilung. Die Polydispersität ist dann näherungsweise gegeben durch<sup>37</sup>

#### Gleichung XIV

$$\frac{M_w}{M_n} = 1 + \frac{1}{P_n}$$

In der Praxis werden oft Abweichungen von Gleichung XIII und Gleichung XIV gefunden. Mögliche Ursachen hierfür sind der unvollständige Ausschluß von Nebenreaktionen (z. B. Übertragungsreaktionen im Fall von (Meth-)Acrylsäurederivaten), apparative Unzulänglichkeiten (Verunreinigungen, zu langsame Vermischung von Initiator und Monomer) oder kinetischer Art. Letzteres beinhaltet z. B. eine im Vergleich zur Wachstumsreaktion langsame Initiierung oder verschiedene aktive Spezies, wie sie in Abhängigkeit von Temperatur, Lösungsmittelpolarität und Gegenion vorliegen können. Dabei spielen Gleichgewichte zwischen Kontaktionenpaar, Solvens getrenntem Ionenpaar freien Ionen und auch Assoziaten von Ionenpaaren eine wichtige Rolle. Im allgemeinen nimmt die Neigung zur Bildung von Assoziaten mit abnehmender Lösungsmittelpolarität zu, während die Reaktionsgeschwindigkeiten sinken. Detaillierte kinetische Untersuchungen der anionischen Polymerisation und der Ionenpaargleichgewichte sind von Szwarc beschrieben<sup>38</sup>.

Im Gegensatz zur radikalischen Polymerisation erweist sich die anionische Polymerisation wegen des „lebenden“ Charakters der Kettenenden als hervorragend geeignet zur gezielten Einführung von Endgruppen und zur Synthese definierter Strukturen, speziell von Blockcopolymeren. Ähnliche Möglichkeiten bieten die nachfolgend vorgestellten Konzepte zur kontrollierten radikalischen Polymerisation.

## **II.3. Kontrollierte radikalische Polymerisation**

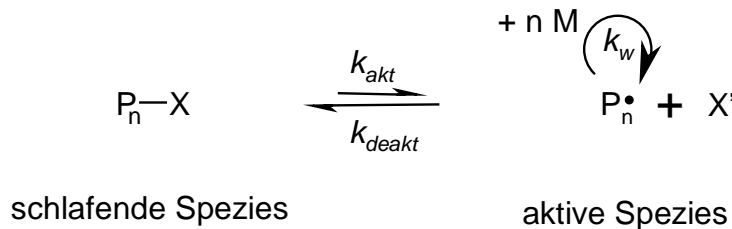
### *II.3.1. Das allgemeine Konzept zur Annäherung an eine „lebende“ Polymerisation*

Die einfache Durchführbarkeit und die Eignung zur Umsetzung vieler Monomere machen die radikalische Polymerisation industriell sehr attraktiv. Im Vergleich mit „lebenden“ ionischen Prozessen sind jedoch der langsame Initiatorzerfall und besonders die statistisch auftretenden, irreversiblen Abbruchreaktionen der Ketten von Nachteil. Beide zusammen führen zu breiten Molekulargewichtsverteilungen, und besonders die Abbruchreaktionen machen die Synthese definierter Strukturen, z. B. Blockcopolymeren, durch sequentielle Monomeraddition unmöglich.

Die bereits in der Einleitung (vgl. Abschnitt I.3) erwähnte kontrollierte radikalische Polymerisation stellt den Versuch dar, die vorteilhafte, technisch einfache Durchführbarkeit der radikalischen Polymerisation mit den kinetischen Charakteristiken (streng gültiges

Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung für den Monomerumsatz und lineare Zunahme des Molekulargewichtes mit dem Umsatz) eines „lebenden“ Prozesses zu verbinden. Alle Ansätze dazu beinhalten als gemeinsames Prinzip eine dem Kettenwachstum überlagerte, reversible Gleichgewichtsreaktion zwischen einer reversibel terminierten, der sogenannten schlafenden Spezies und der aktiven Spezies.

Wie in Abbildung 9 dargestellt, liegt dabei das reversible, die Polymerisation kontrollierende Gleichgewicht auf der polymerisationsinaktiven Seite, der schlafenden Spezies  $P_n-X$ . Auf diese Weise wird die Konzentration an aktiven Zentren  $P_n\bullet$  gegenüber einer freien radikalischen Polymerisation soweit verkleinert, daß die Möglichkeit des irreversiblen Kettenabbruches minimiert wird, das Kettenwachstum jedoch noch erfolgen kann. So können nach



**Abbildung 9:** Das Prinzip des kontrollierenden Gleichgewichtes in der radikalischen Polymerisation.

Abbruch der Polymerisation Produkte erhalten werden, welche hochgradig mit dem reversibel gebundenen Agens  $X'$  funktionalisiert sind. Sie sind deshalb als Makroinitiatoren zur Umsetzung eines zweiten Monomers unter Bildung von Blockcopolymeren verwendbar.

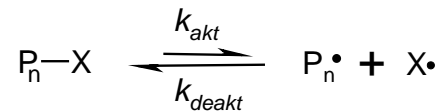
Für die Synthese von Produkten mit enger Molekulargewichtsverteilung muß ein Konzept zur kontrollierten radikalischen Polymerisation weitere Kriterien erfüllen. So müssen die Bildung und die Spaltung der reversiblen Bindung mit angemessener Geschwindigkeit erfolgen, damit für alle Ketten die gleiche Wachstumswahrscheinlichkeit gegeben ist. Aus dem gleichen Grund sollten zusätzlich alle potentiellen aktiven Zentren schon zu Beginn der Polymerisation vorhanden sein oder in einer kurzen Initiierungsperiode gebildet werden.

Es existieren mehrere Ansätze für die kontrollierte radikalische Polymerisation, welche völlig unterschiedliche Agentien  $X'$  zur reversiblen Terminierung der aktiven Zentren nutzen. Nachfolgend werden die wichtigsten Systeme diskutiert, welche sich nach drei kontrollierenden Prinzipien einteilen lassen<sup>39</sup>:

1. Kombination und Dissoziation
2. Degenerativer Transfer
3. Übergangsmetall-katalysierter Atomtransfer

### II.3.2. *Kombination und Dissoziation - Initer und persistente Radikale*

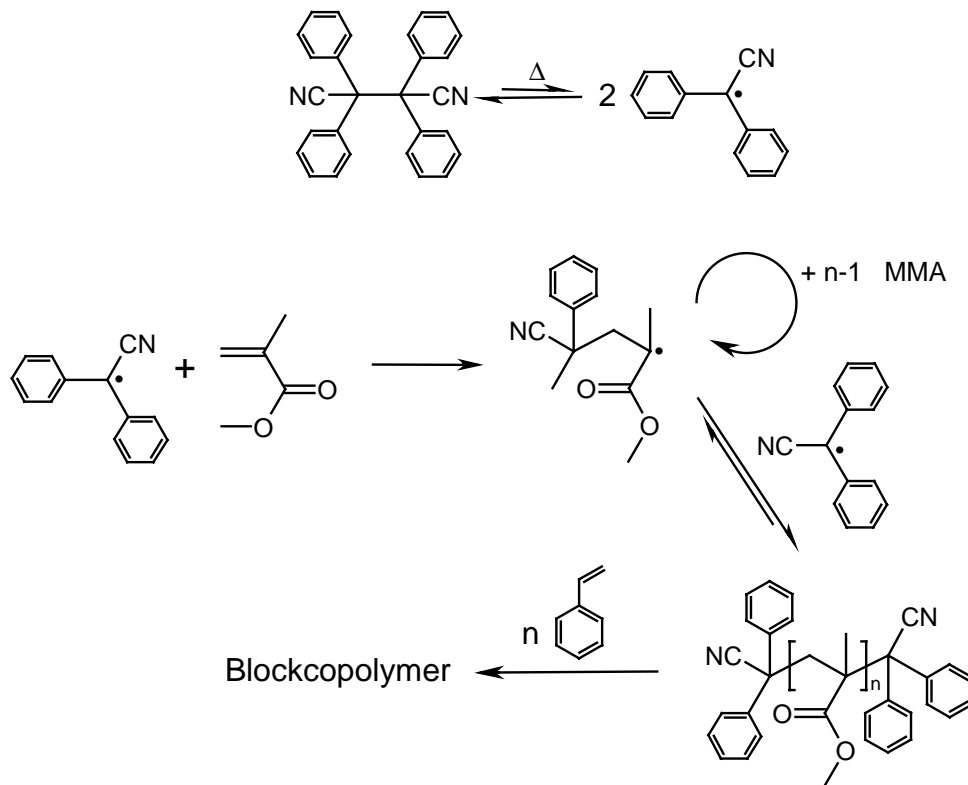
Dieser Gruppe werden Polymerisationen zugeordnet, bei denen die Kontrolle auf dem Dissoziations- und Kombinationsgleichgewicht zwischen den aktiven Zentren  $\mathbf{P}_n\bullet$  und Gegenradikalen  $\mathbf{X}\bullet$  beruht, wie in Abbildung 10 dargestellt ist. Der Prozess liegt einer der frühesten



**Abbildung 10:** *Reversible Aktivierung durch Homolyse und Kombination.*

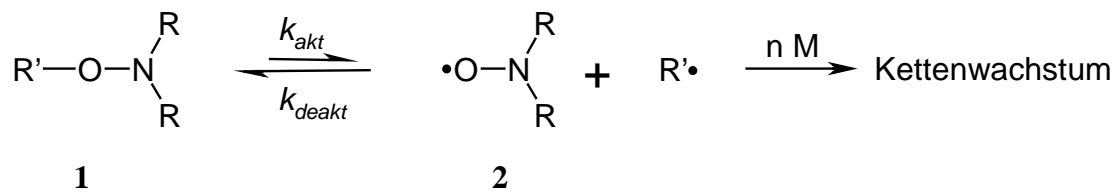
Arbeiten auf dem Gebiet der kontrollierten radikalischen Polymerisation zugrunde. Hierbei handelt es sich um die in der Gruppe von Braun bezüglich ihrer thermischen Initiierungs- und reversiblen Terminierungseigenschaften untersuchten, hochsubstituierten Ethanderivate (Initer). Diese führen gemäß Abbildung 11 zu Methacrylat-Oligomeren mit reaktiven Endgruppen und können zur Umsetzung von Styrol unter Bildung von Blockcopolymeren verwendet werden<sup>40,41</sup>.

Ähnliche Ansätze zur Polymerisationskontrolle verwenden sogenannte persistente oder stabile Radikale. Diese sind aufgrund sterischer und mesomerer Stabilisierung nicht zur Initiierung einer Polymerisation fähig. Im Gegenteil, man schrieb ihnen lange Zeit ausschließlich inhibierende Wirkung zu. Diese Überzeugung mußte jedoch in einigen Fällen revidiert werden, seit Rizzardo und Solomon 1986 die Synthese engverteilter Produkte durch Zusatz von stabilen Nitroxidradikalen **2** zur konventionell initiierten Polymerisation von Styrol publizierten<sup>42,43</sup>. Dies zeigte erstmals nicht die inhibierende, sondern die kontrollierende Wirkung eines persistenten Radikals. Später fand die Reinitiiierbarkeit der mit Nitroxidzusatz dargestellten Polystyrole weiteres Interesse, da sie als einfache Möglichkeit zur Synthese von Blockcopolymeren in Frage kam<sup>44</sup>. In Analogie zu den Initersystemen von Braun<sup>41</sup> ist anstelle der Mischung von Nitroxid **2** und Radikalketteninitiator der Einsatz von reversibel spaltbaren Alkoxyaminen **1** ebenfalls möglich<sup>39</sup> (vgl. Abbildung 12). Das freigesetzte Alkylradikal



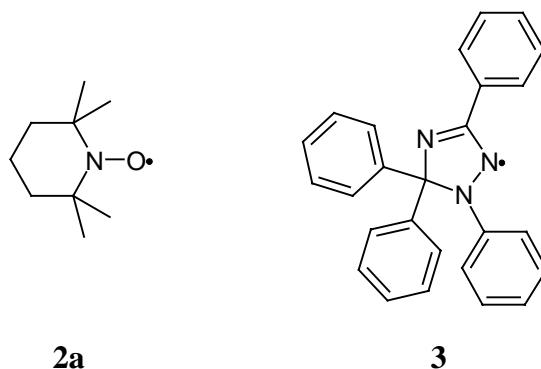
**Abbildung 11:** Hochsubstituierte Ethane als Initiator in der radikalischen Polymerisation.

fungiert als Initiator, das Nitroxid **2** als (reversibles) Terminierungsmittel. Im Hinblick auf die Polymerisationskontrolle verschiedener polarer Monomere, wie z. B. der Methacrylate, erwiesen sich die Nitroxide **2**, wie zum Beispiel 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl **2a** (TEMPO, vgl. Abbildung 13) als untauglich. Dies löste die Suche nach anderen stabilen Radikalen aus, die sich hierfür eignen.



**Abbildung 12:** Polymerisationskontrolle mit Nitroxiden bzw. Alkoxyaminen.

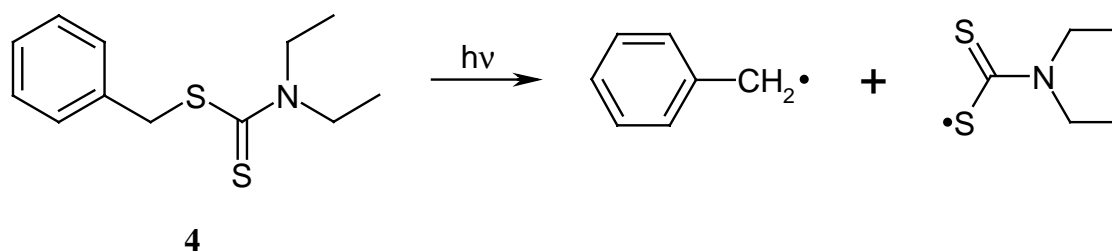
So gelang Steenbock, Klapper und Müllen mittels Triazolinyradikalen **3** (vgl. Abbildung 13) die kontrollierte radikalische Polymerisation von Methacrylaten<sup>45-47</sup>. Eine eingehende Diskussion der Wirkungsweise von stabilen Radikalen in der kontrollierten radikalischen Polymerisation und der Vergleich von Nitroxid- **2** und Triazolinyradikalen **3** findet in Abschnitt VI.2 statt.



**Abbildung 13:** TEMPO **2a** und Triazolinyl **3** als Beispiele für persistente Radikale.

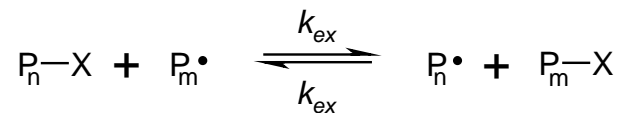
### II.3.3. Degenerativer Kettenransfer - Iniferter und Reversible-Additions-Fragmentierungs-Transfer (RAFT)-Polymerisation

Kurz nach Veröffentlichung der Arbeiten von Braun über die zuvor behandelten thermisch aktivierten Initer wurde von Otsu et al. über die kontrollierende Wirkung von S-Benzyl-N,N-diethyldithiocarbamat **4** in der durch UV-Strahlung induzierten Polymerisation von Methylmethacrylat und Styrol berichtet<sup>48</sup>. Hierbei spaltet das photolabile Dithiocarbamat **4** entsprechend Abbildung 14 in ein inittierendes Benzylradikal und ein Dithiocarbamoylradikal. Letzteres wirkt nur in unerheblichem Ausmaß initierend, aber es dient zur reversiblen



**Abbildung 14:** Strahlungsinduzierter Zerfall des Iniferters S-Benzyl-N,N-diethyldithiocarbamat **4**.

Terminierung der wachsenden Ketten. Diese erfolgt hier allerdings nicht durch die bloße Bindung und Lösung der Endgruppe, sondern durch degenerative Transferreaktionen (vgl. Abbildung 15), in denen die Dithiocarbamoylendgruppe ständig auf verschiedene aktive Spezies übertragen wird.

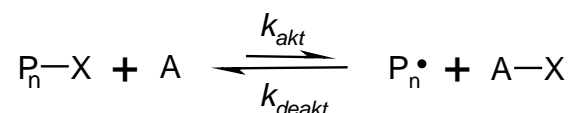


**Abbildung 15:** *Reversible Aktivierung durch degenerativen Kettenransfer.*

Für diese Art kontrollierende Agentien wurde von Otsu der Begriff Iniferter eingeführt, durch deren Einsatz reinitiiierbare Polymere und damit Blockcopolymere zugänglich sind. Ebenfalls auf dem Prinzip des degenerativen Kettentransfers beruht die von Rizzardo 1998 eingeführte „Reversible-Additions-Fragmentierungs-Polymerisation“ (RAFT)<sup>49</sup>. Diese stellt eine Weiterentwicklung der Iniferter von Otsu dar und nutzt Dithioester anstelle der Dithiocarbamate als kontrollierende Agentien.

#### II.3.4. Atom-Transfer-Radikal-Polymerisation (ATRP)

Diese 1995 von Matyjaszewski<sup>50,51</sup> und Sawamoto<sup>52,53</sup> unabhängig voneinander vorgestellte Methode bildet die dritte mechanistische Kategorie der kontrollierten radikalischen Polymerisation. Hier beruht das Aktivierungs-Desaktivierungs-Gleichgewicht auf der reversiblen Spaltung einer Kohlenstoff-Halogen Bindung (vgl. Abbildung 16). Analog den oben genannten Inifersystemen ist kein konventioneller Radikalketteninitiator notwendig. Der Unterschied besteht jedoch darin, daß die Aktivierung bei der ATRP nicht rein thermisch erfolgt.



**Abbildung 16:** *Reversible Übertragung eines Halogenatoms X auf einen Aktivator A (Übergangsmetallkomplex).*

Vielmehr ist hier der Zusatz katalytisch wirksamer Übergangsmetallkomplexe **A** notwendig, auf die das abgespaltete Halogenatom **X** reversibel übertragen wird (vgl. Abbildung 16). In Abschnitt V.3 wird der Mechanismus der ATRP eingehender beschrieben.

### III. Motivation und Zielsetzung

Blockcopolymeren besitzen aufgrund ihrer selbstorganisierenden und oberflächenaktiven Eigenschaften<sup>3,6</sup> vielfältige Anwendungsmöglichkeiten. Neben der Schlagzähmodifizierung<sup>7</sup> und der Kompatibilisierung<sup>5</sup> von Mischungen unverträglicher Polymere ist dabei der phasenvermittelnde Charakter von Blockcopolymeren in Lösung von großer Bedeutung. So verwendet man sie z. B. bei der Homogenisierung von (Reaktions-)Mischungen und der Stabilisierung wachsender Partikel in der Emulsions- oder Dispersionspolymerisation<sup>2,12</sup>. Für solche Einsatzgebiete eignen sich besonders Blockcopolymeren mit ausgeprägten amphiphilen Eigenschaften. Diese lassen sich durch die Kombination unpolarer und polarer Blöcke erreichen.

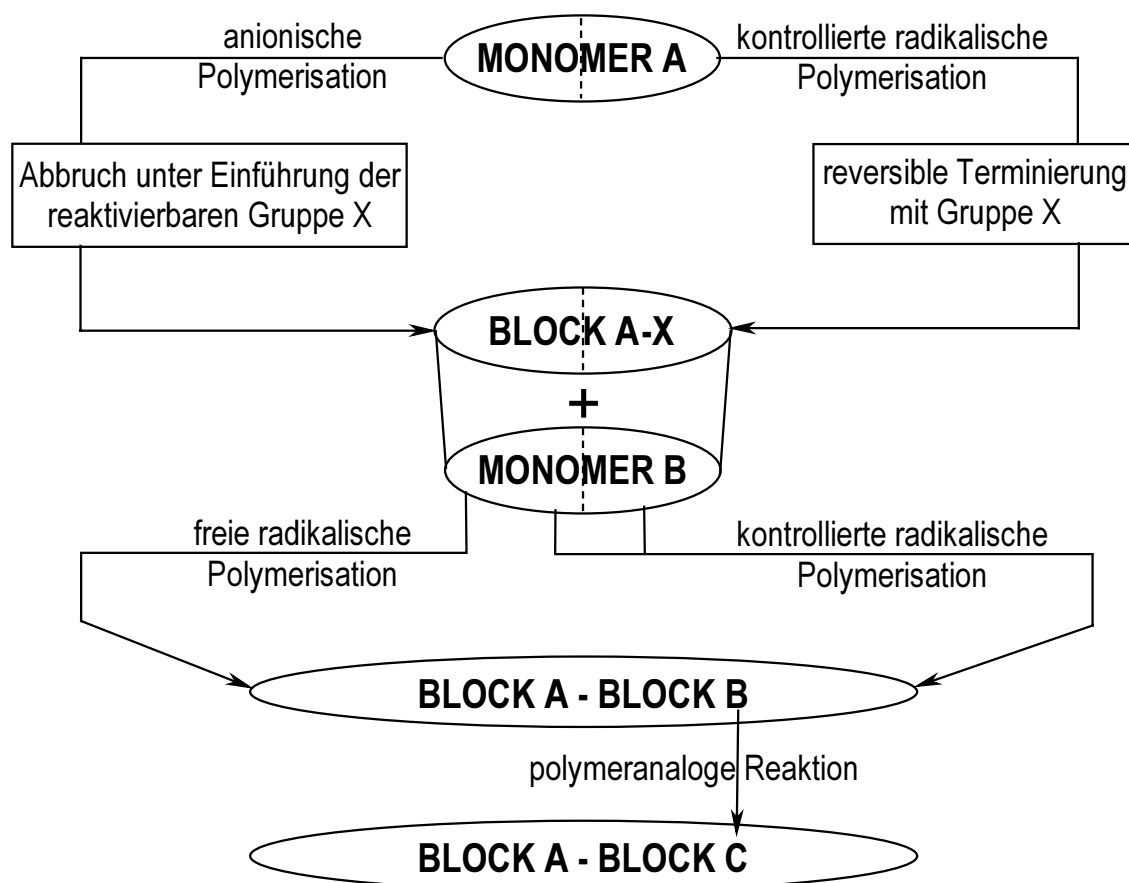
Die herkömmlichen Methoden zur Synthese von Blockcopolymeren wohldefinierter Struktur nutzen „lebende“ ionische Mechanismen<sup>17-22</sup>. Ihre Anwendbarkeit ist jedoch jeweils auf wenige Grundbausteine begrenzt und im Falle funktioneller Monomere mit polaren Gruppen häufig unmöglich oder mit hohem technischen Aufwand verbunden, so z. B. bei der anionischen Polymerisation von (Meth-)Acrylaten. Dies schränkt die Kombinationsmöglichkeiten unterschiedlicher Blöcke erheblich ein, besonders im Hinblick auf die Synthese amphiphiler Strukturen.

Gegenstand der vorliegenden Arbeit soll deshalb die Darstellung verschiedener Blockcopolymeren unter Einbeziehung der radikalischen Polymerisation sein, weil diese auch für funktionelle Vinylmonomere bei vergleichsweise geringen technischen Anforderungen durchführbar ist<sup>23</sup> und damit wirtschaftlich attraktiv erscheint. Die in jüngerer Zeit entwickelten Methoden zur kontrollierten radikalischen Polymerisation<sup>28,39-53</sup> spielen dabei eine Schlüsselrolle, denn sie erlauben den Aufbau ähnlich gut definierter Strukturen wie bisher nur ionische Mechanismen.

In diesem Zusammenhang soll hier die Möglichkeit der kontrollierten radikalischen Homopolymerisation verschiedener Vinylmonomere mit polaren Substituenten überprüft werden. Die Schwerpunkte sind dabei die Initiierbarkeit eines Monomers durch ein gegebenes Initiatorsystem und das Ausmaß der Kontrolle der Polymerisation, welches anhand ihrer Kinetik und der Molekulargewichtsverteilung der erhaltenen Substanzen untersucht werden soll. Als weiteres Kriterium für eine kontrollierte radikalische Polymerisation und gleichzeitige

Voraussetzung für die Synthese von Blockcopolymeren dient die reversible Terminierung der so erhaltenen Makromoleküle. Sie soll unter anderem anhand deren Eignung als Makroinitiatoren für ein zweites Monomer nachgewiesen werden.

Trotz der vielseitigen Anwendbarkeit der Methoden zur kontrollierten radikalischen Polymerisation stellen diese allein keine universelle Lösung zur Synthese von Blockcopolymeren dar. Vielmehr erzwingt die Verknüpfung bestimmter Segmente den Einsatz unterschiedlicher Polymerisationsmechanismen, angepasst an die jeweils beteiligten Monomere. Infolgedessen sollen hier auch Synthesekonzepte verfolgt werden, die einen Wechsel des Polymerisationsmechanismus beinhalten.



**Abbildung 17:** Synthese von Blockcopolymeren unter Einbeziehung der radikalischen Polymerisation.

Nachstehend sind die in dieser Arbeit konkret zu untersuchenden Verfahrensweisen für den Aufbau von Blockcopolymeren der jeweils dazu angegebenen Monomerpaare benannt:

1. die Transformation von anionischer zu freier radikalischer Polymerisation  
(*Monomer A*: Styrol, *Monomer B*: N-Vinylformamid (VFA)),
2. die Transformation von anionischer zu kontrollierter radikalischer Polymerisation  
(*Monomer A*: Hexamethylcyclotrisiloxan (D<sub>3</sub>), *Monomer B*: versch. Vinylverbindungen),
3. die kontrollierte radikalische Polymerisation beider Blöcke  
(*Monomer A*: (2-(Trimethylsiloxy)ethyl)methacrylat (TMS-HEMA), *Monomer B*: Styrol).

Die unterschiedlichen Erfordernisse zur Polymerisation dieser Monomere und die darauf basierende Auswahl der Syntheseroute zu ihrer blockweisen Verknüpfung seien in den entsprechenden Kapiteln ausführlich diskutiert. Die polymeranaloge Modifikation der so erhaltenen Blockcopolymeren stellt einen weiteren zentralen Aspekt der Arbeit dar. Das wesentliche Interesse dabei besteht in der Synthese amphiphiler Strukturen, deren polarer Block protische Gruppen enthält. Die Umsetzung der betreffenden Segmente soll zunächst in Modellreaktionen an den Homopolymeren geprüft und dann auf die entsprechenden Blockcopolymeren übertragen werden. In Abbildung 17 ist ein Schema zur Verdeutlichung der hier vorgesehenen Syntheserouten zum Aufbau von Blockcopolymeren gezeigt.

## IV. Transformation von anionischer zu freier radikalischer Polymerisation - Synthese von Blockcopolymeren mit Poly(N-vinylformamid)-Block

Die besonderen physikalischen Eigenschaften von Blockcopolymeren, die Prinzipien für ihre Synthese und die diesbezügliche Verwendbarkeit der radikalischen Polymerisation fanden bereits in den beiden einleitenden Kapiteln Erwähnung. Im Rahmen der auf dieser Basis in allgemeiner Form erklärten Zielsetzung (vgl. Kapitel III, Abbildung 17) soll hier erstmalig die Synthese eines amphiphilen Blockcopolymeren mit einem aus N-Vinylformamid (VFA, vgl. Abbildung 18) aufgebauten, hydrophilen Block erarbeitet werden.

Zur Einführung folgt zunächst die Vorstellung des Monomers und der Bedeutung darauf basierender Polymere. Der zuletzt genannte Punkt bietet ein Motiv für die Synthese entsprechender Blockcopolymeren. Weiteren Anstoß dazu gibt die gegenüber den Homopolymeren oder statistischen Copolymeren zu erwartende Erweiterung des Eigenschaftsprofils. Nach einem umfassenden Einblick in die Möglichkeiten zur Polymerisation von VFA wird schließlich in Anpassung an die Erfordernisse des Monomers eine Syntheseroute zur Darstellung eines Copolymeren mit Poly(N-vinylformamid)-Block vorgeschlagen und zur Durchführung gebracht.

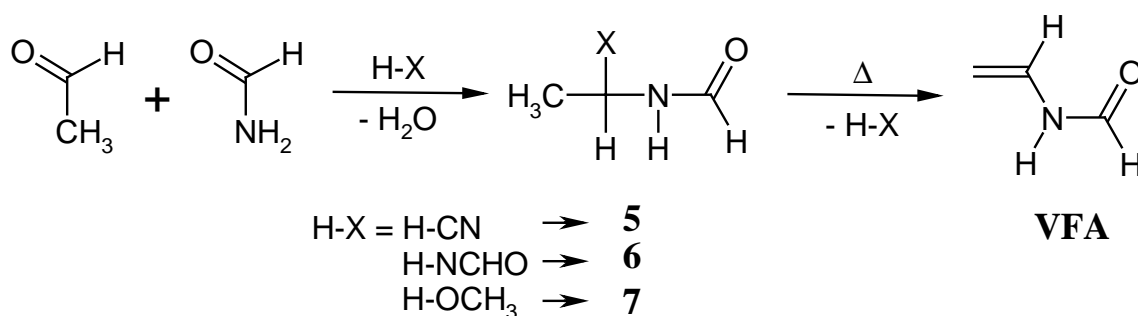
### IV.1. N-Vinylformamid

N-Vinylformamid (VFA) ist das niederste Mitglied in der Gruppe der N-Vinylamide, welches erstmals 1965 von Disselnkötter<sup>54,55</sup> et al. beschrieben wurde. Seitdem wurde über mehrere verschiedene Routen zur Synthese von VFA berichtet, die alle als letzten Schritt die thermische Eliminierung der entsprechenden Vorstufe unter Bildung der Vinylgruppe der Zielverbindung gemeinsam haben. Als mögliche Vorläufer seien hier mit ihren Herstellungswegen aufgeführt:

1. 1-Cyanoethylformamid **5**, erhalten durch Formylierung des mittels Strecker-Reaktion synthetisierten Lactonitrils<sup>54,55</sup>,

2. 1-Alkoxyethylformamid, dargestellt durch anodische Oxidation von Ethylformamid in Alkoholen<sup>56</sup>,
3. 1-Alkoxyethylformamid, synthetisiert durch säurekatalysierte Addition von Formamid an Vinylether<sup>57</sup>.

Die kommerziell attraktivsten und daher technisch angewendeten Syntheserouten sind jedoch die in Abbildung 18 gezeigten Kondensationen von Acetaldehyd mit Formamid, wahlweise mit einer zusätzlichen, aktiven Wasserstoff enthaltenden Komponente<sup>58,59</sup>. Die auf diesem Wege erhaltenen Verbindungen 1-Cyanoethylformamid<sup>58</sup> **5**, Ethylidenbisformamid<sup>59</sup> **6** oder 1-Methoxyethylformamid **7** werden, wie bereits erwähnt durch thermische Eliminierung unter vermindertem Druck in VFA überführt.



**Abbildung 18:** Technische Synthesewege zu VFA.

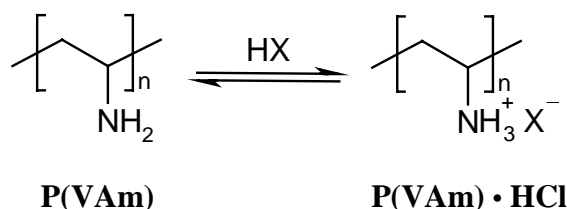
VFA ist eine transparente, farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 83 °C (7 mbar). Es ist gut löslich in Wasser und in nahezu allen organischen Lösungsmitteln, ausgenommen die Alkane. Die Verbindung ist bei Temperaturen kleiner als 10 °C unter Lichtausschluss und in neutralem Medium stabil, sie hydrolysiert jedoch in saurem oder alkalischem Medium sehr leicht zu Formamid und Acetaldehyd. Lichteinwirkung und höhere Temperaturen bewirken jedoch die beschleunigte Zersetzung und die Polymerisation von VFA, weshalb es bei längerer Lagerung mit Stabilisatoren versetzt wird.

Das wissenschaftliche und kommerzielle Interesse an VFA resultiert daraus, daß es ein funktionelles Monomer darstellt, welches sich durch radikalische Polymerisation leicht zu Poly(N-vinylformamid) (P(VFA)) umsetzen läßt. Dieses wiederum dient als Ausgangsmaterial für viele amido- und amino-funktionalisierte Polymere<sup>60</sup>, wobei die Tatsache, daß es den einfachsten synthetischen Zugang zum wirtschaftlich wichtigen Poly(vinylamin) (P(VAm)) bietet, von besonderer Bedeutung ist. Aus diesem Grund sollen hier, bevor auf die

Möglichkeiten und Besonderheiten in der Polymerisation von VFA näher eingegangen wird, zunächst die Eigenschaften und die technischen Anwendungen von P(VAm) sowie dessen verschiedene Syntheserouten erläutert werden.

## IV.2. Poly(vinylamin)

Poly(vinylamin) (P(VAm)) ist ein wasserlösliches Polymer, bei dem die Aminogruppen wie in Abbildung 19 gezeigt, vom pH-Wert abhängig entweder protoniert oder als freie Basen vorliegen.



**Abbildung 19:** pH-abhängiges Vorliegen von P(VAm).

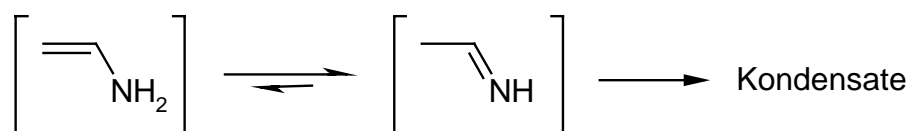
Mit variierendem Protonierungsgrad ändern sich die Eigenschaften des Polymers entscheidend. So wird für das P(VAm)-Hydrochlorid kein Glaspunkt unterhalb der Zersetzungstemperatur von 220 °C beobachtet, während die freie P(VAm)-Base ein  $T_g$  von 45 °C aufweist. Auch die Viskosität der Substanz hängt stark vom pH-Wert ab, wobei mit anwachsendem Protonierungsgrad eine hohe Viskositätszunahme stattfindet. Dies liegt an der zunehmend gestreckten Form, die das Kettenrückgrat bei steigender (kationischer) Ladungsdichte annimmt. In protonierter Form zeigt P(VAm) sehr gute Hafteigenschaften auf anionisch geladenen Oberflächen, die potentiell in vielen biologischen Systemen (Haut, Haare, Cellulose) vorkommen. Liegen die Aminogruppen hingegen in freier Form vor, so eröffnet ihre hohe Reaktivität zahlreiche Derivatisierungsmöglichkeiten durch elektrophilen Angriff von z .B.

- Alkylhalogeniden (Alkylierung)
- Säurehalogeniden (Amidierung)
- Sulfohalogeniden (Sulfonamidbildung)
- Aldehyden (Bildung Schiff'scher Basen).

Des weiteren läßt sich P(VAm) mit multifunktionellen Reaktionspartnern einfach vernetzen und es ist ein guter Chelatligand für Metallkationen.

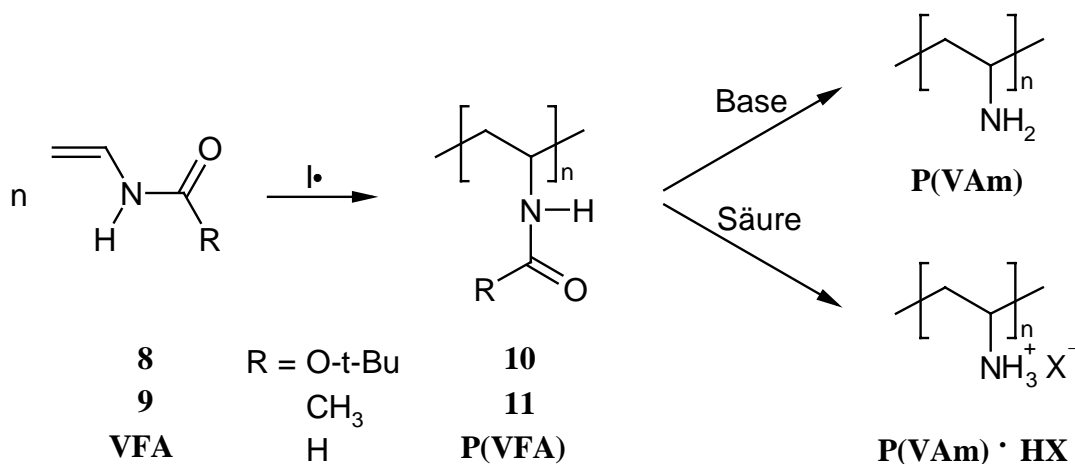
Seine physikalischen und chemischen Eigenschaften führen zu einer breiten Palette von Anwendungen für P(VAm)<sup>61</sup>. So zeigt es z. B. hervorragende Wirkung als Entwässerungsmittel für organischen Schlamm, wie er in der Abwasserreinigung entsteht. Auch in der Papierherstellung findet es mannigfaltige Verwendung, wobei es besonders gute Eigenschaften als Fixiermittel für den Leim besitzt. Aufgrund seiner verdickenden Wirkung kann P(VAm) analog Poly(acrylamid) in der Erdölgewinnung Gebrauch finden. Des weiteren spielt P(VAm) in der Textilveredelung eine Rolle. So zeigen P(VAm)-Copolymerisate mit Acrylnitril im Vergleich zur reinen Poly(acrylnitril)-Faser eine bessere Färbbarkeit. Harze auf P(VAm)-Basis können als Ionenaustauscher genutzt werden.

Um die vielfältigen Eigenschaften von P(VAm) in breite Anwendungen umsetzen zu können, ist ein einfacher und preisgünstiger Syntheseweg erforderlich. P(VAm) ist jedoch nur durch indirekte Methoden zugänglich, da das potentielle Monomer des P(VAm), Vinylamin, bezüglich der in Abbildung 20 dargestellten Tautomerisierung zu Acetaldehydimin und seinen Kondensationsprodukten instabil ist<sup>62</sup>.



**Abbildung 20:** Instabilität von Vinylamin.

Die frühesten Darstellungsmethoden für P(VAm) führen über die Polymerisation von N-Vinylsuccinimid oder N-Vinylphthalimid mit anschließender Hydrazinolyse des jeweiligen Polymers<sup>63-65</sup>. Spätere Synthesewege beinhalten den von Polyacrylamid ausgehenden Hoffmann-Abbau<sup>66</sup> oder die in Abbildung 21 gezeigte Polymerisation geschützter Vinylamine mit anschließender Hydrolyse<sup>67-70</sup>. Dazu können z. B. N-Vinyl-*t*-butylcarbammat<sup>67,68</sup> **8** oder N-Vinylbenzylcarbammat<sup>69</sup> genutzt werden. Obwohl deren Polymere hydrolytisch leicht in P(VAm) zu überführen sind, hat sich diese Route aufgrund der hohen Monomerkosten technisch nicht durchsetzen können. Die hydrolytische Spaltung einfacherer Polycarbamate mit sekundären oder primären Alkylresten verläuft ineffizient oder erfordert sehr harsche Hydrolysebedingungen<sup>70</sup>.



**Abbildung 21:** Synthesewege zu P(VAm): Radikalische Polymerisation geschützter Vinylamine mit anschließender Hydrolyse.

Erst in jüngerer Zeit wurde die P(VAm)-Synthese über N-Vinylamide, z. B. N-Vinylacetamid **9**, als Vorläufermonomere durchgeführt<sup>71-74</sup>. Jedoch auch auf diesem Wege ist der Hydrolyseschritt der kritische Faktor, da er in fast allen Fällen drastische Reaktionsbedingungen verlangt. So erfolgt die vollständige Hydrolyse von Poly(N-vinylacetamid) **11** nur in überschüssiger konzentrierter Salzsäure innerhalb von 48 h<sup>73</sup> oder unter stark basischen Bedingungen bei hoher Temperatur im Autoklaven<sup>74</sup>.

Die bisher effektivste und technisch angewendete Methode zur Synthese von P(VAm) ist die in Abbildung 21 u. a. dargestellte radikalische Polymerisation und anschließende Hydrolyse des im vorigen Abschnitt vorgestellten N-Vinylformamids, wobei der große Vorteil in den einfachen Hydrolysebedingungen für P(VFA) liegt. Dieses läßt sich ohne Überdruck und bei moderaten Temperaturen (< 80 °C) sauer bis zu 80 % und basisch quantitativ hydrolysieren<sup>62</sup>. So lassen sich beliebige Hydrolysegrade einstellen. Hier ist anzumerken, daß die partielle Hydrolyse nicht zu einem einfachen Copolymer aus Vinylformamid- und Vinylaminrepetiereinheiten führt. Dies bedeutet, daß sich aus benachbarten Einheiten von Formamid und Amin cyclische Amidine bilden können, die dann bei sehr hohen Hydrolysegraden wieder gespalten werden.

Seine leicht ablaufende Hydrolyse macht P(VFA) also zum wichtigsten Vorläufer für P(VAm), und auch das Monomer, VFA, ist in technischem Maßstab zugänglich. Seine Polymerisation wird in der Technik radikalisch durchgeführt. Die Möglichkeiten der radikalischen

Polymerisation von VFA sowie Polymerisationsversuche über andere Mechanismen werden im folgenden Abschnitt beschrieben. Dies geschieht, um die Grundlage der Syntheseplanung für ein Blockcopolymer mit P(VFA)-Segment zu schaffen.

### **IV.3. Polymerisation von N-Vinylformamid – Möglichkeiten und Grenzen**

Die technisch durchgeführte, freie radikalische Polymerisation von VFA (vgl. Abbildung 21) kann im Fällungsverfahren, in Lösung oder in Dispersion vorgenommen werden. Als Besonderheit ist zu erwähnen, daß die Lösungspolymerisation gewöhnlich in Wasser durchgeführt wird, da P(VFA) trotz der recht universellen Löslichkeit seines Monomers nur in Wasser, Formamid, Ethylenglykol und Dimethylsulfoxid löslich ist<sup>60</sup>. Die Initiierung erfolgt mit Redoxinitiatoren, thermisch mit Azoinitiatoren oder durch UV-Strahlung. Die erreichbaren Molekulargewichte<sup>61</sup> liegen im Bereich zwischen  $10^4$  g/mol und  $>10^6$  g/mol. Da die freie radikalische Polymerisation der in Abschnitt II.1 beschriebenen Kinetik folgt, ist für das resultierende Produkt eine Schulz-Flory-Verteilung (Polydispersität bis zu 2) zu erwarten. Im Falle von P(VFA) werden jedoch oft wesentlich breitere Molekulargewichtsverteilungen erhalten, woraus zu schließen ist, daß bei seiner Darstellung Übertragungsreaktionen eine erhebliche Rolle spielen.

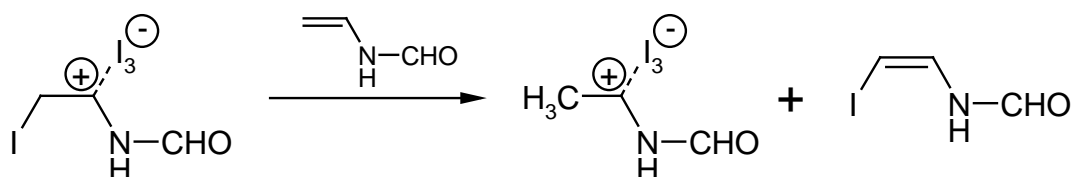
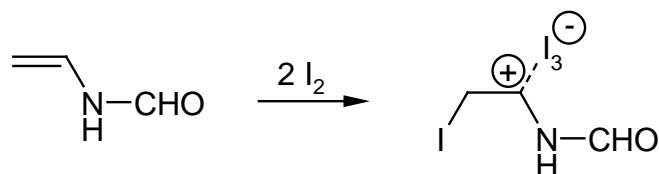
Obwohl für viele Anwendungen nicht absolut erforderlich, ist es wünschenswert, Polymerisationsmethoden zu nutzen, die eine enge Molekulargewichtsverteilung des Polymerisates bei einem gleichzeitig vorhersagbarem Molekulargewicht erlauben. Wird die Polymerisation eines Monomers in dieser Weise beherrscht, so ist ein Maßschneidern der Produkteigenschaften möglich. Die eingangs erwähnten Methoden zur „lebenden“ Polymerisation (vgl. Abschnitt I.3) erlauben es für viele Monomere, dieses Ziel zu erreichen. Auch mit N-Vinylformamid wurden Versuche zur ionischen Polymerisation durchgeführt<sup>60-76</sup>.

Die mit Lewis-Säuren initiierte kationische Polymerisation von VFA ist allerdings nur sehr beschränkt möglich. Ein limitierender Faktor für die Kontrolle der Polymerisation besteht dabei in der nahezu exklusiven Löslichkeit von P(VFA) in Wasser, worin die kationische Polymerisation nicht möglich ist. So muß man auf aprotische Lösungsmittel ausweichen, in denen P(VFA) jedoch schon bei kleinen Kettenlängen ausfällt<sup>75</sup>. Des weiteren besitzt VFA drei mögliche Angriffsstellen für Elektrophile, und zwar die Vinylgruppe, das Stickstoffatom

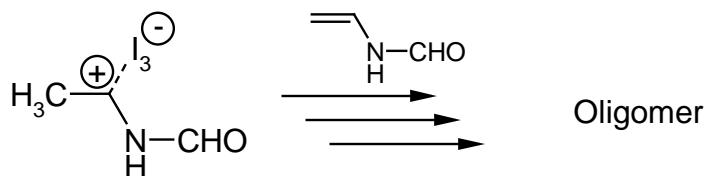
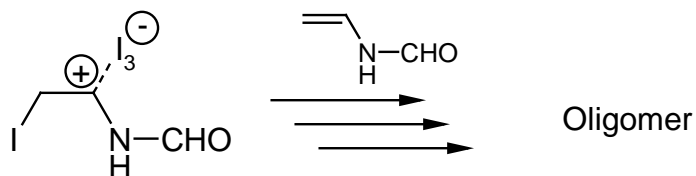
und das Sauerstoffatom der Carbonylgruppe. Quantenchemische Berechnungen ergeben, daß der elektrophile Angriff einer kationischen Spezies an der Carbonylgruppe des VFA kinetisch kontrolliert ist, der Angriff an der Vinylgruppe aber thermodynamisch kontrolliert erfolgt und die Reaktion am Stickstoffatom energetisch am ungünstigsten ist<sup>76</sup>.

Experimente zur kationischen Polymerisation von VFA mit Iod als Initiator erbringen bei Temperaturen unterhalb 253 K kein Kettenwachstum, sondern führen zu niedermolekularen Produkten, was von Madl et al. in Übereinstimmung mit den quantenchemischen Rechnungen mit bevorzugt über den Carbonylsauerstoff ablaufenden Reaktionen gedeutet wird<sup>76</sup>. Versuche bei höheren Temperaturen als 253 K resultieren in Oligomeren mit im Mittel maximal 15 Repetiereinheiten. In diesem Temperaturbereich kommt der thermodynamisch kontrollierte Angriff der aktiven Zentren an der Vinylgruppe des Monomers zum Tragen und das Kettenwachstum kann erfolgen. Auch dies steht im Einklang mit den Ergebnissen aus den quantenchemischen Berechnungen. Die erhaltenen Molekulargewichte und die Endgruppenanalyse der Produkte deuten jedoch auf in erheblichem Maße ablaufende Transferreaktionen, wie sie der von Madl et al. aufgestellte Mechanismus in Abbildung 22 zeigt<sup>76</sup>. Daraus folgt, daß die kationische Polymerisation von VFA kein „lebender“ Prozess ist und nicht zur Darstellung gut definierter, hochmolekularer Strukturen geeignet ist

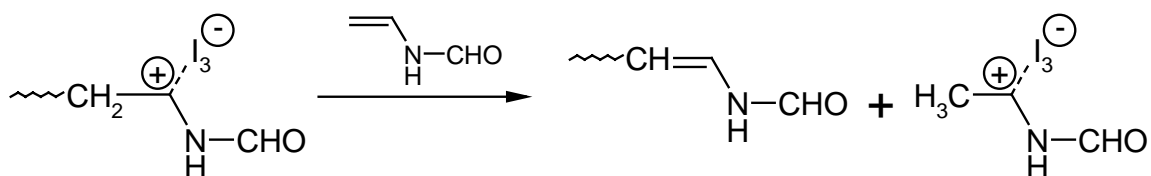
Initiierung:



Kettenwachstum:

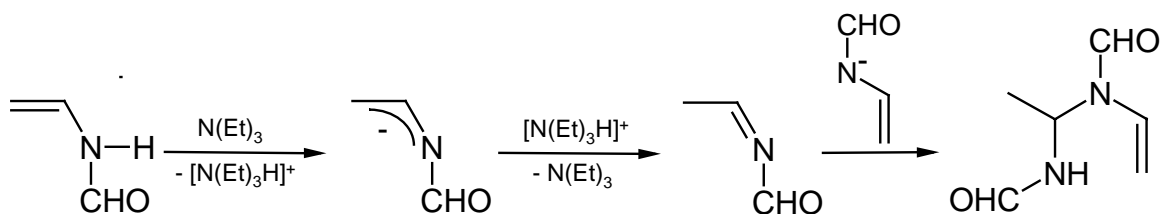


Transfer zum Monomer:



**Abbildung 22:** Initiierung, Kettenwachstum und Protonentransfer in der kationischen Polymerisation von VFA.

Die Einwirkung organischer Stickstoffbasen auf VFA führt nach Kroener<sup>77</sup> über einen anionischen Mechanismus zur in Abbildung 23 dargestellten Dimerisierung und zur Oligomerbildung. Hierbei werden Produkte mit Stickstoff im Kettenrückgrat erhalten.



**Abbildung 23:** Basenkatalysierte Dimerisierung von VFA.

Damit erscheinen ionische Polymerisationsmethoden offenbar ungeeignet, um P(VFA) hoher Molekulargewichte zu synthetisieren. Troccon<sup>78</sup> führte mit VFA Versuche zur eingangs in Abschnitt II.3 erwähnten kontrollierten radikalischen Polymerisation durch, da sich dieser Weg in der letzten Dekade als probat erwiesen hat, gut definierte Polymere von z. B. Styrol und einigen (Meth-)Acrylaten zu synthetisieren. Im Fall von VFA gelingen weder die ATRP noch die Polymerisation mit stabilen organischen Gegenradikalen (TEMPO **2a**, Triazolinyll **3**), noch die RAFT-Polymerisation nach Rizzardo. Vielmehr werden mit diesen Methoden Inhibierung oder nur sehr kleine Umsätze beobachtet.

Zusammenfassend formuliert, versagen aufgrund der Reaktivität von VFA die für andere Monomere erfolgreich angewandten, kontrolliert radikalischen oder ionischen Polymerisationstechniken, um die Kettenlänge von P(VFA) bei gleichzeitiger enger Molekulargewichtsverteilung maßzuschneidern. Im folgenden Abschnitt soll auf die Bildung von (Block-)Copolymeren als andere Möglichkeit zur Einflußnahme auf die Eigenschaften von Polymeren auf VFA-Basis eingegangen werden.

#### IV.4. (Block-)Copolymere mit N-Vinylformamid

Die radikalische Copolymerisation von VFA ist mit vielen anderen Monomeren möglich und führt zu statistischen Polymerisaten im Fall von Vinylestern als Comonomere, während Acrylate, Acrylamid, Acrylnitril und Maleinsäureester in Copolymeren mit stark alternierenden Strukturen resultieren<sup>60,61</sup>. Des weiteren existiert ein Patent zur Darstellung

von Propfcopolymerisaten, die VFA-Einheiten oder daraus resultierende Vinylamineinheiten als Propfgrundlage besitzen. Von speziellem Interesse ist hierbei die Pfropfung mit hydrophoben Monomeren, so daß amphiphile Profcopolymere resultieren<sup>79</sup>. Diese eröffnen neben den vielfältigen Anwendungen, welche in Abschnitt IV.2 für die auf VFA basierenden P(VAm)-Polymerisate beschrieben wurden, die Möglichkeit der Nutzung als Emulgatoren. Solche Emulgatoren können z. B. als Dispergiermittel für Pigmente, als Waschmitteladditive oder als Schutzkolloide für Polymerdispersionen dienen.

Für amphiphile Blockcopolymere mit P(VFA)-Segment besteht ein ähnliches Anwendungspotential, jedoch sind solche Substanzen bisher nicht bekannt. Dies gründet wohl hauptsächlich darauf, daß die traditionellen Methoden zur Synthese von Blockcopolymeren ionische Polymerisationsmechanismen nutzen, die für die betreffenden Monomere frei von Abbruch- und Übertragungsreaktionen ablaufen, also als „lebend“ bezeichnet werden können. Wie in Abschnitt IV.3 besprochen, sind bisher keine Bedingungen gefunden worden, unter denen die Polymerisation von VFA auch nur annähernd „lebend“ abläuft, d. h. seine starke Neigung zu Transferreaktionen zu unterdrücken.

Anstelle der direkten, von einem „lebenden“ Kettenende ausgehenden Polymerisation des zweiten Monomers kann der erste Block unter Einführung einer funktionellen Gruppe abgebrochen werden, welche die Polymerisation eines weiteren Monomers zu initiieren vermag. Auch zur Synthese eines solchen Makroinitiators eignen sich am besten ionische, „lebende“ Polymerisationen, da sie die Möglichkeit bieten, einheitlich funktionalisierte Substanzen zu synthetisieren. Dieser Weg ist für P(VFA) als erstes Segment aus oben genanntem Grund ebenfalls nicht gangbar, um ein Blockcopolymer darzustellen. In der freien radikalischen Polymerisation jedoch hat sich Troccon<sup>78</sup> die Übertragungsreaktionen durch den Einsatz von Transferreagentien zunutze gemacht, um hochgradig endfunktionalisierte P(VFA) im Molekulargewichtsbereich  $< 10^4$  g/mol darzustellen. So gelingt die Einführung endständiger (2-Hydroxyethyl)mercapto-, (2-Hydroxyethyl)isopropoxy- und Thioacetatfunktionen in P(VFA). Diese Gruppen eignen sich nicht direkt zur Initiierung eines zweiten Monomers. Sie bieten lediglich die Option weiterer Reaktionsschritte, die zu einer terminalen Initiatorfunktion führen können. Solche Umsetzungen sind aber aufgrund der hochreaktiven Formamidgruppen ohne Nebenreaktionen derselben schwer zu realisieren. Ferner gelang Troccon<sup>78</sup> die Polymerisation von VFA mit 1,1,2,2-Tetraphenyl-1,2-diphenoxyethan, dessen Initiierungs- und Terminierungseigenschaften zuerst von Braun<sup>80</sup> am Beispiel der Methylmethacrylat-

Polymerisation untersucht wurden. Die erhaltenen Polymerisate sowohl von Methylmethacrylat (MMA) als auch VFA besitzen  $\alpha,\omega$ -ständige Diphenylphenoxyethylfunktionen und sind deshalb im Prinzip reinitiiierbar. Während die Darstellung von Blockcopolymeren mit derartig funktionalisiertem PMMA als Initiator gezeigt werden konnte, ist die Reinitiiierung einer P(VFA)-Probe bisher nicht gelungen.

Man kann sich der im vorigen Absatz angesprochenen Route über einen Makroinitiator jedoch auch bedienen, um zunächst einen beliebigen Block darzustellen, der anschließend zur Initiierung der Polymerisation von VFA genutzt wird. Der Polymerisationsabbruch für den ersten Block unter Einführung einer zur radikalischen Polymerisation geeigneten Initiatorgruppe erscheint hierzu am zweckmäßigsten, da diese der bisher einzige Weg zu P(VFA) mit Kettenlängen über dem Oligomerbereich ist. Das Kriterium der ausreichenden Blocklänge des hydrophilen P(VFA)-Segments ist im Hinblick auf die mögliche Anwendung eines solchen Blockcopolymeren, z. B. als Schutzkolloid für wässrige Emulsionspolymerisate, jedoch einzuhalten, um eine ausreichende Stabilisierung der Latex-Partikel zu erreichen.

#### **IV.5.     Syntheseziel**

Polymere auf Basis von VFA sind die wichtigsten Vorläufer für P(VAm)<sup>62</sup>, welches aufgrund seiner hohen Reaktivität, Hydrophilie und adhäsiven sowie chelatisierenden Eigenschaften vielfältige Anwendungen z. B. in der Abwasserbehandlung, der Papierherstellung und in der Textilindustrie besitzt<sup>61</sup>. Die Erweiterung des Eigenschaftsprofils von Polymeren auf der Grundlage von VFA durch Kombination mit hydrophoben Segmenten zu amphiphilen Blockcopolymeren ist bisher nicht beschrieben und daher das Ziel dieses Abschnittes.

Die Synthese des hydrophilen P(VFA)-Blocks soll durch freie radikalische Polymerisation erfolgen, da andere Polymerisationsmethoden für dieses Monomer nur sehr eingeschränkt möglich sind. Dies erfordert zunächst die Darstellung eines hydrophoben Blockes mit funktionellen Gruppen, welche zur Initiierung der anschließenden freien radikalischen Polymerisation tauglich sind. Die Synthese eines solchen Makroinitiators soll aus zwei Gründen mittels „lebender“ ionischer Polymerisation erfolgen: Erstens resultiert eine „lebende“ Polymerisation in uniformen aktiven Zentren am Kettenende, welche dessen einheitliche Funktionalisierung erleichtern. Zweitens ist für die freie radikalische Polymerisation des VFA ein Block mit breiter Molekulargewichtsverteilung zu erwarten, so daß sich

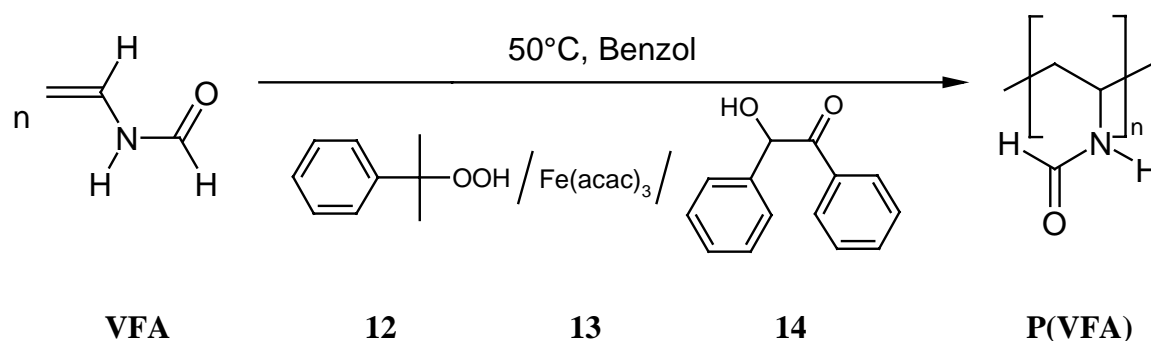
zur Charakterisierung des Blockcopolymers ein möglichst gut definierter erster Block als vorteilhaft erweist. Zu Beginn sollen jedoch in Experimenten zur Homopolymerisation von VFA verschiedene Möglichkeiten der Initiierung untersucht werden.

## IV.6. Modellpolymerisationen

Die gängigste Weise zur Initiierung freier radikalischer Polymerisationen ist die thermische Zersetzung von Azo- oder Peroxoverbindungen in Gegenwart des Monomers bei 60 °C – 100 °C. Um eine Polymerisation bei moderateren Temperaturen (0 °C – 50 °C) auszulösen, sind Initiatoren mit einer unter diesen Bedingungen hinreichenden Zerfallskonstante wünschenswert (typisch sind  $10^{-4} - 10^{-5}$  mol / l · s). Diese Substanzen bergen jedoch bei der Lagerung und Handhabung ein erhebliches Gefahrenpotential. Als Lösung dieses Problems bietet sich die sogenannte redoxinitiierte Polymerisation an. Hierbei werden solche Peroxoverbindungen, welche bei Raumtemperatur quasi stabil und deshalb gefahrlos zu handhaben sind, durch Zusatz einer Übergangsmetallkomponente katalytisch im zuletzt genannten Temperaturbereich zersetzt. Hier wurde die freie radikalische Homopolymerisation von VFA, entweder initiiert durch die thermische Zersetzung von Azoverbindungen oder durch Redoxinitiiierung durchgeführt.

### IV.6.1. Redoxpolymerisationen von *N*-Vinylformamid und Styrol

Ein Gemisch von Wasserstoffperoxid und Eisen(II)-sulfat ist der gebräuchlichste zur redoxinitiierten Homopolymerisation verwendete Initiator. Hier wurde jedoch Cumolhydroperoxid **12** im Gemisch mit Eisen-(III)-acetylacetonat **13** und Benzoin **14** als Initiator-mischung (vgl. Abbildung 24) gewählt, da ein organisches Peroxid einem späteren Makroinitiator eher vergleichbar ist als Wasserstoffperoxid und diese Mischung zudem für die Polymerisation von Styrol erprobt ist<sup>81</sup>. Der genaue Mechanismus der Initiierung ist nicht beschrieben, obwohl zahlreiche Untersuchungen zu Redoxinitiatoren existieren. Vermutlich wirkt das Benzoin **14** als Ligand, der das Redoxpotential des Eisen-(III)-Komplexes **13** beeinflusst und zudem als Reduktionsmittel für das Eisen fungiert. Das so generierte Eisen(II)-ion wird dann durch Cumolhydroperoxid **12** unter Bildung des initiierenden Isopropoxyphenylradikals wieder oxidiert.



**Abbildung 24:** Redoxpolymerisation von VFA.

Zur im experimentellen Teil (vgl. VIII.7.1 und VIII.7.2) beschriebenen Durchführung der Reaktion wurde bei 50 °C in Benzol gearbeitet, um das Initiatorgemisch vollständig aufzulösen. Dieses Vorgehen resultiert in einer Fällungspolymerisation des VFA. Zum Vergleich wurden ein Referenzexperiment mit unkatalysierter Zersetzung des Cumolhydroperoxids **12** sowie zwei analoge Versuche mit Styrol gemacht. Die Ergebnisse der Experimente sind in Tabelle 1 gezeigt.

Polymer	Monomer	Redoxkatalysator	Umsatz (%)	$M_n$ (g / mol)	$M_w / M_n$
PS-043	Styrol	-	4	17500	3.57*
PS-042	Styrol	+	37	16700	1.98
P(VFA)-045	VFA	-	31	32600	2.85
P(VFA)-044	VFA	+	9	5800	7.06*

**Tabelle 1:** Polymerisationen von VFA und Styrol bei 50 °C für 65 h. 0.1 mol Monomer in 20 ml Benzol,  $5 \cdot 10^{-4}$  mol Cumolhydroperoxid **12** als Initiator,  $5 \cdot 10^{-4}$  mol Benzoin **14** und  $8 \cdot 10^{-6}$  mol Eisen-(III)-acetylacetonat **13** als Redoxkatalysator. Molekulargewichte und Verteilungen sind mittels GPC bestimmt worden (für PS in THF, Kalibrierung mit PS-Standards, für P(VFA) wässrig, Kalibrierung mit PEO-Standards). \* = multimodale Molekulargewichtsverteilung.

Die Polymerisationen von Styrol zeigen das erwartete Ergebnis. Die rein thermische Zersetzung von Cumolhydroperoxid **12** erfolgt bei 50 °C so langsam, daß nach 65 h nur 4 % Umsatz erreicht werden. Der Einsatz des Redoxkatalysators **13** führt unter sonst gleichen

Bedingungen zu einem schnelleren Zerfall von Initiator **12**, so daß mehr Ketten initiiert werden und der Umsatz fast zehnmal so hoch wie bei der rein thermischen Initiatorzersetzung ist. Trotzdem sind die erreichten Molekulargewichte bei beiden Versuchen ähnlich, so daß die kinetischen Kettenlängen, d. h. das Verhältnis zwischen Kettenwachstum und Abbruch- sowie Übertragungsreaktionen ebenfalls ähnlich sein müssen.

Die Experimente mit VFA als Monomer führen zu einem ganz anderen Resultat als für Styrol. Hier ist der Umsatz mit 31 % im unkatalysierten Versuch deutlich höher als bei Styrol mit 4 % und als bei Redoxkatalyse mit nur 9 %. Für die Molekulargewichte wird der gleiche Trend beobachtet. Das aus dem Referenzversuch erhaltene P(VFA) besitzt  $M_n = 32600 \text{ g/mol}$ , während im Falle der redoxinitiierten Polymerisation ein Produkt mit  $M_n = 5800 \text{ g/mol}$  und einer multimodalen Molekulargewichtsverteilung entsteht. Eine mögliche Erklärung für das Polymerisationsverhalten von VFA in Anwesenheit des Eisen-(III)-acetylacetonats **13** ist, daß der Übergangsmetallkomplex nicht nur den Initiatorzerfall katalysiert, sondern ebenfalls eine Wechselwirkung mit dem sehr polaren Monomer oder den aktiven Kettenenden eingeht, welche den Polymerisationsmechanismus verändert. In diesem Zusammenhang sind die bereits in IV.3 angesprochenen Versuche zur ATRP von VFA zu erwähnen, wobei ebenfalls Übergangsmetallkomplexe zugegen sind<sup>78</sup>. Auch dort werden nur geringe Umsätze verzeichnet und die erhaltenen Oligomere weisen ungesättigte Endgruppen auf. Diese zeigen eine erhebliche Rolle von Eliminierungsreaktionen an, welche z. B. auch in der kationischen Polymerisation die Darstellung von P(VFA) hoher Molekulargewichte verhindern.

#### IV.6.2. *Polymerisation von N-Vinylformamid mit Azoinitiatoren*

Hier werden die Versuche zur Polymerisation von VFA, initiiert durch die thermische Zersetzung von Azoinitiatoren, beschrieben. Es wurden Experimente mit 1,1'-Azobis(cyclohexan-1-carbonitril) (V-40) in Toluol und mit 4,4'-Azobis(4-cyanopentansäure) (V-501) in wäßrigem Medium durchgeführt. Die genaue Durchführung der Versuche und der Aufarbeitung der Substanzen befinden sich in Abschnitt VIII.7.3.

Beim Arbeiten in Toluol ist die Polymerisation nach wenigen Minuten am ausfallenden P(VFA) zu erkennen, in Wasser dagegen bleibt es gelöst. Die Reaktionsbedingungen, die gravimetrisch bestimmten Umsätze und die aus der GPC erhaltenen Molekulargewichte der Substanzen sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Polymer	I (mol %)	[M] (mol / l)	t <sub>Polym.</sub> (h)	T (°C)	Umsatz (%)	M <sub>n</sub> (g / mol)	M <sub>w</sub> / M <sub>n</sub>
a) Experimente mit Initiator V-501 in Wasser							
P(VFA)-097	0.4	1.3	0.75	75	28	262000	3.50
P(VFA)-105	0.6	1.3	1	75	62	177000	3.27
P(VFA)-187	0.1	2.3	1	105	83	57000	5.27
b) Experimente mit Initiator V-40 in Toluol							
P(VFA)-080	0.2	5.9	2	100	95	145000	6.76
P(VFA)-188	0.4	1.3	0.75	75	77	79700	5.34
P(VFA)-189	0.6	1.3	1	75	89	61500	6.22

**Tabelle 2:** Polymerisation von VFA durch Initiierung mit Azoverbindungen. Die Initiator-mengen I sind auf das Monomer bezogen. Die Molekulargewichte wurden mittels GPC bestimmt (wäßrig, Kalibrierung mit PEO-Standards).

Die Polymerisation von VFA in Wasser führt zu gut löslichen Produkten, während die in Toluol dargestellten Fällungspolymerisate zur vollständigen Auflösung mehrere Tage in Wasser gerührt werden müssen. Als Ursache ist die sehr schlechte Löslichkeit von P(VFA) in Toluol zu vermuten, so daß es zu einer dem Trommsdorf-Effekt ähnlichen Erscheinung kommt: Die wachsenden Ketten knäueln sich in dem schlechten Lösungsmittel sehr stark, wodurch der Kettenabbruch behindert wird und das Molekulargewicht stark ansteigen kann.

Obwohl die Polymerisation von P(VFA) in Wasser zu besser löslichen Produkten führt als im unpolaren Toluol, sind die Ergebnisse im organischen Lösungsmittel hier von größerer Bedeutung. Durch die Zielvorgabe der Kombination von P(VFA) mit einem hydrophoben Block wird sich letzterer und damit der Makroinitiator zur VFA-Polymerisation in organischen Medien lösen, nicht aber in Wasser. Die Löslichkeit des (Makro-)Initiators ist allerdings eine Grundvoraussetzung für die Polymerisation eines zweiten Monomers und damit für die erfolgreiche Synthese von Blockcopolymeren.

In Abschnitt IV.7.1 werden die Auswahl eines Monomers für Makroinitiatoren und deren Synthese behandelt. Diese sollen in Analogie zu den Initiatoren für die hier besprochenen Modellreaktionen Azo- oder Hydroperoxidfunktionen zur thermischen bzw.

redoxkatalytischen Initiierung tragen. Zunächst wird jedoch auf die Charakterisierung der P(VFA) eingegangen.

#### IV.6.3. Charakterisierung von Poly(*N*-vinylformamid)

Im weiteren Verlauf der Arbeit (vgl. Abschnitt IV.10) werden von P(VFA) ausgehende polymeranaloge Umsetzungen beschrieben. Um die analytischen Daten der resultierenden Produkte mit den Daten von P(VFA) vergleichen zu können, sei dessen Charakterisierung am Beispiel von P(VFA)-097 ( $M_n = 262000 \text{ g/mol}$ ,  $M_w / M_n = 3.50$ ) mit ihren Besonderheiten hier explizit aufgezeigt.

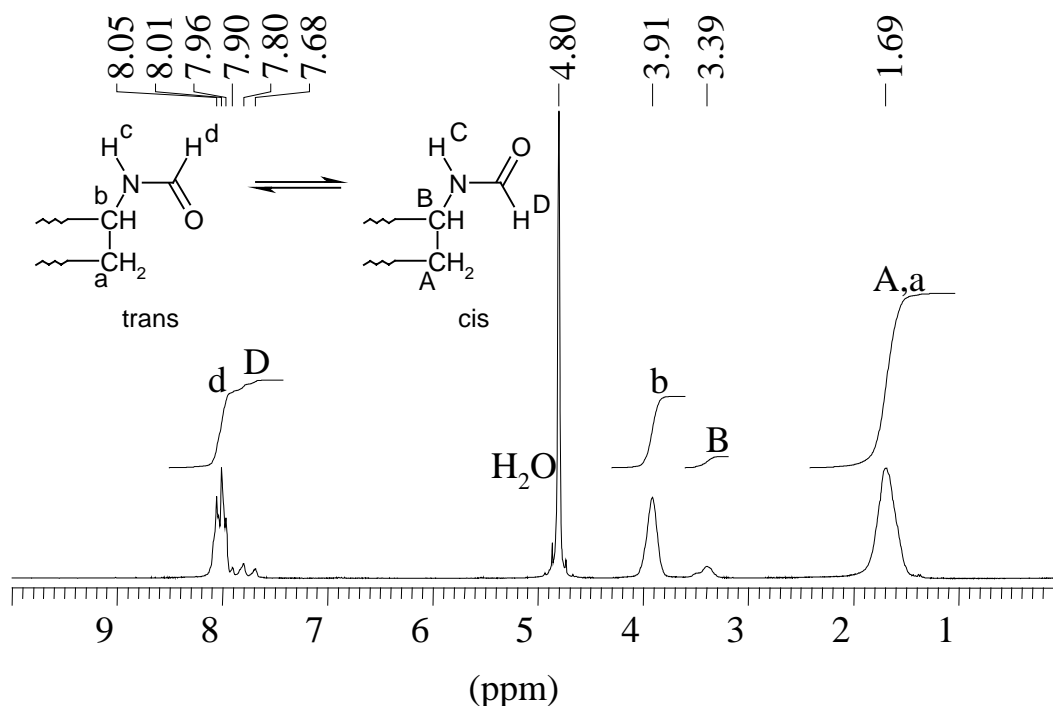
Die elementaranalytisch gefundenen und die berechneten Gehalte an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff sind in Tabelle 3 wiedergegeben. Der etwas zu hohe gefundene Wert an Wasserstoff und die etwas zu geringen Gehalte an Kohlenstoff und Stickstoff lassen sich mit der Hygroskopie des Polymers erklären.

P(VFA)-097	%C	%H	%N
Berechnet	50.7	7.1	19.7
Gefunden	49.7	8.1	19.4

**Tabelle 3:** Elementaranalyse von P(VFA).

Mittels differentialkalorimetrischer Messung wird eine Glasstufe bei  $153 \text{ }^\circ\text{C}$  gefunden, was in guter Übereinstimmung mit der Literatur ( $T_g = 150 \text{ }^\circ\text{C}^{62}$ ) liegt. Aus dem Infrarotspektrum seien hier nur die typischen Schwingungen für monosubstituierte Amide,  $\nu(\text{N-H})$   $3460 \text{ cm}^{-1}$ ,  $3051 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C=O})$   $1676 \text{ cm}^{-1}$  und  $\delta(\text{R}_2\text{NH})$   $1536 \text{ cm}^{-1}$  ausdrücklich erwähnt. Die übrigen Schwingungen entsprechen denen gesättigter Kohlenwasserstoffe und sind im experimentellen Teil (vgl. Abschnitt VIII.7.3) aufgeführt.

Eine Besonderheit der N-Vinylamide, also auch von VFA und P(VFA), ist die hohe Rotationsbarriere um die Bindung zwischen dem Carbonylkohlenstoffatom und dem Stickstoffatom der Amidgruppe<sup>82</sup>. Die resultierende Existenz zweier Konformere wird z. B. in den <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von P(VFA) deutlich. In Abbildung 25 sind *cis*- und *trans*-Form der Amidgruppe zusammen mit dem Protonenkernresonanzspektrum von P(VFA) und den Signalzuordnungen gezeigt. Die *trans*-Form ist die dominierende Konformation. Im <sup>13</sup>C-



**Abbildung 25:** Protonenkernresonanzspektrum (300 MHz, D<sub>2</sub>O) von P(VFA).

NMR-Spektrum (75 MHz, D<sub>2</sub>O, Natriumtrimethylsilylpropionat-d<sub>4</sub> als Standard) liegen die Resonanzen von *cis*- und *trans*-Konformation mit Ausnahme der bei  $\delta = 42.1$  ppm erscheinenden Methylengruppen ebenfalls deutlich voneinander getrennt vor. Für die *trans*-Konformation liegen die chemischen Verschiebungen der Methingruppe bei  $\delta = 45.4$  ppm und die der Carbonylgruppe bei  $\delta = 166.3$  ppm, während sie bei Vorliegen der *cis*-Konformation  $\delta = 50.4$  ppm bzw.  $169.7$  ppm betragen.

Die Angaben der Molekulargewichte aller in dieser Arbeit synthetisierten P(VFA) basieren auf GPC-Messungen in wässrigem Eluenten mit Kalibrierung durch Poly(ethylenoxid)-Standards. Die P(VFA) besitzen oft sehr breite Molekulargewichtsverteilungen, welche an den Rändern außerhalb des kalibrierten Bereichs liegen. Damit können die bestimmten Molekulargewichte nicht als verlässlich angesehen werden und nur zu vergleichenden Zwecken

zwischen den einzelnen P(VFA) verwendet werden. Nach diesem Exkurs in die Charakterisierung von P(VFA) soll nun, wie bereits angesprochen, die Synthese der Makroinitiatoren zur radikalischen Polymerisation behandelt werden, die später als Ausgangskomponenten zur Umsetzung von VFA unter Bildung von Blockcopolymeren eingesetzt werden.

## **IV.7.      Synthese von Makroinitiatoren für die freie radikalische Polymerisation**

### *IV.7.1.      Auswahl des Monomers für die Makroinitiatoren*

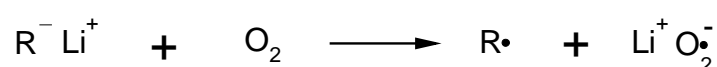
Für die Darstellung von Makroinitiatoren zur freien radikalischen Polymerisation von VFA wurde Styrol als Monomer gewählt. Neben der notwendigen Hydrophobie, welche die Synthese eines Amphiphils mit VFA erfordert, bietet Styrol weitere Aspekte, die zu dieser Entscheidung führen. Es läßt sich durch „lebende“ anionische Polymerisation zu Polystyrol (PS) mit sehr gut definierter Blocklänge umsetzen<sup>83</sup>. Des weiteren werden Polystyrole standardmäßig als Kalibrierungssubstanzen zur Molekulargewichtsbestimmung mittels GPC eingesetzt. Damit entsteht bei der Bestimmung der Molekulargewichte von PS-Proben mit dieser Methode kein Fehler aufgrund eines im Vergleich zur Kalibrierungssubstanz anderen Knäuelverhaltens, und die erhaltenen Werte sind sehr verlässlich. So dient die Möglichkeit der Synthese gut definierter PS-Blöcke mit genau bekanntem Molekulargewicht später zur Vereinfachung der Charakterisierung eines Blockcopolymeren. Zusätzlich ist die weitgehend einheitliche Funktionalisierung „lebender“ PS-Anionen mit diversen Abbruchreagenzien gut untersucht<sup>84</sup>. Auch über die Darstellung von Makroinitiatoren für die freie radikalische Polymerisation auf diesem Wege wurde berichtet<sup>85-88</sup>. In der vorliegenden Arbeit sollen Polystyrolhydroperoxid (PSOOH) nach Catala et al.<sup>85</sup> und Polystyrolazoinitiatoren (PS-Azo) nach Riess et al.<sup>87,88</sup> hergestellt werden.

### *IV.7.2.      Darstellung von Polystyrolhydroperoxid (PSOOH)*

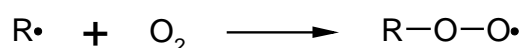
Obwohl die quantitative Funktionalisierung langlebiger carbanionischer Kettenenden mit verschiedenen Abbruchreagenzien einfacher ist als mit anderen Methoden, ist es zur Vermeidung von Nebenreaktionen oft notwendig, die Bedingungen für die Abbruchreaktion

genau einzustellen. Bezüglich der Oxidation von PS-Anion wurde schon früh über einen Viskositätsanstieg berichtet, wenn in THF gelöstes, bisfunktionelles Polystyrylnatrium Sauerstoff ausgesetzt wird<sup>89</sup>. Eine spätere Arbeit<sup>90</sup> referiert eine bimodale Molekulargewichtsverteilung der Produkte bei Abbruch von Polystyryllithium mit Sauerstoff, wobei das höhermolekulare Produkt die doppelte Molmasse des niedermolekularen besitzt. Diese Ergebnisse deuten auf die Kupplung der Ketten.

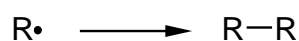
a) Elektronenübertragung auf Sauerstoff



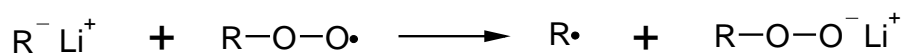
b) Peroxyradikalbildung



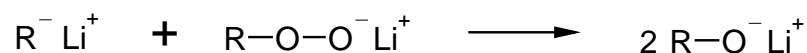
c) Kupplung (ein Beispiel)



d) Elektronenübertragung auf das Peroxyradikal



e) Alkoholatbildung



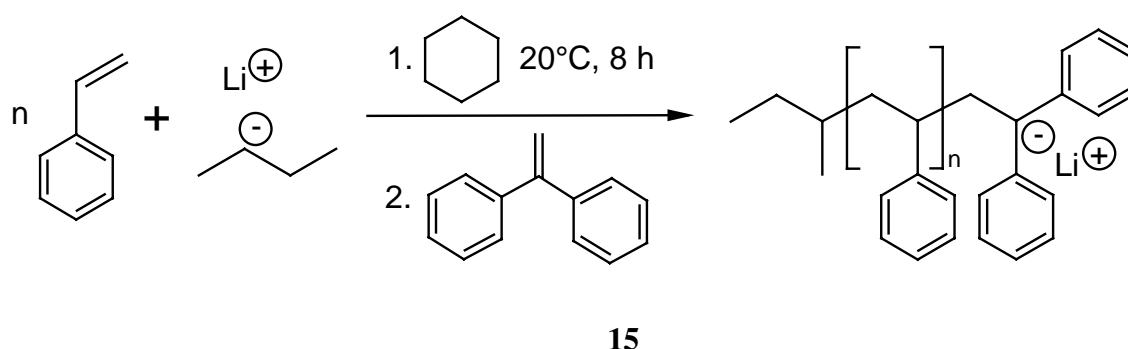
**Abbildung 26:** Die Oxidation von Carbanionen und Folgereaktionen.

Aus genaueren Untersuchungen der Umsetzung von Distyryldianionen mit Sauerstoff leiteten Catala et al.<sup>85</sup> ein allgemeines Schema möglicher Reaktionen ab, wie sie in Abbildung 26 gezeigt sind. Daraus folgt, daß eine niedrige Konzentration der „lebenden“ Kettenenden und eine hohe Sauerstoffkonzentration die Peroxidbildung b gegenüber den Reaktionen c - e in den Vordergrund stellt. In der Praxis wird eine hohe Sauerstoffkonzentration erreicht, indem die Lösung des „lebenden“ Anions in eine bei tiefen Temperaturen mit Sauerstoff gesättigte Lösung von THF gegeben wird. In der gleichen Arbeit durchgeführte Optimierungsversuche zur Darstellung von PSOOH in Lösung zeigen, daß die Modifizierung des „lebenden“ Kettenendes mit 1,1-Diphenylethen (**15**) und die Durchführung der Abbruchreaktion in Gegenwart von Lewis-Basen zu guten Funktionalisierungsgraden führen.

Dies ist zum einen mit der verbesserten elektronischen und sterischen Stabilisierung der Diphenylethyl- im Vergleich zur Styrylgruppe zu erklären. Zum anderen verhindern die Lewis-Basen die Aggregation der „lebenden“ Kettenenden. Beides trägt zur Verringerung der Kupplung der intermediären Makroradikale bei.

In derselben Publikation ist ein weiteres Verfahren beschrieben, die Bildung von Kupplungsprodukten zurück zu drängen. Dazu wird durch Gefriertrocknung des PS-Anions die Diffusion der Ketten verhindert, THF-Dampf eingeleitet und anschließend mit gasförmigem Sauerstoff umgesetzt.

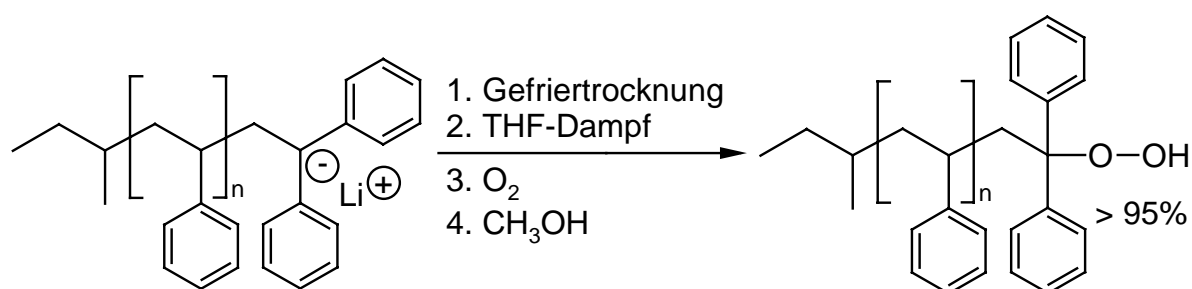
Hier wurde die Synthese von PSOOH nach diesem Verfahren, aber auch in Lösung durchgeführt. Zunächst kam Styrol in Cyclohexan mit 2-Butyllithium als Initiator bei Raumtemperatur zur anionischen Polymerisation (vgl. Abbildung 27). Es wurde so gearbeitet, daß



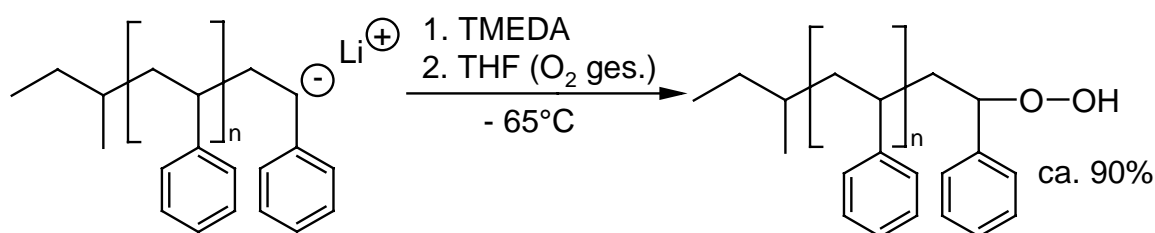
**Abbildung 27:** Anionische Polymerisation von Styrol und Modifikation des „lebenden“ Kettenendes mit 1,1-Diphenylethen (**15**).

die Konzentration der „lebenden“ Kettenenden im Bereich von  $10^{-2}$  mol/l lag. Vor der Umsetzung des gelösten PS-Anions mit Sauerstoff wurde das Kettenende mit 1,1-Diphenylethen (**15**) modifiziert und dann mit Tetramethylethyldiamin (TMEDA) in THF versetzt. Zur Abbruchreaktion in flüssiger Phase (vgl. Abbildung 28a) wurde die Lösung des Anions langsam in eine bei  $-65$  °C mit Sauerstoff gesättigte Lösung von absolutiertem THF getropft. Beim Abbruch nach Gefriertrocknung (vgl. Abbildung 28 b) des PS-Anions entfiel die Modifikation des Kettenendes, denn es wurde direkt bei Raumtemperatur zunächst THF-Dampf und dann Sauerstoff eingeleitet. Das genaue Vorgehen ist in Abschnitt VIII.4.1 beschrieben, und die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

a)



b)



**Abbildung 28:** Zwei Möglichkeiten zur Synthese von Polystyrylhydroperoxid (PSOOH) durch Endfunktionalisierung von PS-Anion mit Sauerstoff.

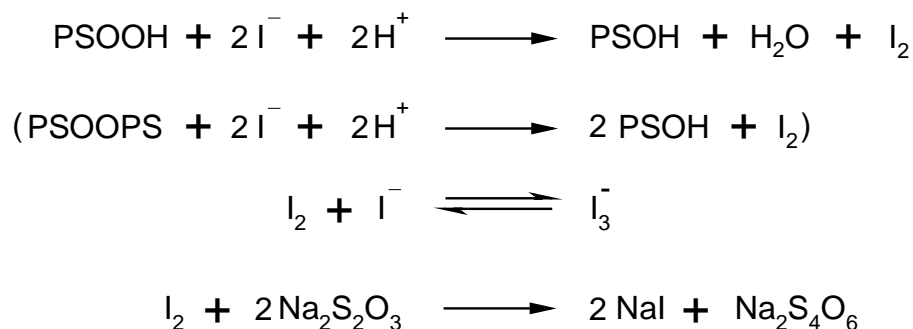
Polymer	M <sub>n,0</sub> (g/mol)	M <sub>n</sub> (g/mol)	Kupplung (%)	Max. Fkt. (%)
a) Abbruch in flüssiger Phase				
PSOOH-028	4100	5200	19	81
PSOOH-030	3700	4700	10	90
PSOOH-031	2800	3300	8	92
b) Abbruch in fester Phase				
PSOOH-051	9500	9700	5	95

**Tabelle 4:** M<sub>n,0</sub> der mit Methanol abgebrochenen PS-Anionen sowie M<sub>n</sub>, Kupplungsgrade und maximal mögliche Funktionalisierungsgrade mit Hydroperoxid bei Abbruch mit Sauerstoff bestimmt durch GPC-Messungen (Eluent THF; PS-Kalibrierung)

Von allen hier dargestellten PS-Anionen wurde je eine Probe entnommen und mit Methanol abgebrochen. Die mittels GPC bestimmten Molekulargewichtsverteilungen M<sub>n,0</sub> dieser Proben (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 1.05 – 1.09) dienen zum Vergleich mit denen (M<sub>n</sub>) der durch

Sauerstoff abgebrochenen PS. Letztere erweisen sich in allen Fällen als bimodal. Die Molekulargewichte der flächenanteilig jeweils größeren Signale stimmen mit denen der mit Methanol abgebrochenen Vergleichssubstanzen überein. Diese Flächenanteile entsprechen also der maximal möglichen Funktionalisierung mit Hydroperoxid. Bei der Abbruchreaktion in Lösung beträgt ihre Fläche 80 % - 90 % und für den Abbruch in fester Phase 95 % des gesamten Signals, wie auch Tabelle 4 zu entnehmen ist. Die verbleibende Fläche entspricht den jeweils möglichen Kupplungsprodukten. Diese Ergebnisse zeigen, daß Kupplungsreaktionen bei Abbruch von PS-Anion mit Sauerstoff unter den geeigneten Bedingungen in Lösung und noch besser in fester Phase weitgehend zurückgedrängt werden können.

Die verbleibende Frage ist der tatsächliche Hydroperoxidgehalt der hier synthetisierten PSOOH. Neben dem Hydroperoxid kommen als mögliche Nicht-Kupplungsprodukte Strukturen mit Hydroxyfunktion oder durch Übertragungsreaktionen entstandene, mit Wasserstoff terminierte PS in Frage, wie aus dem Schema in Abbildung 26 hervorgeht. In den Kupplungsprodukten kann des weiteren PS-Peroxid enthalten sein, dessen Menge nach den Untersuchungen von Quirk<sup>86</sup> allerdings vernachlässigbar ist. Eine hier durchgeführte iodometrische Bestimmung (vgl. Abbildung 29) des gesamten Peroxidgehaltes kann daher ohne einen großen Fehler mit dem Gehalt an Hydroperoxid gleichgesetzt werden.



**Abbildung 29:** Reaktionsgleichungen zur iodometrischen Peroxidbestimmung.

Die Durchführung fand gemäß der Beschreibung in Abschnitt VIII.4.1 statt. Aufgrund der Unlöslichkeit von PS in Wasser hatten die Bestimmungen in Anwesenheit von Toluol zu erfolgen. In Gegenwart organischer Lösungsmittel versagt jedoch der in wäßrigem Medium angewandte Iodstärkenachweis zur Endpunktserkennung bei der Titration. Dies ist die Ursache dafür, daß die in Tabelle 5 angegebenen Werte stark streuen.

Polymer	PS-028	PS-030	PS-031	PS-051
Kupplungsprodukte (%)	19	10	8	5
Peroxid (%)	36.6 ± 0.1	55.4 ± 15.1	81.7 ± 11.6	84.3 ± 9.8

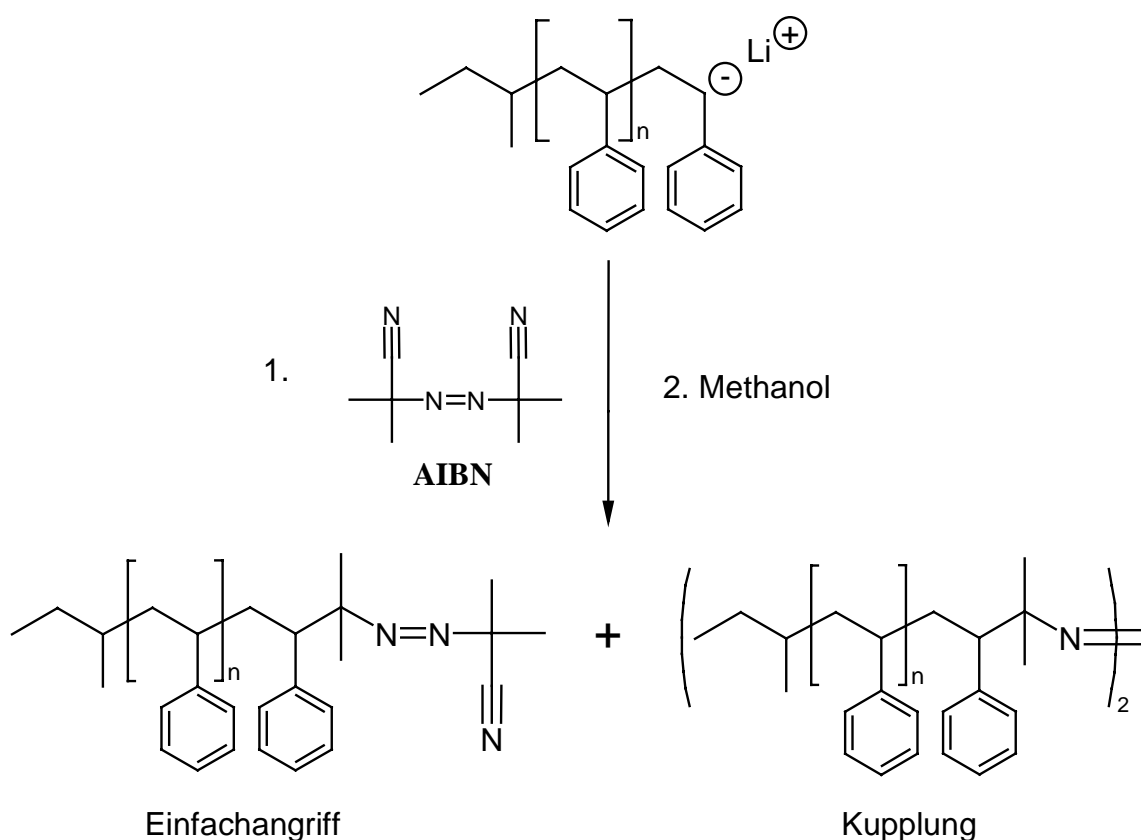
**Tabelle 5:** *Ergebnisse der iodometrischen Peroxidbestimmungen. Der Gehalt an Kupplungsprodukten basiert auf den Angaben in Tabelle 4.*

Für einen sinkenden Gehalt an Kupplungsprodukten in einer der hier dargestellten Substanzen läßt sich ein steigender Gehalt an Hydroperoxid erwarten. Trotz der großen Abweichungen zwischen den einzelnen Titrationsergebnissen einer gegebenen Probe ist dieser Trend bei den iodometrischen Bestimmungen auch zu erkennen. Während PSOOH-028 mit 19 % Kupplungsprodukt den geringsten Hydroperoxidgehalt aufweist, ist er für PSOOH-051 mit 84 % bei nur 5 % Kupplungsprodukt am höchsten.

Da eine präparative Abtrennung des PS-Hydroperoxid von den restlichen Produkten nahezu unmöglich erscheint, wurden die später beschriebenen Reinitiiierungsversuche mit den aus der anionischen Polymerisation erhaltenen Substanzen ohne weitere Reinigungsschritte vorgenommen. Zunächst soll aber auf die Darstellung weiterer Makroinitiatoren, der Polystyrolazoinitiatoren, eingegangen werden.

## IV.7.3. Darstellung von Polystyrolazoinitiatoren (PS-Azo)

Zur einstufigen Synthese von Polystyrolazoinitiatoren wurde gemäß den Arbeiten von Riess et al.<sup>87,88</sup> PS-Anion mit in THF gelöstem 2,2'-Azobis(isobutyronitril) (AIBN) abgebrochen (vgl. Abschnitt VIII.4.2). Die Darstellung des Anions erfolgte, wie im vorigen Abschnitt beschrieben. Die Abbruchreaktion führt hier ebenso wie der zuvor besprochene Abbruch mit Sauerstoff zu einem Gemisch von Produkten.



**Abbildung 30:** Synthese von PS-Azoinitiatoren durch Abbruch von PS-Anion mit AIBN.

Wie in Abbildung 30 gezeigt, wird durch einfachen nucleophilen Angriff des PS-Anions an AIBN ein Polystyrol mit endständiger Azogruppe gebildet. Daneben entstehen durch die Reaktion von zwei Anionen mit AIBN Kupplungsprodukte mit mittelständiger Azofunktion. Infolge dessen sind die Molekulargewichtsverteilungen der hier dargestellten PS-Azoinitiatoren bimodal. Von jedem hier zur Initiatorsynthese dargestellten PS-Anion wurde ein Teil mit Methanol abgebrochen und ein Referenzmolekulargewicht  $M_{n,0}$  bestimmt. Die

aus den GPC-Messungen bestimmten  $M_{n,0}$  sowie die Molekulargewichte  $M_n$  der Initiatoren sind in Tabelle 6 zusammengestellt. Dort sind auch die Anteile des Kupplungsprodukts und des aus einfachem Angriff an AIBN resultierenden Produktes aufgeführt, welche aus den entsprechenden Signalflächen in den Elugrammen ermittelt wurden.

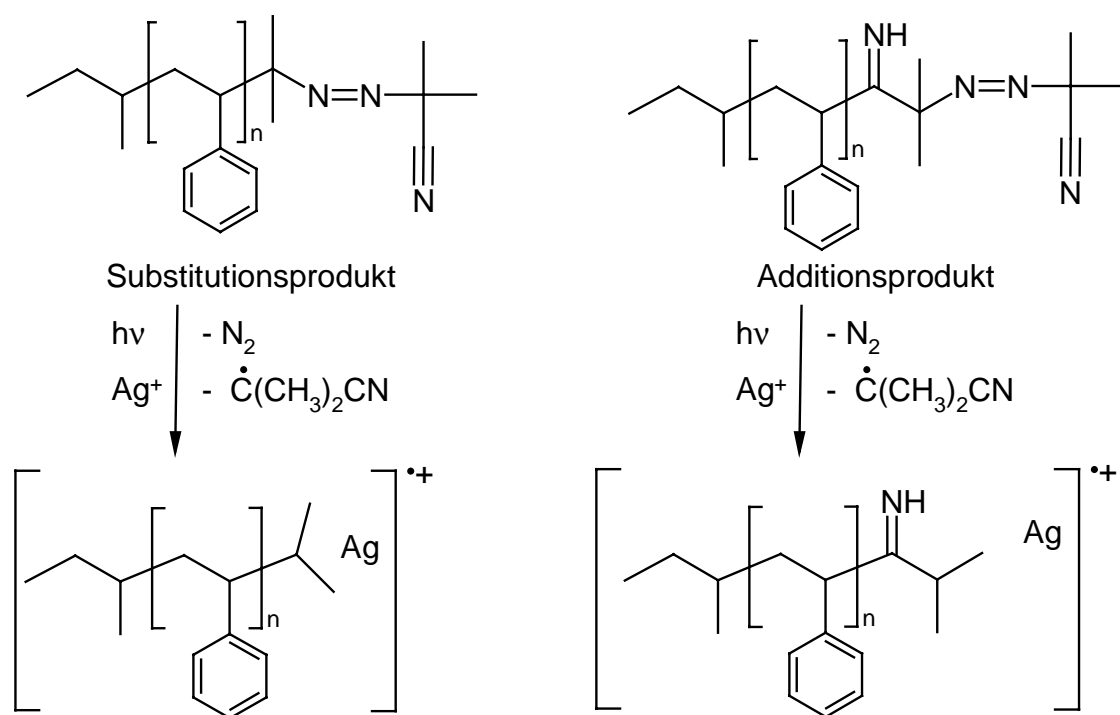
Polymer	$M_{n,0}$ (g/mol)	$M_n$ (g/mol)	Kupplung (%)	Einfachangriff (%)	Abbruch
PS-Azo-022	7300	8400	14	86	Normal
PS-Azo-023	7500	8700	20	80	Normal
PS-Azo-050	26000	29000	25	75	Invers
PS-Azo-052	2600	3200	30	70	Invers
PS-Azo-058	7000	8600	29	71	Normal

**Tabelle 6:**  $M_{n,0}$  der mit Methanol abgebrochenen PS-Anionen sowie  $M_n$ , Kupplungs- und Einfachangriffsgrade der synthetisierten Makroinitiatoren bei Abbruch mit AIBN bestimmt durch GPC-Messungen (Eluent THF; PS-Kalibrierung). „Normaler“ Abbruch entspricht der Zugabe des Abbruchreagenz zum PS-Anion. Bei „inverssem“ Abbruch wurde umgekehrt verfahren.

Der Einfluß der Stöchiometrie auf die Menge an Kupplungsprodukt wurde in der Form untersucht, daß der Abbruch entweder durch Zugabe der AIBN-Lösung zum PS-Anion (normaler Abbruch) oder umgekehrt (inverser Abbruch) erfolgte. Die theoretisch zu erwartende bevorzugte Bildung des Kupplungsprodukts bei normalem Abbruch wird anhand der Daten in Tabelle 6 jedoch nicht bestätigt. Vielmehr läßt sich kein eindeutiger Einfluß des Abbruchmodus auf die Produktzusammensetzung erkennen. Als mögliche Ursache hierfür kommt eine im Vergleich zum Zeitrahmen des Zusammengebens der Lösungen (ca. 5 min) langsame Abbruchreaktion in Frage.

Zur Strukturformel der Initiatoren ist zu erwähnen, daß anstelle der in Abbildung 30 gezeigten Produkte, die durch Substitution der Nitrilgruppe(n) des AIBN entstehen, auch die Addition des PS-Anions an die Nitrilgruppe(n) denkbar ist. Dies würde bei der Aufarbeitung zu Produkten mit Imingruppe(n) führen, wie eines in Abbildung 31 gezeigt und mit „Additionsprodukt“ bezeichnet ist. In der Gruppe von Riess<sup>88</sup> konnte jedoch durch die Verwendung von AIBN, dessen Nitrilgruppe radioaktiv mit  $^{14}\text{C}$  markiert war, anhand der geringen Radioaktivität der resultierenden Makroinitiatoren gezeigt werden, daß die Nitrilsubstitution der

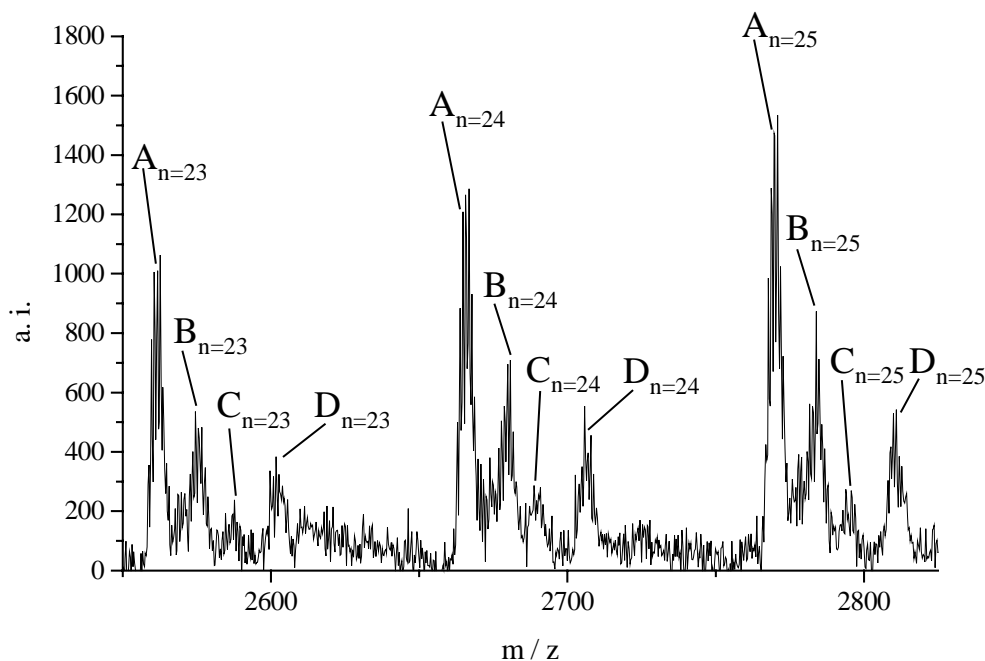
bestimmende Vorgang bei der Abbruchreaktion ist. In Übereinstimmung mit diesem Ergebnis weisen die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der hier dargestellten Produkte keine Resonanzen über  $\delta = 147$  ppm auf. Dies zeigt die Abwesenheit von Imingruppen an und spricht für die Bildung des Substitutionsproduktes.



**Abbildung 31:** Primäre Zerfallsprodukte der möglichen Addukte von PS-Anion an AIBN.

Ein weiterer Beleg dafür wird anhand der MALDI-ToF-Massenspektrometrie erhalten. In Abbildung 32 ist ein Ausschnitt des MALDI-ToF-Massenspektrums von Initiator PS-Azo-052 mit Silberionen zur Kationisierung dargestellt. Das Spektrum zeigt nicht die Signale des intakten Initiators, sondern die Massen von Fragmenten. Die Ursache dafür ist die bei der Meßmethode angewendete Verdampfung der Probe durch Laserlicht von 337 nm Wellenlänge im Vakuum, welche die Zersetzung der Azogruppe zur Folge hat. Die dabei theoretisch entstehenden primären PS-Fragmenten von Substitutionsprodukt und Additionsprodukt sind in Abbildung 31 gezeigt. Eine homologe Reihe von primären Initiatorfragmenten aus dem Additionsprodukt ( $m/z = 2627_{(n=23)}, 2731_{(n=24)}$ ) wird im gemessenen Spektrum (vgl. Abbildung 32) nicht beobachtet. Es sind jedoch vier Serien A - D zu verzeichnen, von denen sich Serie D den Primärfragmenten aus dem Substitutionsprodukt zuordnen läßt. Die weiteren

Serien, A – C, stimmen mit Massen überein, welche durch fortschreitende Fragmentierung zustande kommen.



**Abbildung 32:** Ausschnitt des MALDI-ToF-MS von Polystyrolazoinitiator PS-Azo-052, Polymerisationsgrade 23 bis 25. Solvent THF, Matrix Dithranol, Silbertrifluoracetat.

**Serie A:**  $C_4H_9-(C_8H_8)_n; Ag^+$ .  $m/z$ : 2557, 2661, 2765.

**Serie B:**  $C_4H_9-(C_8H_8)_n-CH_2; Ag^+$ .  $m/z$ : 2571, 2675, 2779.

**Serie C:**  $C_4H_9-(C_8H_8)_n-CH(CH_3); Ag^+$ .  $m/z$ : 2585, 2689, 2793.

**Serie D:**  $C_4H_9-(C_8H_8)_n-C(CH_3)_2; Ag^+$ .  $m/z$ : 2599, 2603, 2807.

Die hier dargestellten Makroinitiatoren wurden nun in Analogie zu den zuvor beschriebenen Polystyrolhydroperoxiden ohne eine vorherige Trennung der Kupplungsprodukte von den durch Einfachangriff erhaltenen Molekülen für die Synthese von Blockcopolymeren eingesetzt.

## IV.8. Polystyrolmakroinitiatoren in der radikalischen Polymerisation

Die Darstellung von Blockcopolymeren mittels freier radikalischer Polymerisation birgt gegenüber der „lebenden“ ionischen Polymerisation den Nachteil, daß große Mengen von Homopolymeren erhalten werden, die nach der Polymerisation aufwendig vom Blockcopolymer abgetrennt werden müssen.

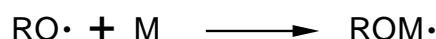
Bei der thermischen Zersetzung des Initiators ist die Ursache hierfür der sogenannte „Käfigeffekt“<sup>91</sup>, welcher die Initiatoreffizienz wesentlich bestimmt. Der Ausdruck beschreibt die Behinderung der Diffusion zweier durch den Initiatorzerfall gerade entstandener Radikale im Lösungsmittelkäfig. Die Folge ist die direkte Rekombination der Radikale, ohne daß eine Monomeranlagerung stattfindet. Im Falle eines Makroinitiators resultiert daraus das entsprechende „tote“, d. h. polymerisationsinaktive Homopolymer. Gerade beim Zerfall eines Azobispolystyrols, wie es zuvor in Abschnitt IV.7.3 beschrieben wurde, entstehen zwei diffusionsträge Polymerradikale, so daß der Käfigeffekt eine größere Rolle spielen wird als bei niedermolekularen Initiatorfragmenten. Folglich ist die Effizienz eines Makroinitiators, der wie ebenfalls in Abschnitt IV.7.3 gezeigt durch den Einfachangriff von PS-Anion an AIBN entsteht, höher als bei Azobispolystyrol, da das Isobutyronitrilfragment vergleichsweise leicht diffundiert. Die höhere Effizienz geht jedoch auf Kosten der Bildung von Homopolymeren des umgesetzten Monomers, deren Bildung vom niedermolekularen Fragment ausgeht.

Im Falle der Redoxinitiierung mit niedermolekularen Hydroperoxiden wurde gezeigt, daß das aus dem Initiatorzerfall resultierende Alkoxyradikal außer zur Wachstumsreaktion auch zur Oxidation des Eisen(II)-ions verbraucht wird (vgl. Abbildung 33)<sup>92</sup>. Folglich ist auch

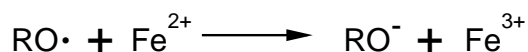
a) Initiatorzerfall



b) Monomeranlagerung



c) Reduktion des Makroradikals



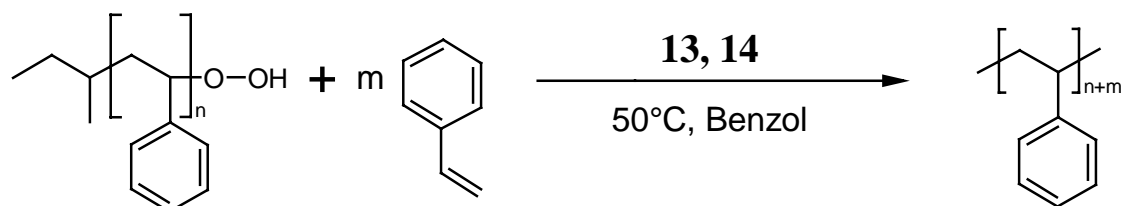
**Abbildung 33:** Mögliche Reaktionen bei der Redoxinitiierung.

hier die Bildung von Homopolymeren des Initiatorblocks zu erwarten, wenn es sich beim Initiator um ein Makrohydroperoxid handelt. Die beim Initiatorzerfall entstehenden Hydroxydionen hingegen verursachen keinen Kettenstart des umgesetzten Monomers. Mit dessen Homopolymerisation ist trotzdem zu rechnen, da Übertragungsreaktionen unabhängig von der Initiierungsmethode stattfinden. Aufgrund der eingeschränkten Möglichkeiten zur Polymerisation von VFA (vgl. Abschnitt IV.3) muß die Homopolymerbildung bei der hier gewählten Route für die Darstellung von Blockcopolymeren mit VFA-Segment jedoch in Kauf genommen werden. Ein weiterer wichtiger Punkt beim hier gewählten Syntheseweg sind die zwei verschiedenen Abbruchmodi in der radikalischen Polymerisation, Disproportionierung und Kombination. Diese führen immer zu einem Gemisch von Di- und Triblockcopolymeren. Wegen der kürzeren Darstellung sind die abgekürzten Bezeichnungen hier auf das jeweilige Diblockcopolymer beschränkt.

Nachstehend sind zunächst Vorversuche referiert, in denen die bereits dargestellten Initiatoren Polystyrolhydroperoxid (PSOOH)-031 zur Polymerisation von Styrol bzw. Polystyrolazoinitiator (PS-Azo)-050 gemäß einer Arbeit von Riess<sup>87</sup> zur Polymerisation von MMA verwendet wurden. Dann werden die Ergebnisse zum Einsatz der gleichen Initiatoren in der Polymerisation von VFA beschrieben und die Charakterisierung des Blockcopolymeres Polystyrol-*b*-Poly(N-vinylformamid) (PS-*b*-P(VFA)) dargelegt.

#### IV.8.1. *Verwendung von Polystyrolhydroperoxid als Redoxinitiator zur Polymerisation von Styrol*

Obwohl die Synthese des in Abschnitt IV.7.2 beschriebenen PS-Hydroperoxids in der Literatur dokumentiert ist<sup>85</sup>, existieren überraschenderweise keine Veröffentlichungen über seine Anwendung als Redoxinitiator. Diese wurde hier versucht, um die Polymerisation von Styrol auszulösen und damit eine Kettenverlängerung zu erreichen. Analog zur Homopolymerisation von Styrol mit Cumolhydroperoxid **12** in Abschnitt IV.6.1 wurde das Monomer mit Eisen(III)-acetylacetonat **13**, Benzoin **14** und PSOOH-031 ( $M_n = 3300 \text{ g/mol}$ ) in Benzol bei 50 °C umgesetzt (vgl. Abbildung 34 und Abschnitt VIII.10.1).



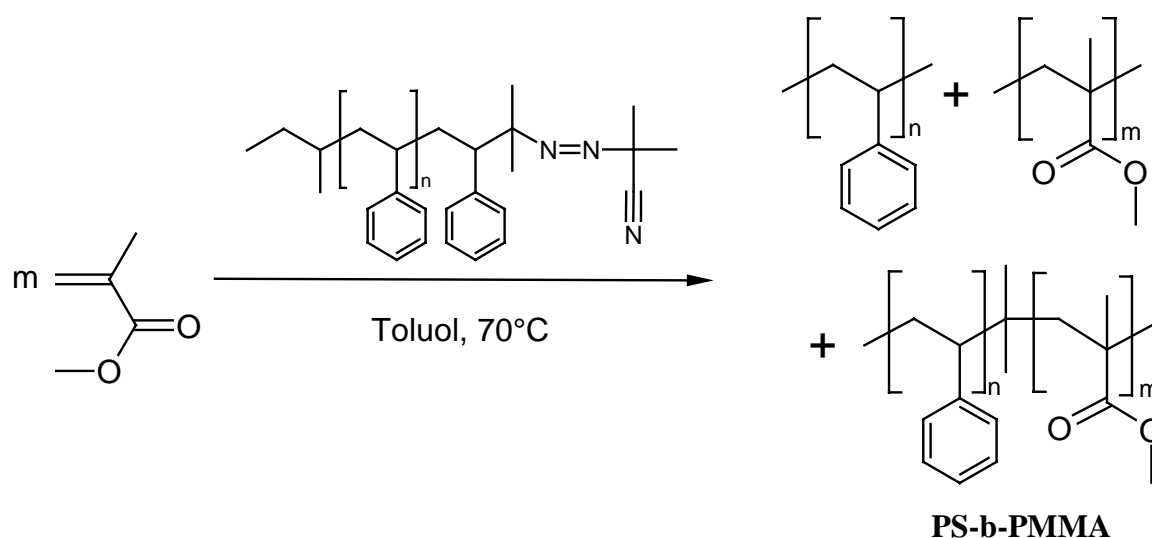
**Abbildung 34:** Kettenverlängerung von Polystyrol mit Hydroperoxidendgruppe. (Die Ethergruppe an der Verknüpfungsstelle der Segmente im Produkt ist der einfacheren Darstellung wegen nicht gezeigt).

Während für eine Referenzpolymerisation ohne den Schwermetallzusatz gravimetrisch kein Umsatz festgestellt wird, liegt der Umsatz für die katalysierte Reaktion bei 6 %. Das Elugramm aus der GPC-Messung der Reaktionsmischung weist zwei Signale auf. Das erste korrespondiert zur Ausgangssubstanz (PSOOH-031,  $M_n = 3300$  g/mol) und macht 45 % der gesamten Signalfläche aus (UV-Detektion). Das zweite Signal ist dem kettenverlängerten Polystyrol (PS)-055 ( $M_n = 41200$  g/mol,  $M_w / M_n = 2.20$ ) zuzuordnen, das 55 % der Gesamtfläche beider Signale entspricht. Unter Voraussetzung zweier Annahmen läßt sich aus dem Verhältnis der Molekulargewichte von Initiatorblock zu kettenverlängertem Produkt der Gehalt von Erstem in Letzerem berechnen. Die erste Annahme der Redoxinitiierung aller verlängerten Ketten ist zulässig, da in der nicht katalysierten Polymerisation kein Umsatz beobachtet wird und vorausgesetzt werden kann, daß alle verlängerten PS-055 durch die Redoxinitiierung mit PSOOH-031 gestartet werden. Zusammen mit der zweiten Annahme des Ausbleibens von Übertragungsreaktionen wird dann ein Gehalt von 8 % des Initiatorblocks im kettenverlängerten Produkt bei reinem Abbruch durch Disproportionierung bzw. 16 % bei Rekombination berechnet.

Unter Voraussetzung der Proportionalität zwischen Signalfläche und Konzentration der absorbierenden Einheiten (UV-Detektion) läßt sich weiter die Effizienz des Initiators bestimmen. Gewichtet man die zuvor berechneten Gehalte mit dem Flächenanteil des kettenverlängerten Produktes im GPC-Elugramm (0.55), so folgt ein Anteil von 4 % - 9 % aktiven Initiatorfragmenten an der Gesamtfläche des Elugrammes. Der Vergleich dieser Flächenanteile mit der Signalfläche des inaktiven Initiatoranteils (0.45) führt zu einer Initiatoreffizienz zwischen 9 % und 16 %.

IV.8.2. Verwendung eines Polystyrolazoinitiators zur radikalischen Polymerisation von Methylmethacrylat

Zur Darstellung von Polystyrol-*b*-poly(methylmethacrylat) (PS-*b*-PMMA)-136 wurde der Initiator PS-Azo-050 ( $M_{n,0} = 26000$  g / mol, vgl. Abschnitt IV.7.3) mit MMA in Toluol bei 70 °C für 40<sup>h</sup> polymerisiert (vgl. Abbildung 35). Wie in Abschnitt VIII.10.3 beschrieben,



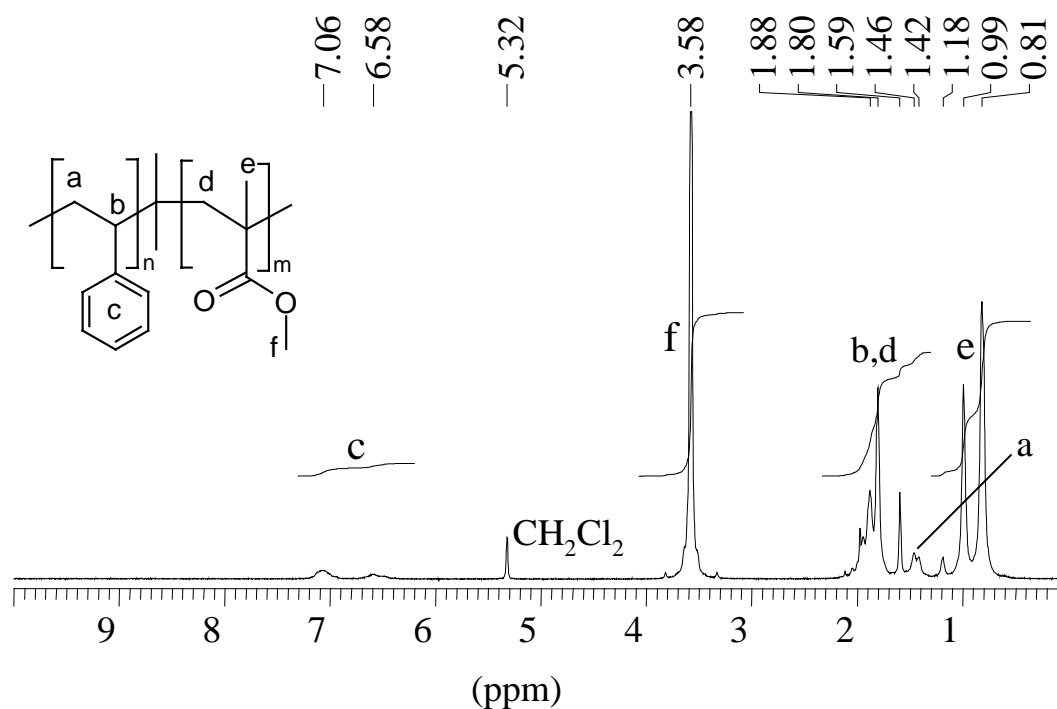
**Abbildung 35:** Synthese von PS-*b*-PMMA.

wurde der Ansatz nach der Reaktion vom Lösungsmittel befreit und dann mit Cyclohexan als exklusivem Lösungsmittel für das erhaltene gebliebene Homopolystyrol extrahiert. Zur Abtrennung des gebildeten Homo-PMMA wurde der zuvor verbliebene Rückstand mit Acetonitril extrahiert. Beim nun resultierenden Rückstand handelt es sich um das Blockcopolymer PS-*b*-PMMA. Aus den in Tabelle 7 aufgelisteten gravimetrischen Daten der Reaktion ist ein Einbau von nur 2 % des eingesetzten Polystyrolblockes in das Blockcopolymer ersichtlich. Des Weiteren wird ein PS-Anteil von 5 mol% in der Substanz errechnet.

Abbildung 36 zeigt das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Blockcopolymeres mit den Signalzuordnungen. Das Verhältnis der Intensitäten der Signale für den PS-Block im Aromatenbereich ( $\delta = 6.20$  ppm – 7.30 ppm) zum Methoxysignal des PMMA-Anteils ( $\delta = 3.58$  ppm) entspricht, ähnlich dem gravimetrisch bestimmten Ergebnis, einem Gehalt von 4.4 mol% PS im Blockcopolymer.

PS- <i>b</i> -PMMA-136	
PS-Azo-050 / g	1.400
MMA / g	4.000
Toluol / ml	5.0
Trockenmasse Rohprodukt / g	2.320
Reisoliertes PS / g	1.367
Homo-PMMA / g	0.375
PS- <i>b</i> -PMMA / g	0.581

**Tabelle 7:** Gravimetrische Daten der Synthese von PS-*b*-PMMA-136 mit PS-Azo-050.



**Abbildung 36:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) von PS-*b*-PMMA-136.

In der MMA-Polymerisation ist die Disproportionierung die dominante Abbruchreaktion. Unter der Annahme eines reinen Disproportionierungsabbruchs und einer untergeordneten Rolle von Übertragungsreaktionen läßt sich aus den eben genannten PS-Gehalten mit dem bekannten Molekulargewicht des PS-Blockes ( $M_n = 26000 \text{ g/mol}$ , vgl. IV.7.3) für das Blockcopolymer ein  $M_n$  von etwa 470000 - 590000 g/mol bestimmen. Dies ist jedoch nur ein Schätzwert, da bei solch kleinen Anteilen an PS eine Änderung von einem Prozent

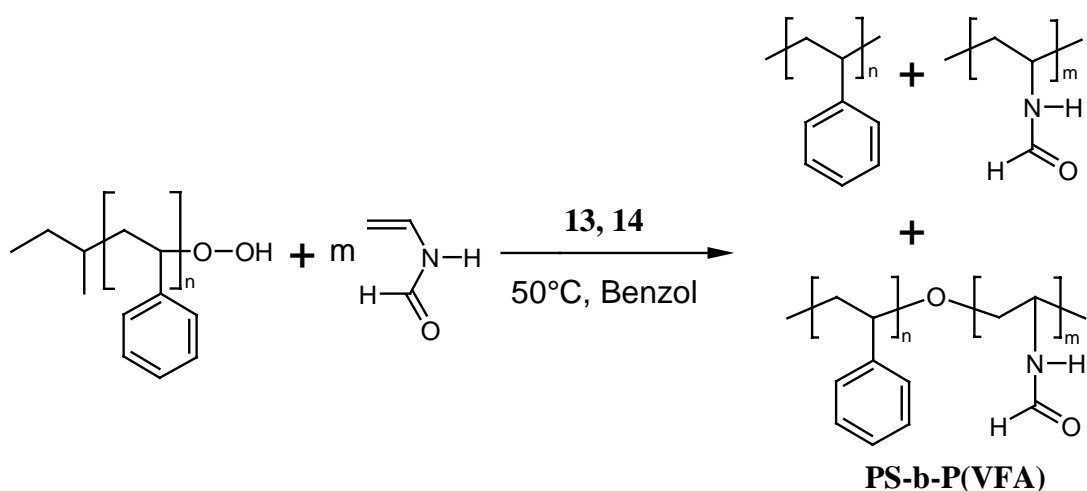
schon zu einer Differenz von  $10^5$  g/mol für die Molmasse des Blockcopolymers führt und da Übertragungsreaktionen sowie der Abbruch durch Kombination der Ketten eine gewisse Rolle spielen.

Die Molekulargewichtsbestimmung mittels GPC (Eluent THF, PS-Kalibrierung) ergibt für das PS-*b*-PMMA-136  $M_n = 243000$  g/mol bei einer Polydispersität von  $M_w / M_n = 3.47$ . Für das zuvor isolierte Homo-PMMA werden  $M_w / M_n = 5.17$  und ein Molekulargewicht von  $M_n = 88000$  g/mol erhalten. Das viel kleinere Molekulargewicht des Homo-PMMA im Vergleich zum Blockcopolymer kann durch die Annahme gedeutet werden, daß die sehr hochmolekularen PMMA bei der Extraktion mit Acetonitril nicht vollständig gelöst wurden. Des weiteren erklärt in der Blockcopolymerfraktion verbliebenes Homo-PMMA die Diskrepanz zwischen dem mittels GPC festgestellten Molekulargewicht des PS-*b*-PMMA und den viel höheren Werten, wie sie aus den gravimetrischen Daten oder den  $^1\text{H-NMR}$ -Daten berechnet wurden.

Das Experiment zeigt, daß die Initiatoreffizienz aufgrund der für Makroinitiatoren gewichtigen Rolle des Käfigeffektes nur sehr gering ist. Dem kann einzig durch eine Steigerung der Monomerkonzentration begegnet werden. Auf einen weiteren Vorversuch zur Darstellung von PS-*b*-PMMA in Substanz wurde hier dennoch verzichtet, da dies auch bei der anschließend diskutierten Darstellung der Zielsubstanz, Polystyrol-*b*-poly(*N*-vinylformamid) (PS-*b*-P(VFA)), nicht möglich ist. Dort erfordert die Unlöslichkeit der PS-Makroinitiatoren im VFA-Monomer den Einsatz eines Lösungsmittels.

#### IV.8.3. *Darstellung von Polystyrol-*b*-poly(*N*-vinylformamid) durch Redoxpolymerisation von *N*-Vinylformamid mit Polystyrolhydroperoxid als Initiator*

Der Versuch zur Synthese von PS-*b*-P(VFA)-137 durch die in Abbildung 37 dargestellte Redoxpolymerisation von VFA erfolgte in Analogie zur Kettenverlängerung von Polystyrol (vgl. Abschnitt IV.8.1) in Benzol bei 50 °C mit PSOOH-031 als Initiator. Die im experimentellen Teil, Abschnitt VIII.10.2 beschriebene Reaktion verlief hier jedoch nicht in Lösung, sondern als Fällungspolymerisation. Zur Aufarbeitung erfolgte zunächst die Extraktion des bei der Reaktion verbliebenen Homo-PS mit Benzol in einer Soxhlet-Apparatur. Zur Abtrennung des entstandenen Homo-P(VFA) wurde der verbliebene Rückstand in Wasser aufgeschlämmt und für 3 h bei 15000 U/min zentrifugiert. Nach Abpipettieren des klaren Überstandes wurde erneut mit Wasser aufgeschlämmt und zentrifugiert. Bei viermaliger



**Abbildung 37:** Redoxinitiierte Polymerisation von VFA mit PSOOH-031 als Initiator.

Wiederholung des Vorganges geht die nach der Trocknung aus dem klaren Überstand gewonnene Menge des Homo-P(VFA) gegen Null und das Blockcopolymer PS-*b*-P(VFA) verbleibt am Ende als schleimiger Rückstand.

Versuche zur Löslichkeit der Homopolymere sowie des neuen Blockcopolymer sind in Tabelle 8 zusammengefaßt. Das PS-*b*-P(VFA) zeigt sich in den für die Homopolymere gängigen Lösungsmitteln (und auch Gemischen, welche in Tabelle 8 nicht aufgeführt sind) unlöslich. Es löst sich lediglich in DMSO bei 80 °C – 100 °C, während in Wasser die Bildung einer trüben Dispersion beobachtet wird.

Lösungsmittel	PS	PS- <i>b</i> -P(VFA)	P(VFA)
Ethylacetat	+	-	-
THF	+	-	-
DMF	+	-	-
DMF + Lithiumchlorid	+	-	-
N,N-Dimethylacetamid	+	-	-
DMSO	+ (ab 80 °C)	+ (ab 80 °C)	+ (ab 80 °C)
Wasser	-	± (Dispersion)	+

**Tabelle 8:** Löslichkeitsversuche für PS-*b*-P(VFA) und die entsprechenden Homopolymere. Die Konzentration beträgt jeweils 2 mg Substanz pro ml Lösungsmittel.

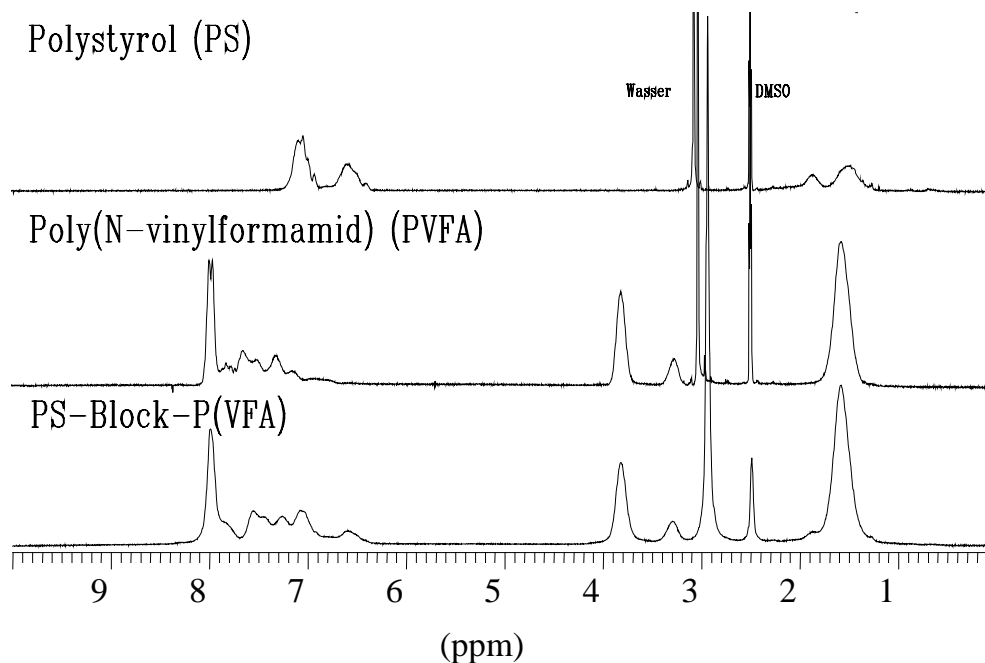
Die Trocknung und Auswaage aller bei der Aufarbeitung erhaltenen Fraktionen führt zu den in Tabelle 9 angegebenen gravimetrischen Daten. Wie dort ersichtlich ist, werden 95 % des eingesetzten PSOOH-031 nach der Reaktion wieder als Homopolymer isoliert. Folglich sind 5% PS, entsprechend 32 mg, in das Blockcopolymer eingebaut. So ergibt sich für die 164 mg an isoliertem Blockcopolymer ein Anteil von 14 mol% Styryleinheiten bzw. Blockanteile von PS / P(VFA) gleich 1 / 6.

<b>PS-<i>b</i>-P(VFA)-137</b>	
PSOOH-031 / g	0.620
VFA / g	10.00
Benzol / ml	10.0
Reisolirtes PS / g	0.588
Homo-P(VFA) / g	0.716
PS- <i>b</i> -P(VFA) / g	0.164

**Tabelle 9:** Gravimetrische Daten der Synthese von PS-*b*-P(VFA)-137 mit PSOOH-031.

In Abbildung 38 sind die Protonenkernresonanzspektren der isolierten Homopolymere und des PS-*b*-P(VFA)-137 unter analogen Meßbedingungen vergleichend dargestellt. Im Spektrum des Blockcopolymers dominieren die Resonanzen des P(VFA)-Blockes und verdecken die des PS-Blockes größtenteils. Die Signale der metaständigen Protonen in den Phenylgruppen bei  $\delta = 6.60$  ppm und der Methinprotonen im Kettenrückgrat bei  $\delta = 1.85$  ppm weisen jedoch eindeutig auf den PS-Block hin. Neben den gravimetrischen Daten läßt auch die quantitative Auswertung des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums von PS-*b*-P(VFA)-137 die Untersuchung des PS-Anteils zu. Hierzu wird die Signalintensität der Methinprotonenresonanzen des P(VFA)-Blockes von  $\delta = 3.20 - 4.20$  ppm gegen die Summe der Signalintensitäten der amidischen und der aldehydischen Protonen aus dem P(VFA)-Anteil sowie der phenylischen Protonen aus dem PS-Anteil von  $\delta = 6.20 - 8.40$  ppm gewichtet. Daraus wird ein Gehalt von 10 mol% Styryleinheiten im Blockcopolymer berechnet, was einem Verhältnis von PS / P(VFA) gleich 1 / 9 entspricht. Die Abweichung vom gravimetrisch bestimmten Wert (14 mol%, PS / P(VFA) gleich 1 / 6) ist auf die Genauigkeit der Integration des NMR-Spektrums zurückzuführen, welche durch die leichte Überlappung

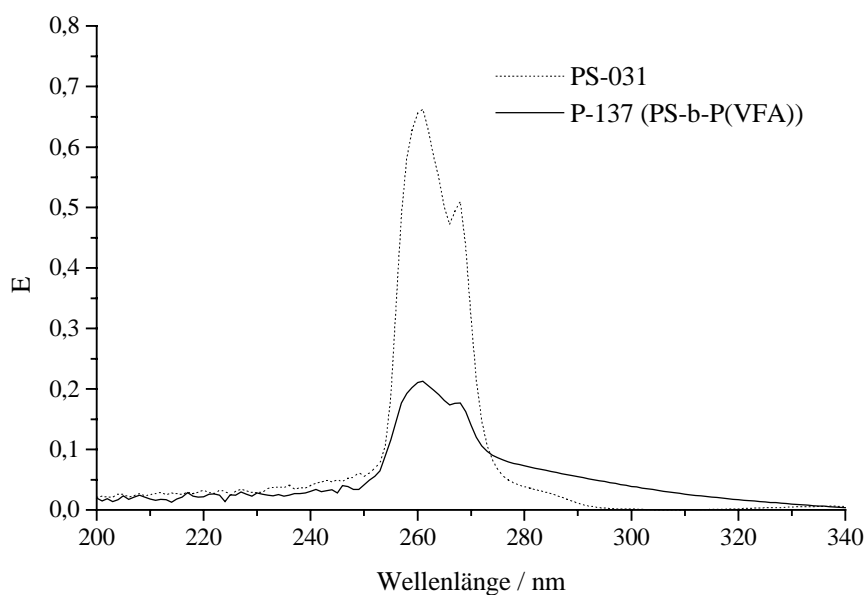
des Signals der Methinprotonenresonanzen des P(VFA)-Blockes mit dem Lösungsmittelsignal eingeschränkt ist.



**Abbildung 38:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von PS, P(VFA) und PS-*b*-P(VFA)-137 (jeweils 300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 90 °C).

In Abbildung 39 sind die UV-Spektren von PS-031 und dem daraus hervorgehenden PS-*b*-P(VFA)-137 dargestellt. Das Absorptionsmaximum der Phenylgruppen ist in beiden Fällen bei 261 nm zu beobachten. Aus der Extinktion im Absorptionsmaximum und dem Extinktionskoeffizienten  $\epsilon_{\max} = 257$  für die Phenylgruppen<sup>93</sup> kann mit Hilfe des Lambert-Beer'schen Gesetzes die Stoffmenge der Styryleinheiten in der Probe berechnet werden. Daraus läßt sich mit der bekannten Einwaage die Stoffmenge an VFA-Einheiten in der Probe bestimmen. Aus der quantitativen Auswertung des UV-Spektrums resultiert schließlich ein Verhältnis der Blockanteile PS / P(VFA) von 1 / 7 bzw. ein Gehalt von etwa 12 mol% Styryleinheiten in der Substanz. Dieses Ergebnis liegt genau zwischen dem gravimetrisch und NMR-spektroskopisch bestimmten Wert.

Wegen der ausschließlichen Löslichkeit des synthetisierten PS-*b*-P(VFA) in heißem Dimethylsulfoxid konnten Molekulargewichtsbestimmungen mit den üblichen Methoden (z. B. GPC oder Osmometrie) nicht zugänglich gemacht werden. Dennoch ist mit folgender



**Abbildung 39:** UV-Spektren von PS-031 ( $c = 28 \text{ mg/l}$ ) und PS-*b*-P(VFA)-137 ( $c = 400 \text{ mg/l}$ ) im Vergleich. Lösungsmittel DMSO, Temperatur  $80^\circ\text{C}$ .

Überlegung eine indirekte Abschätzung des Molekulargewichtes möglich: Aus den zuvor bestimmten Stoffmengenanteilen an Styrylgruppen im Blockcopolymer und der mit  $2800 \text{ g/mol}$  bekannten, 27 Repetiereinheiten entsprechenden Größe des PS-Blockes läßt sich die Anzahl der VFA-Monomereinheiten pro PS-Block errechnen. Je nach Abbruchmodus der VFA-Polymerisation werden damit verschiedene Molekulargewichte erzielt. Die resultierenden Ergebnisse sind in Tabelle 10 zusammengestellt. Aus Tabelle 10 ergibt sich ein Molekulargewicht des Blockcopolymer, das zwischen  $14300 \text{ g/mol}$  (Gravimetrie, Disproportionierung) und  $40000 \text{ g/mol}$  ( $^1\text{H-NMR}$ , Rekombination) liegt.

Methode	Verhältnis PS / P(VFA)	Repetiereinheiten Styrol / VFA	Blocklängen in g / mol	
			Disprop. PS / P(VFA)	Rekombination PS / P(VFA) / PS
Gravimetrie	1 / 6	27 / 162	2800 / 11500	2800 / 23000 / 2800
UV	1 / 7	27 / 189	2800 / 13400	2800 / 26800 / 2800
$^1\text{H-NMR}$	1 / 9	27 / 243	2800 / 17300	2800 / 34600 / 2800

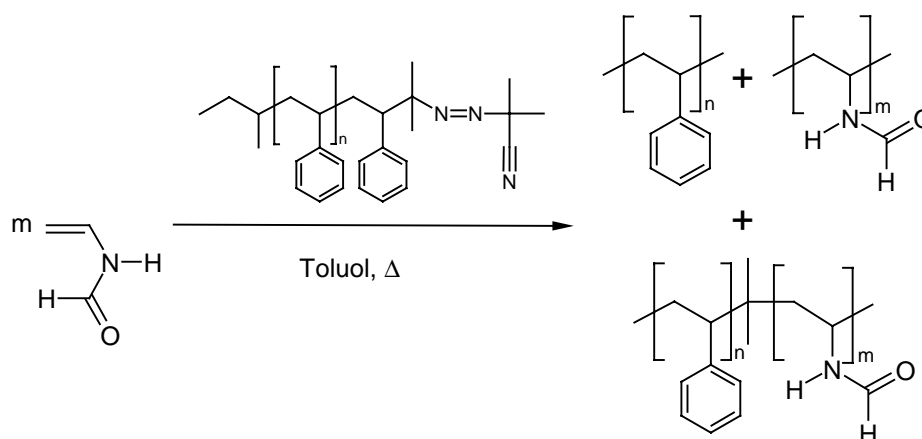
**Tabelle 10:** Abschätzung des Molekulargewichtes von PS-*b*-P(VFA)-137 anhand der gravimetrischen, UV- und  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Daten.

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des Blockcopolymers werden für den P(VFA)-Block die Aliphatenresonanzen bei  $\delta = 41.4, 41.9, 45.7$  ppm und die Carbonylresonanzen bei  $\delta = 160.3$  sowie  $163.5$  ppm nachgewiesen, während für den PS-Anteil die Resonanzen der Phenylkohlenstoffatome bei  $\delta = 125.2$  (para),  $126.9$  (ortho),  $127.6$  (meta) und  $145.0$  ppm (ipso) beobachtet werden. Die aliphatischen Kohlenstoffkerne des PS-Blockes werden mit DMSO- $d_6$  als Lösungsmittel nicht detektiert, was auch für das Spektrum des entsprechenden Homo-PS gilt. Die Resonanz des Lösungsmittels um  $\delta = 39.5$  ppm verdeckt die Aliphatensignale des PS-Blocks. Dies kann jedoch nicht umgangen werden, da DMSO für PS-*b*-P(VFA) das einzige geeignete Lösungsmittel ist.

Das im Vergleich zu den entsprechenden Homopolymeren völlig unterschiedliche Löslichkeitsverhalten und die anderen Untersuchungen deuten bei der hier untersuchten Substanz allesamt auf das Vorliegen des stark amphiphilen PS-*b*-P(VFA). Keine der Methoden beweist jedoch die Verknüpfung der Blöcke. Auf diese Problematik wird in Abschnitt IV.10 näher eingegangen, zunächst werden aber die Ergebnisse der Experimente zur Synthese von PS-*b*-P(VFA) mit Makroazoinitiatoren dargelegt.

#### IV.8.4. Darstellung von Polystyrol-*b*-poly(*N*-vinylformamid) durch Initiierung von *N*-Vinylformamid mit Polystyrolazoinitiatoren

In Analogie zur Darstellung von PS-*b*-PMMA-136 in Abschnitt IV.8.2 wurde hier VFA mit den zuvor dargestellten PS-Azoinitiatoren polymerisiert (vgl. Abbildung 40 und VIII.10.4). Um den Makroinitiator zu lösen, wurde Toluol verwendet.



**Abbildung 40:** Synthese von PS-*b*-P(VFA) mit Polystyrolazoinitiatoren.

In Tabelle 11 sind die Ergebnisse zweier typischer Ansätze gezeigt, in denen 0.5 g Initiator PS-Azo-022 ( $M_{n,0} = 7300$  g/mol) in 15 ml Toluol gelöst mit 2.5 g VFA bei 80-100 °C und einer Reaktionszeit von 150 min umgesetzt wurde. Die Aufarbeitung und die Charakterisierung erfolgten, wie es in Abschnitt IV.8.3 für das durch Redoxinitiierung synthetisierte PS-*b*-P(VFA) beschrieben ist.

Polymer	PS- <i>b</i> -P(VFA)-149	PS- <i>b</i> -P(VFA)-150
<b>T / °C</b>	100 °C	80 °C
<b>Reisolirtes PS / g</b>	0.452	0.488
<b>Homo-P(VFA) / g</b>	0.973	0.582
<b>PS-<i>b</i>-P(VFA) / g</b>	0.219	0.092
<b>Effizienz PS-Ini / %</b>	9.6	2.4
<b>mol% Styrol im Block<sub>gravim.</sub> / g</b>	16.1	9.3
<b>mol% Styrol im Block<sub>NMR.</sub> / g</b>	n. f.*	7.4

**Tabelle 11:** Polymerisation von VFA (2.5 g) in Toluol (15 ml) mit Initiator PS-Azo-022 ( $M_{n,0} = 7300$  g/mol) (0.5 g) bei verschiedenen Temperaturen und einer Reaktionszeit von 150 min. \*Konnte nicht festgestellt werden, da die entsprechende Resonanz mit dem Signal von Wasser in der Probe überlappt.

Wie zuvor bei der Darstellung von PS-*b*-PMMA-136 (vgl. Abschnitt IV.8.2) ist die Blockeffizienz aufgrund des Käfigeffektes gering. So werden nach der Reaktion über 90 % des eingesetzten PS als Homopolymer wieder isoliert. In Tabelle 11 zeigt sich die wachsende Rolle des Käfigeffektes mit sinkender Temperatur daran, daß bei 100 °C ein Anteil von 9.6 % des eingesetzten PS-Azoinitiators zur Bildung von Blockcopolymer führt, während es bei 80 °C nur 2.4 % sind. Mit den gravimetrischen Daten bzw. den NMR-spektroskopischen Daten aus Tabelle 11 werden die in Tabelle 12 aufgeführten Daten für die Molekulargewichte der Substanzen erhalten.

Polymer <sub>Method</sub>	Verhältnis PS / P(VFA)	Einheiten Styrol / VFA	Blocklängen in g / mol	
			Disprop. PS / P(VFA)	Rekombination PS / P(VFA) / PS
PS- <i>b</i> -P(VFA)-149 <sub>gravim.</sub>	1 / 5	70 / 364	7300 / 25900	7300 / 51800 / 7300
PS- <i>b</i> -P(VFA)-150 <sub>gravim.</sub>	1 / 10	70 / 683	7300 / 48500	7300 / 97000 / 7300
PS- <i>b</i> -P(VFA)-150 <sub>NMR</sub>	1 / 13	70 / 875	7300 / 62300	7300 / 124600 / 7300

**Tabelle 12:** Abschätzung der Molekulargewichte der PS-*b*-P(VFA) anhand der gravimetrischen und NMR-spektroskopischen Daten.

#### IV.8.5. Diskussion der mit den Polystyrolmakroinitiatoren erzielten Ergebnisse in der Synthese von Blockcopolymeren mit Poly(*N*-vinylformamid)-Segment

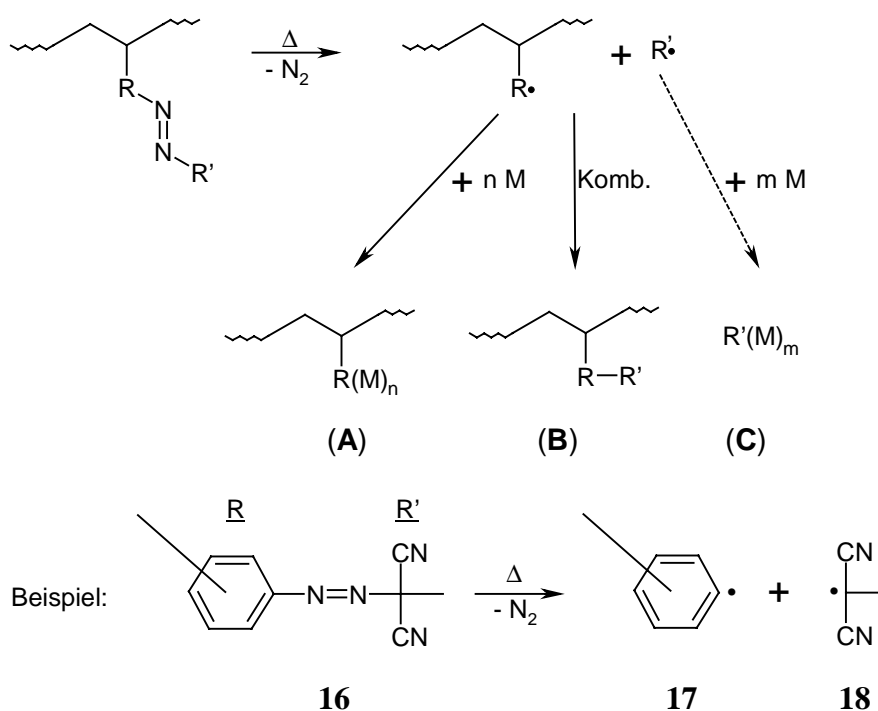
Die in den voraus gegangenen Abschnitten gemachten Angaben zur Effizienz der Makroinitiatoren beruhen auf der Berechnung des prozentualen Anteils der eingesetzten Masse an Makroinitiator, der in das Blockcopolymer eingebaut wird. Die Ergebnisse zeigen allesamt die niedrige Effizienz monofunktionaler Makroinitiatoren in der radikalischen Polymerisation, welche 10 % nicht übersteigt, gleichgültig, ob der Initiator thermisch oder durch Redoxkatalyse zersetzt wird. Berücksichtigt man die unvollständige Funktionalisierung der Initiatorsubstanzen, so ist ihre tatsächliche Effizienz etwas höher einzustufen als zuvor angegeben. Folgendes Beispiel zeigt jedoch, das sich am Gesamtbild wenig ändert: Bei der Polymerisation von VFA mit PS(OH)-031 (zu ca. 80 % mit Hydroperoxid funktionalisiert) wurden 5 % der eingesetzten Substanz in das Blockcopolymer eingebaut. Folglich führte eine quantitative Funktionalisierung mit Hydroperoxid ebenfalls nur zu einem Einbau von 6 % des Initiatorblockes in das Copolymer.

So verbleibt aufgrund der begrenzten Initiatoreffizienz einerseits das Homopolymer des Initiatorblockes in der Reaktionsmischung. Andererseits entsteht, wie eingangs (vgl. Abschnitt IV.8) diskutiert, auch Homopolymer des zweiten, umgesetzten Monomers. Die hier diesbezüglich gefundenen Resultate manifestieren die erhebliche Rolle von Übertragungsreaktionen in der Polymerisation von VFA. Während bei der Synthese von PS-*b*-P(VFA) unabhängig von den Reaktionsbedingungen zwischen 85 % und 90 % des umgesetzten VFA Homopolymerisat ergeben, werden in dem ähnlich durchgeführten Versuch zur Polymerisation von MMA nur 41 % zu Homopolymer umgesetzt.

Die ausschließliche Möglichkeit, VFA durch radikalische Polymerisation zu Molekulargewichten  $>10^3$  g/mol umzusetzen, hat zur Auswahl der zuvor beschrifteten Syntheseroute für PS-*b*-P(VFA) geführt. Die Ergebnisse zeigen jedoch, daß die Effizienz der verwendeten Makroinitiatoren gering ist und erhebliche Mengen an Homopolymeren gebildet werden. Das in geringer Ausbeute entstehende Blockcopolymer kann zwar isoliert werden, aber der präparative Nutzen der verwendeten Syntheseroute ist sehr eingeschränkt. Im folgenden Abschnitt soll ein möglicher Ansatz zur Verbesserung der Initiatoreffizienz untersucht werden.

## IV.9. Asymmetrische Azoinitiatoren

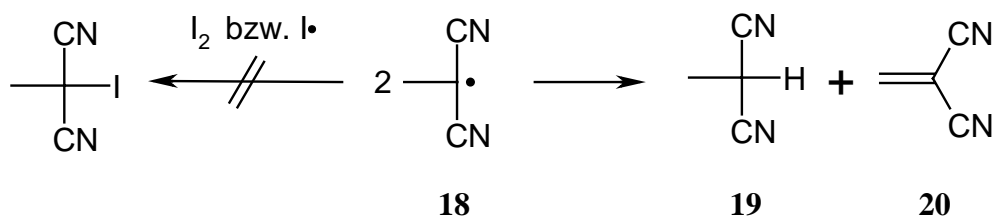
Die Verwendung von Polymeren mit in bestimmter Weise asymmetrisch substituierten Azofunktionen in der Seitenkette als Initiatoren zur Propfcopolymerisation führt nach Nuyken et al.<sup>94,95</sup> zu hohen Propfausbeuten bei zu vernachlässigender Bildung an Homopolymer des aufgepropften Monomers. Hierzu muß die asymmetrische Substitution der Azogruppe derart beschaffen sein, daß bei ihrem Zerfall am Polymerrückgrat ein zur Initiierung fähiges Radikal entsteht (vgl. Abbildung 41, Reaktionspfad **A**) Währenddessen darf das andere Initiatorfragment möglichst keinen Einfluß auf die Polymerisation haben (Vermeidung von Pfad **C**). In jedem Falle wird aber die direkte Kombination der Fragmente aufgrund des Käfigeffektes (Pfad **B**) nicht zu unterdrücken sein.



**Abbildung 41:** Die Phenylazo(methylmalodinitril)gruppe **16** als Beispiel für einen asymmetrischen Azoinitiator und die Reaktionsmöglichkeiten der Fragmente.

Eine der Strukturen, die die genannten Kriterien in der Propfcopolymerisation gut erfüllt, ist die Phenylazo(methylmalodinitril)gruppe<sup>94</sup> **16**. Das beim Initiatorzerfall entstehende Phenylradikal **17** wirkt initiierend, während das Methylmalodinitrilradikal **18** diesbezüglich

reaktionsträger ist. Darauf weist die Untersuchung des Zerfalls von Phenylazo(methylmalodinitril) in Gegenwart von Iod als Radikalfänger<sup>96</sup> hin. Dort wurden außer Iodbenzol keine anderen halogenierten Produkte gefunden. Vielmehr konnten die Disproportionierungsprodukte des Methylmalodinitrilradikals **18**, Methylmalodinitril **19** und 1,1-Dicyanoethen **20**, nachgewiesen werden (vgl. Abbildung 42).

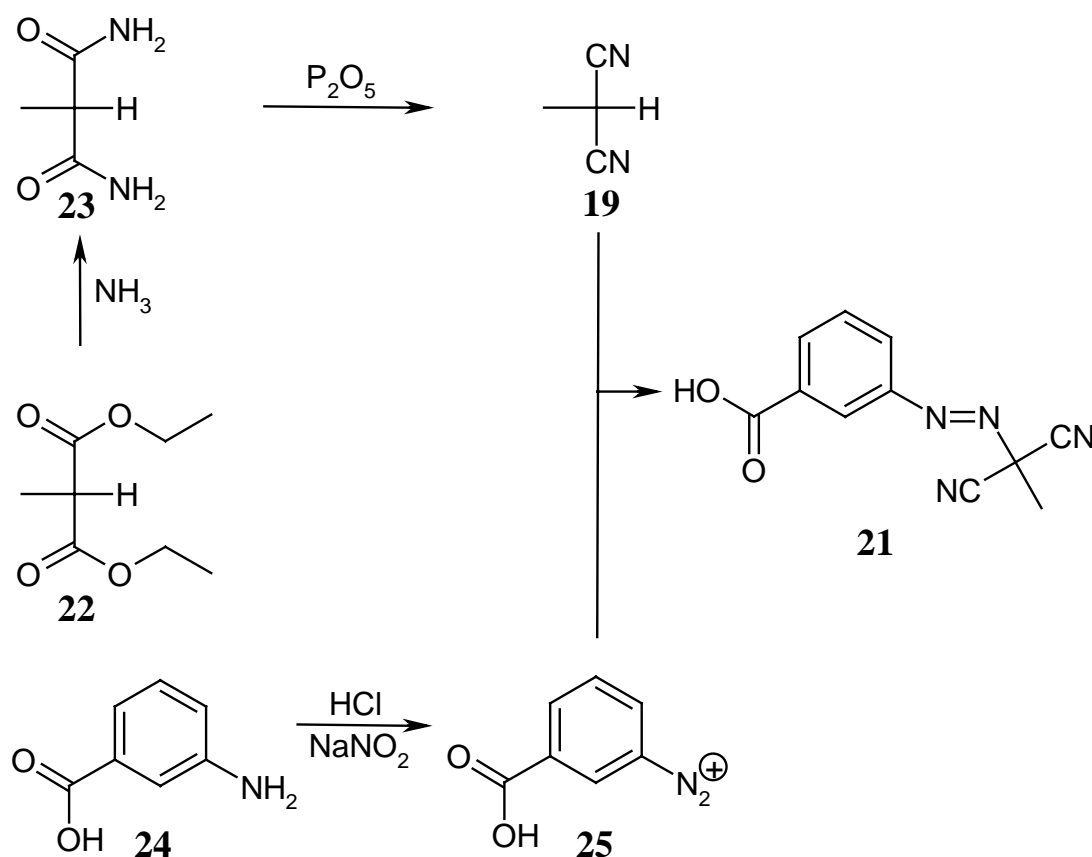


**Abbildung 42:** Ergebnisse der Einfangexperimente von Methylmalodinitril mit Iod<sup>96</sup>.

Neben einer Analyse der Reaktivität der Radikale durch Einfangreagenzien ist es jedoch von erhöhtem Interesse, das Schicksal der Initiatorfragmente in einem Polymerisationsexperiment zu untersuchen. Hierzu eignet sich die MALDI-ToF-Massenspektrometrie, mit der man das erhaltene Polymerisat auf den Einbau der verschiedenen Initiatorfragmente als Endgruppen prüfen kann.

#### IV.9.1. Polymerisation von Methylmethacrylat mit 3-[(1,1-Dicyanoethyl)azo]benzoesäure (**21**) und Endgruppenanalyse am Polymerisat mittels MALDI-ToF-Massenspektrometrie

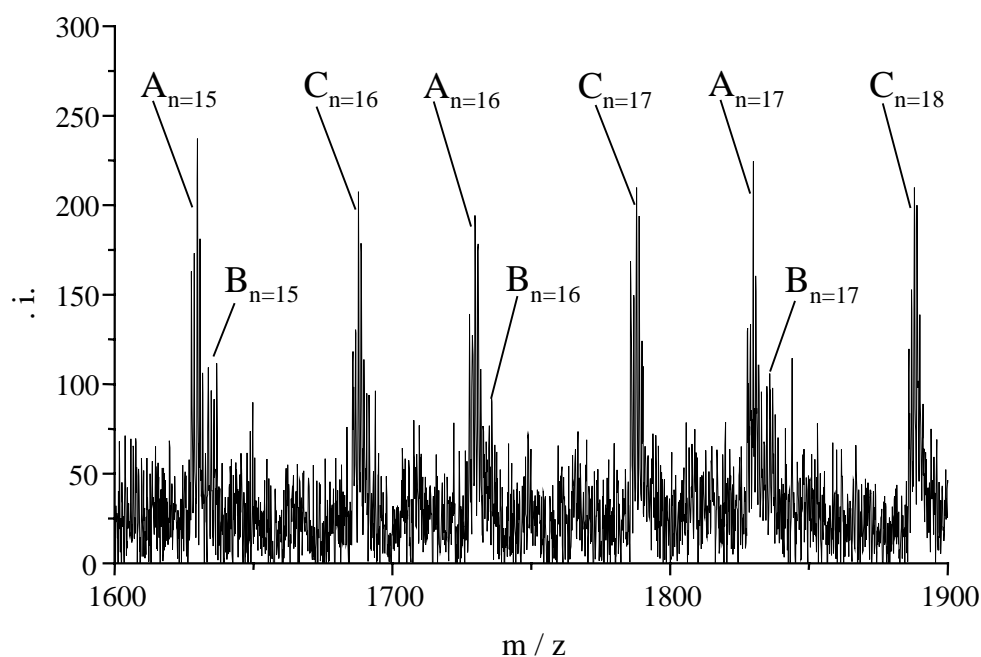
Hierzu wurde zunächst der asymmetrische Azoinitiator 3-[(1,1-Dicyanoethyl)azo]benzoesäure<sup>97</sup> (**21**) synthetisiert. Wie in Abbildung 43 gezeigt und in Abschnitt VIII.5 genauer beschrieben, geht man dabei von Methylmalonsäurediethylester **22** aus. Deswegen Amidierung in konzentrierter Ammoniaklösung und anschließende Dehydratisierung mit Phosphor(V)-oxid<sup>98</sup> führen zu Methylmalonsäuredinitril **19**. Dieses wird in Acetat gepufferter Lösung mit dem Diazoniumsalz **25** der 3-Aminobenzoessäure **24** zur Zielverbindung **21** gekuppelt.



**Abbildung 43:** Synthese von 3-[(1,1-Dicyanoethyl)azo]benzoesäure (**21**).

Der asymmetrische Azoinitiator **21** wurde zur radikalischen Polymerisation von MMA in Dioxan bei 80 °C eingesetzt. Die Untersuchung der Endgruppen im Polymerisat soll mittels MALDI-ToF-Massenspektrometrie erfolgen. Um eine möglichst gute Auflösung der Spektren zu erhalten, wird eine kurze Kettenlänge des Produktes angestrebt. Die Konzentrationen von Initiator und Monomer wurden deshalb zu 0.5 mol/l bzw. 0.75 mol/l gewählt. So läßt sich mit einer Zerfallskonstante  $k_z$  des Initiators<sup>99</sup> von etwa  $10^{-5} \text{ s}^{-1}$ , einer MMA-Wachstumskonstante<sup>100</sup>  $k_w$  von etwa  $1000 \text{ mol/l} \cdot \text{s}$ , einer Abbruchkonstante<sup>100</sup>  $k_{abbr}$  von  $44 \cdot 10^6 \text{ mol/l} \cdot \text{s}$  und einer „efficiency“  $f$  von 0.5 unter Annahme des Bodenstein'schen Stationaritätsprinzips (vgl. Gleichung VII, Abschnitt II.1.5) für das entstehende PMMA-165 eine Kettenlänge von 15 Monomereinheiten berechnen. Aus der GPC-Messung der Probe wird ein Molekulargewicht von  $M_n = 3600 \text{ g/mol}$  (THF als Eluent und Kalibrierung mit PMMA-Standards) bestimmt. Damit ist die Kettenlänge gut doppelt so hoch wie vorausgesagt, aber noch in einem Bereich, der MALDI-ToF-massenspektrometrische Messungen ausreichender Auflösung erlaubt.

Ein Ausschnitt des MALDI-ToF-Massenspektrums der mittels Lithiumionen kationisierten Substanz ist in Abbildung 44 dargestellt. Dort sind drei Serien, A, B und C von Signalen der Polymerisationsgrade 15 bis 18 zu erkennen. Die Massenverteilungen der einzelnen Serien weisen auf Produkte hin, die ausschließlich durch Disproportionierungsabbruch entstanden sind. Für die Serien A und B werden Massen gefunden, die Ketten mit 3-Carboxyphenylgruppe an einem Ende entsprechen. Dabei ist Serie A auf die lediglich durch ein Lithiumion geladenen Ketten zurückzuführen, während bei Serie B zusätzlich das Proton der Säure durch ein Lithiumion ausgetauscht ist. So liegen die beobachteten Massen bei Serie B um sechs Einheiten höher als bei Serie A. Die für Serie C zu verzeichnenden Massen lassen sich PMMA zuzuordnen, die durch eine Methylmalodinitrilgruppe initiiert worden sein müssen.



**Abbildung 44:** Ausschnitt des MALDI-ToF-MS von PMMA-165, Polymerisationsgrade 15 bis 18. Solvent THF, Matrix Dithranol, Lithiumtrifluoracetat.

**Serie A:**  $(\text{HO}_2\text{C})\text{-C}_6\text{H}_4\text{-(MMA)}_n\text{-H}$ ;  $\text{Li}^+$ .  $m/z$ : 1629, 1729, 1829.

**Serie B:**  $(\text{LiO}_2\text{C})\text{-C}_6\text{H}_4\text{-(MMA)}_n\text{-H}$ ;  $\text{Li}^+$ .  $m/z$ : 1635, 1735, 1835.

**Serie C:**  $(\text{H}_3\text{C})(\text{CN})_2\text{C-(MMA)}_n\text{-H}$ ;  $\text{Li}^+$ .  $m/z$ : 1587, 1687, 1787.

Die MALDI-ToF-MS liefert keine quantitative Aussage über die Zusammensetzung der erhaltenen Polymere. Die hier beobachteten Intensitäten der PMMA mit Säuregruppen bzw. Methylmalodinitrilgruppen sind jedoch in der gleichen Größenordnung. Daraus folgt im Widerspruch zu den zuvor diskutierten Ergebnissen<sup>94-96</sup> der Schluß, daß das Methylmalodinitrilradikal **18** als Initiatorfragment trotz der Stabilisierung durch zwei Nitrilgruppen keine ungewöhnlich niedrige Aktivität besitzt.

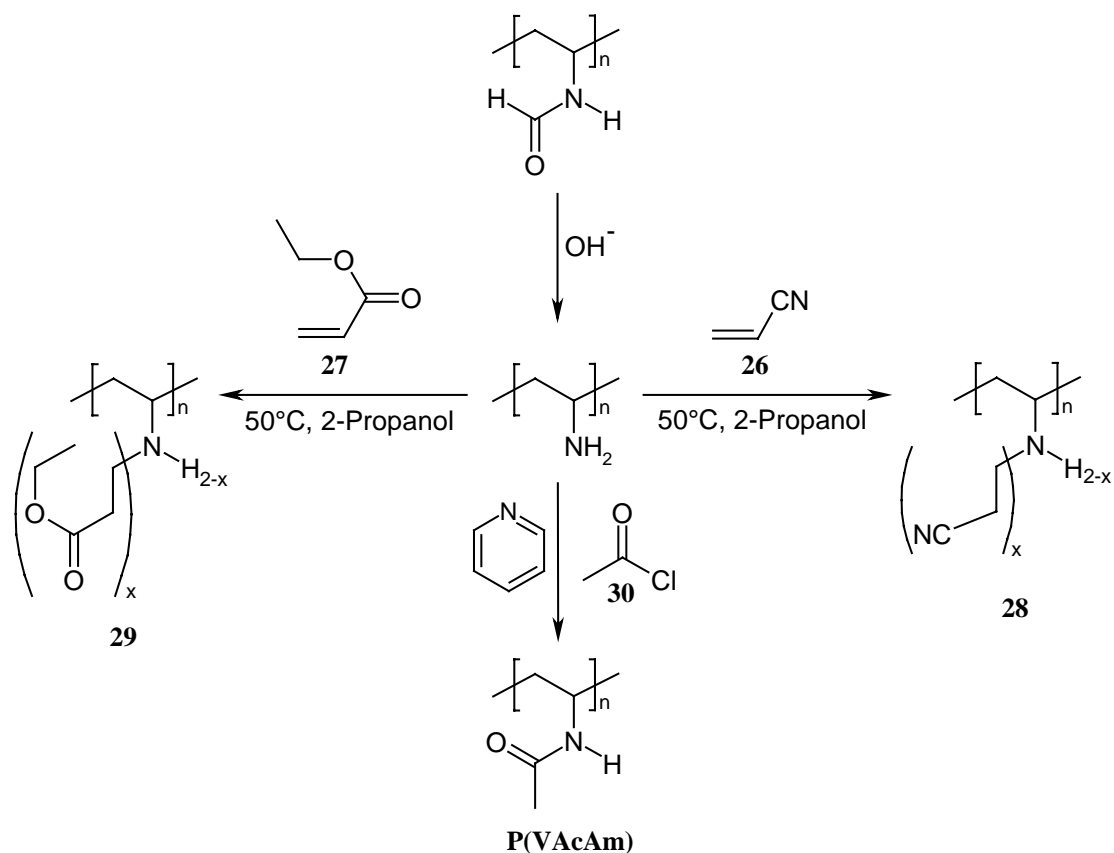
Dies legt nahe, daß ein Makroinitiator mit Phenylazo(methylmalodinitril)gruppe **16** im Vergleich zu herkömmlichen, symmetrischen Initiatoren bei der Synthese von Blockcopolymeren keine Vorteile bezüglich der Homopolymerbildung des zweiten, zu polymerisierenden Monomers bringt. So wurden in dieser Hinsicht keine weiteren Experimente durchgeführt.

#### IV.10. Polymeranaloge Umsetzungen

Bei der in Abschnitt IV.8.3 vorgestellten Charakterisierung des neuen Blockcopolymeres PS-*b*-P(VFA) wurde bereits angesprochen, daß trotz der eindeutigen Belege für beide Blöcke in der Substanz der Beweis ihrer Verknüpfung fehlt. Theoretisch könnte er durch eine GPC-Messung mit UV-Detektion im Absorptionsbereich des PS-Blockes ( $\lambda_{\max} = 262$  nm) erfolgen. Bei dieser Wellenlänge absorbiert der P(VFA)-Block nicht. Träte also bei einer solchen Messung eine Absorption bei einer anderen Elutionszeit als für den in der Synthese verwendeten PS-Makroinitiator auf, ist die Bildung des Blockcopolymeres bewiesen. Wegen der Schwerlöslichkeit des PS-*b*-P(VFA) ist eine GPC-Messung jedoch nicht direkt zugänglich. Dies gibt Anlaß, den P(VFA)-Block durch polymeranaloge Reaktionen zu hydrophobisieren und so das Blockcopolymer in eine in gängigen organischen Solventien lösliche Form zu überführen. Die UV-Inaktivität des Blockes soll jedoch erhalten bleiben, um den Beweis der Verknüpfung mit dem PS-Block in der eben beschriebenen Weise durchführen zu können. Zu diesem Zweck wurden geeignete polymeranaloge Umsetzungen an Homo-P(VFA) gesucht.

IV.10.1. *Hydrophobisierung von Poly(N-vinylformamid)*

Wie bei allen in der Literatur bekannten, von P(VFA) ausgehenden Umsetzungen wurde hier zunächst dessen in Abbildung 45 u. a. gezeigte Hydrolyse zu Poly(vinylamin) (P(VAm)) herangezogen<sup>101</sup>. Diese erfolgt in wäßriger Lösung mit 1.3 Äquivalenten Natriumhydroxid nach 15 h bei 60 °C quantitativ und wurde gemäß der Beschreibung in Abschnitt VIII.13.1 durchgeführt. Der quantitative Verlauf der Reaktion zeigt sich z. B. am Fehlen der Resonanz der Formamidgruppe bei etwa  $\delta = 8$  ppm im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Hydrolyseproduktes. Die GPC-Messung mit einer klaren Lösung von P(VAm) ( $c = 2$  g/l) im Eluenten Wasser / Natriumazid ( $w = 0.005$ ) liefert kein Signal, obwohl die Lösung sich leicht filtrieren läßt (Filter: Millex-25 HA, Porengröße: 0.45µm). Offenbar verbleibt das Polymer auf dem Säulenmaterial. Dieser Sachverhalt wird im nachfolgenden Abschnitt eingehender diskutiert, nachdem die hier besprochene Einführung hydrophober Gruppen in P(VAm) abgeschlossen ist.



**Abbildung 45:** Polymeranaloge Umsetzungen, ausgehend von P(VFA).  $2 \leq x \leq 1$ .

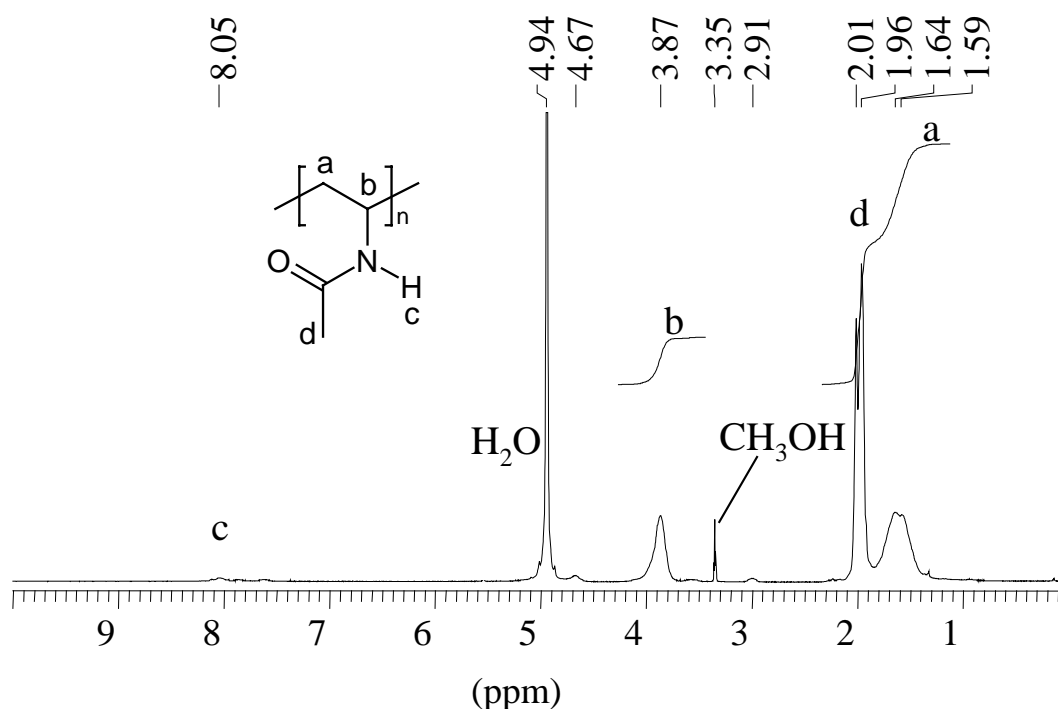
Wie bereits zu Beginn dieses Kapitels in Abschnitt IV.2 erwähnt wurde, erlaubt die freie Aminogruppe mannigfaltige Reaktionsmöglichkeiten. Dennoch laufen die meisten beschriebenen polymeranalogen Umsetzungen an P(VAm) bei weitem nicht quantitativ ab. Der möglichst hohe Umsatz der Aminogruppen ist hier jedoch angestrebt, um eine gute Löslichkeit des Polymers in organischen Lösungsmitteln zu erreichen. So wurden die drei in Abbildung 45 gezeigten Reaktionen von P(VAm) ausgewählt. Zwei davon sind Michael-Additionen der Aminogruppen in der Kette an die Acrylsäurederivate Acrylnitril **26** oder Ethylacrylat<sup>102</sup> **27**, wobei jede Aminogruppe ein- bis zweimal reagieren kann. Hierzu wird das P(VAm) in Isopropanol mit dem jeweiligen Acrylsäureabkömmling umgesetzt. Im Falle der Bildung des Nitriladduktes **28** wurde die Mischung 25 h bei 82 °C refluxiert. Bei der Bildung des Ethylacrylatadduktes **29** wurde gefunden, daß eine niedrigere Reaktionstemperatur (50 °C) erforderlich ist, um die Polymerisation des Acrylats zu vermeiden. Die Polymere **28** und **29** wurden gemäß den Beschreibungen in den Abschnitten VIII.13.2 und VIII.13.3 aufgearbeitet.

Bei der Charakterisierung des in DMF löslichen Nitriladduktes **28** mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie zeigt sich die Resonanz der Methylenprotonen im Kettenrückgrat bei  $\delta = 1.54$  ppm separiert von den übrigen Resonanzen, die im Bereich von  $\delta = 2.15$  ppm – 4.33 ppm alle miteinander überlappen. Der Vergleich der Signalintensitäten bei den angegebenen chemischen Verschiebungen läßt auf durchschnittlich eine einfache Umsetzung der Aminogruppen mit dem Acrylnitril **26** schließen. Trägt **28** eine Propionitrilgruppe pro Repetiereinheit, so entsprechen die Seitengruppen 56 % der Masse des Polymers. Die thermogravimetrische Messung zeigt eine Stufe nach 52 % Abbau der Substanz. Unter der Annahme einer Abspaltung der Seitengruppen entspricht dies in Übereinstimmung mit der Protonenresonanzspektroskopie etwa einer Propionitrileinheit pro Aminogruppe. Aus der GPC Messung (Eluent DMF, Kalibrierung mit PS-Standards) wird für **28** ein Molekulargewicht von  $M_n = 165000$  g / mol bei  $M_w / M_n = 2.19$  bestimmt. Die UV-Detektion der GPC-Apparatur bei einer Wellenlänge von 270 nm zeigt eindeutig die Absorption des leicht gelben Polymers, dessen Färbung sich auch durch mehrmaliges Umfällen in THF nicht entfernen läßt. Die Ursache für die Absorption ist unklar, aber damit erscheint dieser Weg zur Hydrophobisierung von P(VFA) ungeeignet, um den Nachweis der Blockcopolymerbildung, wie zuvor besprochen, realisieren zu können.

Das wie oben beschrieben synthetisierte Ethylacrylataddukt **29** ist löslich in THF, DMF und Chloroform. Aus dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Substanz werden im Mittel 1.2 Ethylpropionatgruppen pro Wiederholungseinheit bestimmt. Die erste Abbaustufe bei der thermogravimetrischen Messung entspricht etwa 70 % Masseverlust der Probe. Die Ethylpropionatgruppen machen bei einem Gehalt von einer Seitengruppe pro Repetiereinheit 68 % der Gesamtmasse des Polymers aus. So deutet das thermische Abbauverhalten von **29** in Übereinstimmung mit der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie auf etwas mehr als eine Ethylpropionatgruppe pro Stickstoffatom hin. **29** wird wie zuvor **28** aus unklarer Ursache als leicht gelbe Substanz erhalten und erweist sich in der GPC-Messung (Eluent DMF, Kalibrierung mit PS-Standards,  $M_n = 103000 \text{ g/mol}$  bei  $M_w / M_n = 1.59$ ) anhand der UV-Detektion als absorbierend bei 270 nm. Aufgrund dessen ist die Umsetzung ebenso ungeeignet für den Nachweis der Bildung von PS-*b*-P(VFA) nach Hydrophobisierung des zweiten Blockes wie die zuvor beschriebene Reaktion.

Als weitere in Abbildung 45 dargestellte polymeranaloge Umsetzung wurde die Acetylierung von P(VAm), welche von Heitz et al. mit langkettigen Alkylchloriden in Methanol beschrieben worden ist<sup>102</sup>, jedoch nicht zur quantitativen Umsetzung der Aminogruppen führt, in optimierter Form durchgeführt. In der vorliegenden Arbeit wurde P(VAm) mit Acetylchlorid **30** in Gegenwart von Pyridin als Hilfsbase und Eisessig als Lösungsmittel umgesetzt. Der nach wenigen Minuten Reaktionszeit gebildete Niederschlag löst sich mit zunehmendem Umsatz des Säurechlorids wieder auf. Gemäß Abschnitt VIII.13.4 wird nach Beendigung der Reaktion das überschüssige Säurechlorid durch Zusatz von Wasser hydrolysiert und das Polymer in Aceton ausgefällt. Anschließend wird es in Wasser aufgenommen und dialysiert. Nach Gefriertrocknung wird das weiße Poly(N-vinylacetamid), (P(VAcAm)), in 54 % Ausbeute isoliert.

In Abbildung 46 ist das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Substanz mit den Zuordnungen zur Struktur des P(VAcAm) gezeigt. Die Methinprotonenresonanz des Eduktes P(VAm) um  $\delta = 3.10 \text{ ppm}$  ist verschwunden. Aufgrund der Substitution eines Aminoprotons durch die Carbonylgruppe sind die Methinprotonen im P(VAcAm) nun stärker entschirmt. Ihre Resonanz liegt bei  $\delta = 3.87 \text{ ppm}$ . Ihre Intensität beträgt ein fünftel der gesamten Signalintensität von Methylen- und Methylprotonen (in Abbildung 46 mit „a“ und „d“ bezeichnet), was den quantitativen Einbau der Acetylgruppen beweist.



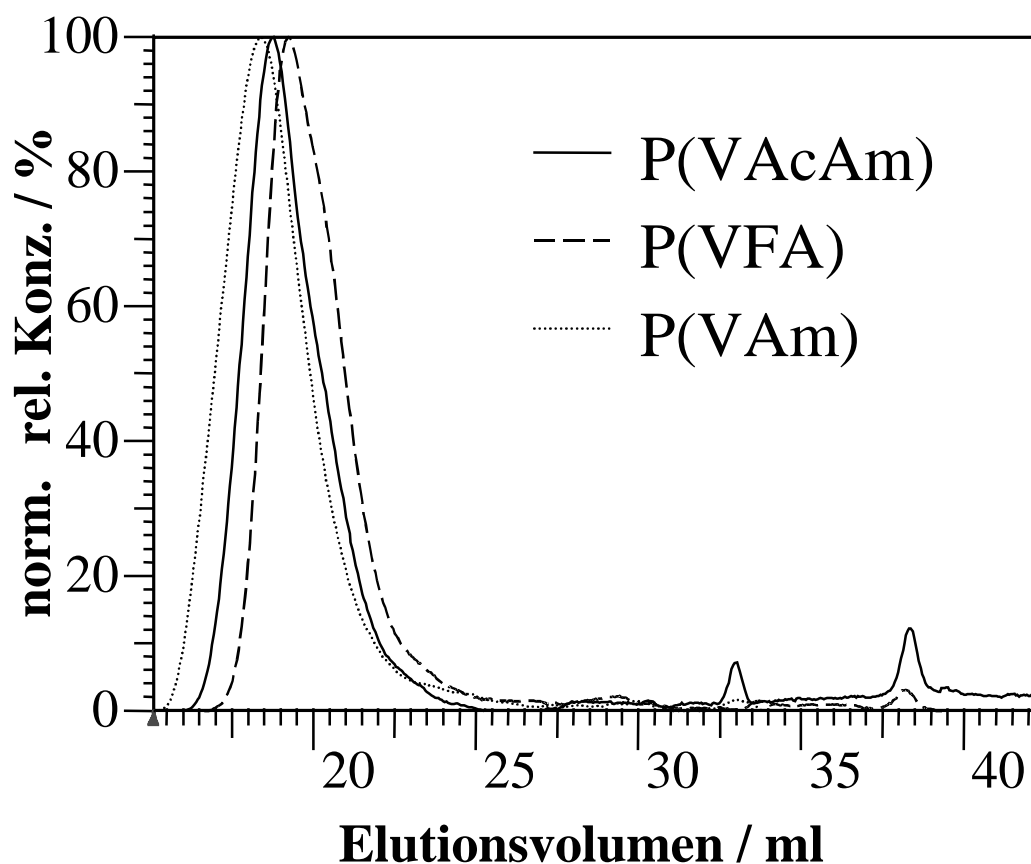
**Abbildung 46:** Protonenresonanzspektrum (300 MHz, CD<sub>3</sub>OD) von Poly(N-vinylacetamid).

Das UV-Spektrum des in Methanol, Ethanol, DMSO und DMF löslichen P(VAcAm) weist im Bereich von 260 nm bis 280 nm keine Absorption auf. So scheinen die von P(VFA) ausgehende Hydrolyse und anschließende Acetylierung prinzipiell geeignet, um das Blockcopolymer PS-*b*-P(VFA) auf analoge Weise in eine lösliche Form zu überführen und dann mittels einer GPC-Messung anhand der UV-Detektion die Blockcopolymerbildung eindeutig beweisen zu können. Trotz seiner Löslichkeit ergibt das P(VAcAm) bei GPC-Messungen in Wasser oder DMF unter den im experimentellen Teil angegebenen Bedingungen jedoch kein RI-Signal. Eine zufällige Übereinstimmung der Brechungsindices von Eluent und Analyt läßt sich ausschließen, da in beiden Lösungsmitteln kein Signal erhalten wird. Es bleibt als Erklärung, daß die für die GPC-Messungen zur Verfügung stehenden Eluenten schlechte Lösungsmittel für P(VAcAm) sind, in denen das Polymer in stark gequollener Form vorliegt. So wird es entweder schon bei der Probenvorbereitung abfiltriert oder es verbleibt auf dem Säulenmaterial. Wie bereits erwähnt, wird die GPC-Analyse von P(VFA), P(VAm) und P(VAcAm) im folgenden Abschnitt eingehender behandelt.

IV.10.2. *Die Problematik der Molekulargewichtsbestimmung von Poly(N-vinylformamid) und seinen Abkömmlingen*

Wie im vorigen Abschnitt beschrieben wurde, genügen die ansonsten in dieser Arbeit angewendeten GPC-Bedingungen nicht dem Anspruch der Messung von P(VAm) und P(VAcAm). Zwar sind mit Membranosmometrie oder Viskosimetrie auch andere Methoden zur Molekulargewichtsbestimmung denkbar, sie sind jedoch im gegebenen Kontext des Beweises der Bildung von PS-*b*-P(VFA) nicht von Nutzen. Hierzu eignet sich die GPC am besten, und selbst, wenn das Molekulargewicht eines Polymers nicht genau bestimmt werden kann, ist zumindest eine qualitative Auswertung möglich.

So konnten in Zusammenarbeit mit Herrn Dr. J. Decker (BASF AG, Ludwigshafen) eine P(VFA)-Probe sowie die daraus durch Hydrolyse und anschließende Acetylierung erhaltenen P(VAm) bzw. P(VAcAm) unter gleichen Bedingungen eluiert werden. Die entsprechenden Elugramme sind in Abbildung 47 dargestellt. Die Messungen erfolgten in einem



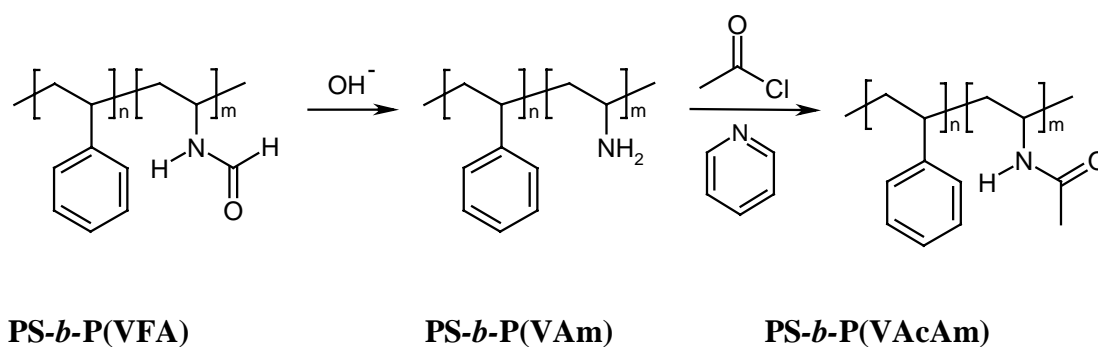
**Abbildung 47:** GPC-Elugramme (wässriger Eluent, pH = 2) von P(VFA) und daraus dargestelltem P(VAm) und P(VAcAm) im Vergleich.

wäßrigen Eluenten bei einem pH-Wert von 2. Genauere Angaben über die Bedingungen bei den Messungen können nach Vereinbarung mit der BASF AG nicht gemacht werden. Wie Abbildung 47 zu entnehmen ist, steigen die Elutionsvolumina von P(VAm) über P(VAcAm) zu P(VFA) hin an, bzw. die Molekulargewichte sinken in dieser Richtung. Beim Vergleich der Elugamme des P(VAcAm) und des P(VFA) ist diese Tendenz in Übereinstimmung mit der Erwartung, da die Acetylgruppen sterisch anspruchsvoller als die Formylgruppen sind und die Knäuelgrößen bei gleicher Kettenlänge ansteigen. Das P(VAm) hingegen eluiert trotz des rechnerisch kleinsten Molekulargewichtes zuerst, da es bei  $\text{pH} = 2$  praktisch vollständig protoniert ist und deshalb in von der Knäuelform abweichenden, gestreckteren Ketten vorliegt.

Mit der Darstellung von P(VAcAm) ist es gelungen, ein in organischen Medien lösliches Derivat von P(VFA) zu synthetisieren, das im Bereich um 260 nm keine Absorption zeigt und für das die GPC als Analysenmethode zugänglich gemacht werden konnte. Daher könnte eine Übertragung der Sequenz von Hydrolyse und Acetylierung vom Homopolymer P(VFA) auf das zuvor synthetisierte PS-*b*-P(VFA) den endgültigen Beweis der Blockcopolymerbildung liefern. Im folgenden Abschnitt wird der Versuch beschrieben, die genannte Reaktionssequenz auf PS-*b*-P(VFA) zu übertragen.

#### IV.10.3. Versuche zu von Polystyrol-*b*-poly(*N*-vinylformamid) ausgehenden polymer-analogen Umsetzungen

Experimente zur in Abbildung 48 dargestellten, basischen Hydrolyse und nachfolgenden Acetylierung von PS-*b*-P(VFA) erfolgten analog der zuvor beschriebenen, von Homopolymer P(VFA) ausgehenden Modellreaktionen. Im Unterschied dazu liegt wegen der



**Abbildung 48:** Hydrolyse und anschließende Acetylierung von PS-*b*-P(VFA).

Schwerlöslichkeit des Blockcopolymeren von vornherein eine inhomogene Mischung vor. Folglich läuft die Hydrolyse des P(VFA)-Blockes nur teilweise ab, was sich bei Vergleich der IR-Spektren der Substanzen bestätigt. Während nach der Hydrolyse von Homo-P(VFA) die Carbonylstreckschwingung bei  $1676\text{ cm}^{-1}$  nicht mehr vorhanden ist und dafür die Deformationsschwingung der nun freien Aminogruppen bei  $1590\text{ cm}^{-1}$  erscheint, zeigt das Spektrum des Hydrolyseproduktes von PS-*b*-P(VFA) beide Banden und damit den unvollständigen Ablauf der Reaktion. Wie auch das Ausgangsblockcopolymer ist das auf diese Art erhaltene Polystyrol-*b*-Poly(vinylamin) (PS-*b*-P(VAm)) schwerlöslich. Auch dessen anschließende Acetylierung führt nicht zu einem löslichen Produkt. Die Umsetzung der Aminogruppen läßt sich im IR-Spektrum anhand des Fehlens der entsprechenden Deformationsschwingung bei  $1590\text{ cm}^{-1}$  nachweisen. Aufgrund der unvollständigen Hydrolyse bei der Synthese der Vorstufe sind jedoch in dem so erhaltenen Polystyrol-*b*-Poly(N-vinylacetamid) (PS-*b*-P(VAcAm)) immer noch Vinylformamidgruppen, so daß es sich als nicht löslich erweist.

#### IV.11. Zusammenfassung des Kapitels

Die Erweiterung des Eigenschaftsprofils von Polymeren auf der Basis von N-Vinylformamid (VFA), des wichtigsten Vorläufers für Poly(vinylamin), durch Kombination mit hydrophoben Segmenten zu amphiphilen Blockcopolymeren ist bisher nicht beschrieben. Hier gelang erstmals die Synthese einer solchen Substanz, Polystyrol-*b*-poly(N-vinylformamid) (PS-*b*-P(VFA)). Dazu wurde nach dem allgemeinen Prinzip der von Richards bei der Darstellung von Blockcopolymeren erstmals angewendeten Transformation des Polymerisationsmechanismus vorgegangen<sup>29-31</sup>.

Zunächst wurden Modellexperimente zur radikalischen Homopolymerisation von VFA durch Redoxinitiierung von Cumolhydroperoxid **12** und durch thermische Zersetzung von Azoinitiatoren vorgenommen. Anschließend wurden entsprechende monofunktionelle Polystyrolmakroinitiatoren durch anionische Polymerisation von Styrol und Abbruch unter Einführung einer Hydroperoxidgruppe bzw. einer Azogruppe dargestellt<sup>85-88</sup>. Diese Makroinitiatoren wurden zunächst in der radikalischen Polymerisation von Styrol zur Kettenverlängerung bzw. Methylmethacrylat (MMA) unter Erhalt von Polystyrol-*b*-Poly(methylmethacrylat) (PS-*b*-P(MMA)) getestet und danach zur Polymerisation von N-Vinylformamid unter Bildung von PS-*b*-P(VFA) eingesetzt.

Die der angewandten Syntheseroute inhärenten Probleme sind erstens der ausgeprägte Käfigeffekt<sup>91</sup> der Makroinitiatoren und deren daraus resultierende geringe Effizienz sowie zweitens die Bildung von Homopolymeren, was zu kleinen Ausbeuten an Blockcopolymeren führt. Dieser Nachteil muß jedoch bei der Synthese der Blockcopolymere mit P(VFA)-Segment in Kauf genommen werden, da VFA ausschließlich durch radikalische Polymerisation zu Molekulargewichten über dem Oligomerbereich umsetzbar ist. Unter dem Gesichtspunkt der Verringerung der Menge an gebildeten Homopolymeren wurde der Einsatz eines Makroinitiators erwogen, der derart asymmetrisch substituiert ist, daß bei seinem Zerfall ein an der Kette gebundenes, initiiierendes Radikal und ein niedermolekulares reaktionsträges Radikal entstehen. 3-[(1,1-Dicyanoethyl)azo]benzoesäure (**21**) diene hier als Modell für einen solchen Makroinitiator, da bei ihrem Zerfall einerseits ein aktives, phenylisches Radikal **17** und andererseits ein durch zwei Nitrilgruppen stabilisiertes, reaktionsträges 1,1-Dicyanoethylradikal **18** zu erwarten sind<sup>96</sup>. Die Endgruppenanalyse der mit **21** in der MMA-Polymerisation erhaltenen Produkte ergab jedoch keine untergeordnete Rolle der initiiierenden Wirkung des 1,1-Dicyanoethylradikals **18**, so daß dieser Ansatz nicht weiter verfolgt wurde.

Die Löslichkeit der hier isolierten PS-*b*-P(VFA) beschränkt sich auf DMSO bei erhöhter Temperatur, weshalb die üblichen Methoden zur Bestimmung der Molekulargewichte nicht zugänglich gemacht werden konnten. Die Anwendung spektroskopischer Methoden läßt jedoch eine Berechnung der Blocklängenverhältnisse und mit dem bekannten Molekulargewicht der als Initiatoren verwendeten Polystyrolblöcke eine grobe Abschätzung der resultierenden Molekulargewichte zu. Um auch die gebräuchlichen Methoden zur Molekulargewichtsbestimmung einsetzen zu können, wurden polymeranaloge Umsetzungen von PS-*b*-P(VFA) zur Rate gezogen, um in organischen Lösungsmitteln besser lösliche Derivate zu erhalten. So erfolgte zunächst am Modell von Homo-P(VFA) die sukzessive quantitative Hydrolyse<sup>101</sup> und Acetylierung unter Erhalt von Poly(N-vinylacetamid) (P(VAcAm)). Die Übertragung der Reaktionssequenz auf PS-*b*-P(VFA) führte jedoch nicht zum erwünschten Ziel einer verbesserten Löslichkeit, da das Zwischenprodukt, Polystyrol-*b*-Poly(vinylamin) (PS-*b*-P(VAm)) unlöslich ist. So mußten alle Versuche zu dessen Acetylierung von heterogenen Mischungen ausgehen, was die Reaktivität stark einschränkte und eine vollständige Acetylierung sowie die Molekulargewichtsbestimmung mittels GPC verhinderte.

Die bei der Synthese und Charakterisierung von PS-*b*-P(VFA) aufgetretenen Hauptprobleme liegen erstens in der geringen Effizienz von Makroinitiatoren für die radikalische

Polymerisation und zweitens in Schwerlöslichkeit des Produktes. Ausblickend seien hier Vorschläge zur Minderung solcher Probleme für Blockcopolymere mit P(VFA)-Segment diskutiert.

Bezüglich des ersten Punktes sollte die Verwendung bereits in der Einleitung (vgl. Abschnitt I.3) erwähnter Polyinitiatoren<sup>24-26</sup> zu einem vermehrten Einbau des aus dem Makroinitiator stammenden Segmenttyps in das Blockcopolymer führen. Es ist jedoch zu beachten, daß dabei keine höhere Initiatoreffizienz bezogen auf die eingesetzte Menge an Initiatorfunktionen vorliegt. Vielmehr wird ein großer Teil derer unter direkter Rekombination der entstehenden Fragmente zersetzt. Die dabei entstehenden Ketten besitzen nun allerdings immer noch die Gelegenheit, durch die Zersetzung einer weiteren Initiatorfunktion eine Polymerisation auszulösen, während die in der vorliegenden Arbeit benutzten monofunktionellen Makroinitiatoren bei Rekombination der Primärradikale zu „toten“ Homopolymeren führen. Die Nachteile der Polyinitiatoren sind jedoch, daß die Kenntnis über Molekulargewicht und Dispersität des ersten Blockes aufgrund der Rekombinationsmöglichkeiten verloren geht sowie die Bildung einer Mischung nicht nur von Di- und Triblockcopolymeren, sondern auch von Produkten höherer Blockanzahl.

Der zweite Punkt, die schlechte Löslichkeit des PS-*b*-P(VFA), ist auf seine starke Amphiphilie und die hohen Glastemperaturen beider Blöcke zurückzuführen (PS ca. 100 °C, P(VFA) ca. 150 °C). Die Kombination von P(VFA) mit Segmenten, die einen Glasübergang unterhalb Raumtemperatur besitzen, sollte besser lösliche Blockcopolymere ergeben. Hierzu kommen z. B. Poly(dimethylsiloxan) (PDMS) oder Polyethylenoxid (PEO) in Frage. Die Kombination mit PDMS führt wieder zu einer stark amphiphilen Struktur, während sich mit der Kombination der zwei wasserlöslichen Blöcke PEO und P(VFA) beide oben genannten Ursachen für die Schwerlöslichkeit eines Blockcopolymers mit P(VFA)-Segment ausräumen lassen.

## V. Transformation von anionischer Polymerisation zu ATRP – Darstellung von Blockcopolymeren mit Poly(dimethylsiloxan)- Einheit

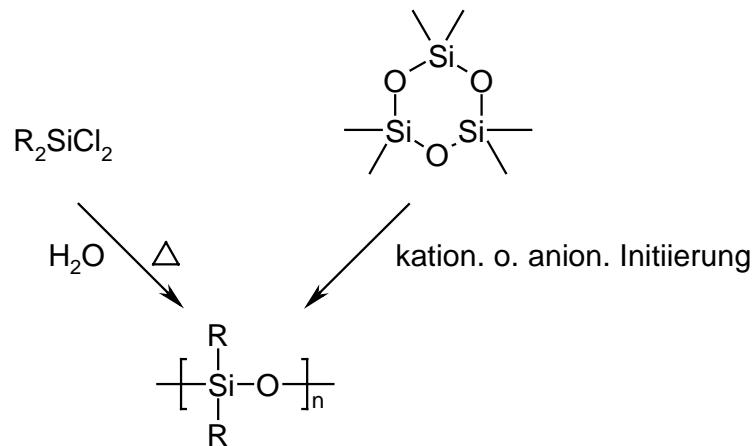
Im vorigen Kapitel wurde am Beispiel der Synthese des amphiphilen Blockcopolymeres PS-*b*-P(VFA) die Transformation von der anionischen Polymerisation für den ersten Block (PS) zur radikalischen Polymerisation für den zweiten Block (P(VFA)) untersucht. Die im zweiten Polymerisationsschritt genutzte, konventionelle radikalische Polymerisation führt zu sehr geringen Ausbeuten an Blockcopolymer. Sie ist allerdings die für VFA einzig praktikable Polymerisationsmethode. In Analogie zu VFA bereitet auch die „lebende“ ionische Polymerisation anderer Monomere mit polaren Seitengruppen Probleme, so daß entsprechende Blockcopolymere nur schwer oder gar nicht zugänglich sind. Die bereits eingangs angesprochenen Methoden zur kontrollierten radikalischen Polymerisation bieten hier oftmals eine Lösung, um die gewünschte Struktur herstellen zu können. So soll in diesem Teil der Arbeit im Rahmen der in der Zielsetzung (Kapitel III) genannten Konzepte die Synthese von Blockcopolymeren durch die Transformation von einem anionischen Polymerisationsschritt für den ersten Block zu einem kontrolliert radikalischen Polymerisationsschritt für den zweiten Block untersucht werden. Wie schon im Kapitel zuvor, steht dabei die Darstellung amphiphiler Strukturen im Mittelpunkt der Aufmerksamkeit. Hier sollen nun Blockcopolymere aus unterschiedlichen polaren Segmenten und einem Block von Poly(dimethylsiloxan) (PDMS) als unpolare Komponente synthetisiert werden. Da PDMS den stofflichen Schwerpunkt des Kapitels ausmacht, soll nachfolgend mit einer kurzen Beschreibung der historischen Entwicklung der Chemie der Polyorganosiloxane begonnen werden. Anschließend wird auf die physikalischen Eigenschaften von PDMS und dessen Blockcopolymeren übergeleitet, um anhand der darauf basierenden Anwendungsmöglichkeiten die Synthese solcher Substanzen zu motivieren. Ein konkretes Syntheseziel soll schließlich formuliert werden, nachdem ein Überblick über die bisher in der Literatur bekannten Methoden zur Synthese von Blockcopolymeren mit PDMS-Segmenten gegeben wurde.

## V.1. Silikone

Die „Silikone“ bilden eine Gruppe von synthetischen Polymeren, in denen Siliciumatome über Sauerstoffatome verbunden sind, wobei die restlichen Valenzen des Siliciums durch Kohlenwasserstoffreste abgesättigt sind. Die Bezeichnung „Silikon“ wurde aus Silicium und Keton gebildet, da ihre Baueinheit,  $R_2SiO$ , der allgemeinen Formel der Ketone,  $R_2CO$ , entspricht. Diese Analogie beschränkt sich jedoch auf die Summenformel, da die Si=O-Doppelbindung im Gegensatz zur C=O-Doppelbindung nicht stabil ist<sup>103</sup>.

Systematisch werden die Silikone als „Polyorganosiloxane“ bezeichnet. Sie haben seit ihrer kommerziellen Einführung um 1940 weithin Beachtung als Spezialpolymere erlangt und sind die mit Abstand wichtigsten Polymere mit anorganischem Kettenrückgrat. Das Interesse an Polyorganosiloxanen resultiert aus ihren einzigartigen Materialeigenschaften, welche vielen Anforderungen in einem weiten Bereich verschiedener Anwendungen genügen. Diese reichen z. B. von elektrischen Isolatoren über Biomaterialien, bis hin zur Raumfahrttechnologie und finden sich in zahlreichen Büchern über die Chemie und Technologie der Silikone dokumentiert<sup>104-107</sup>.

Die ersten Arbeiten auf dem Gebiet der Polyorganosiloxane wurden um 1865 von Friedel, Crafts, Ladenburg<sup>108,109</sup> sowie zu Beginn des zwanzigsten Jahrhunderts von Kipping<sup>110</sup> durchgeführt. Aufgrund fehlender einfacher Monomersynthesen kam diese Polymergruppe jedoch erst um 1940 zur kommerziellen Produktion, nachdem Rochow<sup>111</sup> und Müller<sup>112</sup> das sogenannte „Direktverfahren“ zur Synthese von Organochlorosilanen entdeckten. Diese werden ausgehend von Silicium und Chloralkanen unter Kupferkatalyse erhalten. Durch anschließende Hydrolyse bilden sich Silanole, die – durch Kondensation oder nach Überführung in Cyclosiloxane durch anionische oder kationische Ringöffnungspolymerisation – in das gewünschte Produkt überführt werden können (Abbildung 49).



**Abbildung 49:** Synthesewege zu Polyorganosiloxanen.

Poly(dimethylsiloxan) (PDMS) ist unter den Silikonen das wichtigste mit außergewöhnlichen Materialeigenschaften<sup>113</sup>, wie z. B.

- extrem niedrige Glasübergangstemperatur ( $T_g = -123\text{ °C}$ )
- hohe Hydrophobie
- gute Beständigkeit gegen Oxidation und thermische Belastung
- physiologische Inaktivität und damit Biokompatibilität
- hohe Gaspermeabilität
- sehr niedrige Oberflächenenergie.

Die niedrige Glasübergangstemperatur von PDMS führt jedoch dazu, daß das lineare Homopolymer selbst bei sehr hohen Molekulargewichten mechanisch nicht beanspruchbar ist. Im folgenden Abschnitt werden verschiedene Möglichkeiten aufgezeigt, diesen Nachteil zu beheben. Die Bildung von Blockcopolymeren, als eine davon, eröffnet noch weitere attraktive Eigenschaften von Polymeren auf Basis von PDMS, die dort ebenfalls diskutiert werden.

## V.2. Physikalische Eigenschaften von Blockcopolymeren mit Polydimethylsiloxan-Segment

Um die Problematik der schwachen mechanischen Belastbarkeit von PDMS aus dem Weg zu räumen, gibt es drei mögliche Lösungen. Die Erste ist die chemische Vernetzung, die Zweite das Versetzen des Polymers mit Füllstoffen, zumeist Silica<sup>106,107</sup>. Diese beiden

Methoden werden oft miteinander verbunden, um Materialien mit guten elastischen Eigenschaften zu erhalten. Die dritte, sehr weit verbreitete Lösung ist die Herstellung von PDMS enthaltenden Segment-  $(AB)_n$  oder Blockcopolymeren (AB oder ABA)<sup>113,115</sup>. Sie zeigen neben den stark verbesserten mechanischen Eigenschaften oft interessante Zweiphasenmorphologien, die als „Mikrophasenseparation“ bezeichnet werden und bereits in der Einleitung, I.2 erläutert wurden. Die treibenden Kräfte für die Mikrophasenseparation in PDMS enthaltenden Blockcopolymeren beruhen vorwiegend auf der extrem unpolaren Struktur von PDMS und seiner niedrigen Oberflächenenergie. Das führt in Polymermischungen von PDMS zur Unverträglichkeit mit praktisch allen anderen Polymertypen. Diese hohe Inkompatibilität spiegelt sich experimentell im sehr niedrigen Hildebrand-Löslichkeitsparameter von PDMS ( $\delta \approx 15 \text{ (J / m}^3\text{)}^{0.5}$ ) im Vergleich zu Polymeren mit Kohlenstoffhauptkette ( $\delta \approx 17 - 29 \text{ (J / m}^3\text{)}^{0.5}$ ) wieder<sup>116</sup>. Folglich treten das Blocklängenverhältnis und die unterschiedliche Kristallisationsfähigkeit der Blöcke als Faktoren, die das Ausmaß der Mikrophasenseparation in anderen Polymeren wesentlich mitbestimmen (bspw. in SBS), in PDMS enthaltenden Blockcopolymeren in den Hintergrund. In vielen Fällen genügen schon sehr kurze Siloxanblöcke (ab sieben Wiederholungseinheiten), um eine Mikrophasenseparation zu erreichen<sup>117,118</sup>.

Neben ihren besonderen Festphaseneigenschaften zeichnen sich PDMS enthaltende Blockcopolymere durch ihre Amphiphilie aus. So ist z. B. PDMS, von einigen fluorierten Polymeren abgesehen, das einzige in überkritischem Kohlendioxid lösliche ( $\text{CO}_2$ -phile) Polymer<sup>119</sup>. Nahezu alle Blockcopolymere mit PDMS-Segment sollten sich daher prinzipiell als Partikelstabilisatoren für die Dispersionspolymerisation in überkritischem Kohlendioxid eignen. Solche Experimente sind z. B. mit dem Blockcopolymer PS-*b*-PDMS durchgeführt worden<sup>120</sup>. Noch wichtiger ist die außerordentliche Hydrophobie von PDMS. Seine Kombination mit Blöcken von hydrophilen Monomeren, die Hydroxyl- oder Carboxylgruppen enthalten, sollte zu extremen Amphiphilen in wässrigem Medium führen, die sich als Latexpartikelstabilisatoren, z. B. in der Emulsionspolymerisation eignen. Technische Verwendung als Emulgatoren finden z. B. Blockcopolymere aus PDMS und Poly(alkylenoxid) in der Polyurethanschaumdarstellung<sup>121</sup>.

### V.3.      **Synthesewege zu Poly(dimethylsiloxan) enthaltenden Blockcopolymeren**

Nachdem zuvor Anwendungen von PDMS enthaltenden Blockcopolymeren erläutert wurden, soll nun ihre Synthese diskutiert werden. Kommerziell werden dazu hauptsächlich die schon eingangs erwähnten Polymerisationsmethoden genutzt, die auch zu Homopolyorganosiloxanen führen, wobei die Polykondensation am weitesten verbreitet ist. Mit dieser Methode erhaltene  $\alpha,\omega$ -funktionalisierte PDMS, meist mit Hydroxyl- oder Aminoendgruppen, werden mit anderen bifunktionellen Komponenten weiter kondensiert. Auf diese Art werden z. B. PDMS-Polyester-, PDMS-Polyamid-, PDMS-Polyimid-, PDMS-Polycarbonat-, PDMS-Polyurethan- und andere Copolymersysteme erhalten<sup>113,122</sup>. Die Nicht-Siloxan-Komponenten sind meist niedermolekulare Bausteine. Daher handelt es sich bei den Produkten eher um Multisegmentcopolymeren als um Blockcopolymeren. Ausgehend von telechelen Styrolpolymeren mit Vinylendgruppen und  $\alpha,\omega$ -silanfunktionalisiertem PDMS gelang Rempp et al. die Darstellung von Multiblockcopolymeren durch platinkatalysierte Hydrosilylierung<sup>123</sup>. Sowohl dieser Typ Polyadditionsreaktion als auch die Polykondensation haben als Stufenreaktionen zur Synthese von Blockcopolymeren zwei Nachteile: Erstens nimmt die Konzentration der reaktiven Gruppen mit wachsender Länge der Ausgangsblöcke bzw. wachsendem Umsatz stark ab, so daß lange Reaktionszeiten benötigt werden. Zweitens besitzen Produkte von Stufenreaktionen schon aufgrund der Statistik, die ihrem Syntheseweg zugrunde liegt, sehr breite Molekulargewichtsverteilungen und stellen diesbezüglich keine wohldefinierten Strukturen dar.

Eine weitere Route zu PDMS enthaltenden Blockcopolymeren beruht auf der Verwendung von PDMS-Makroinitiatoren zur freien radikalischen Polymerisation von Vinylmonomeren. Peroxo-<sup>124</sup> und Azomakroinitiatoren<sup>125</sup> kommen dabei zur Anwendung. Die Methode ist technisch wenig aufwendig und erlaubt die Kombination von PDMS mit einer breiten Palette von Blocksegmenten. Wie bereits im vorhergehenden Kapitel IV festgestellt wurde, besitzt die Synthese von Blockcopolymeren mittels Makroinitiatoren zur freien radikalischen Polymerisation einige Nachteile. So werden erhebliche Mengen an Homopolymeren gebildet, deren Abtrennung nicht sehr ökonomisch ist. Des Weiteren hängt der Anteil der Abbruchreaktionen, Rekombination und Disproportionierung, in der freien radikalischen Polymerisation nur vom verwendeten Monomer ab und ist nicht weiter steuerbar. Dies führt zu

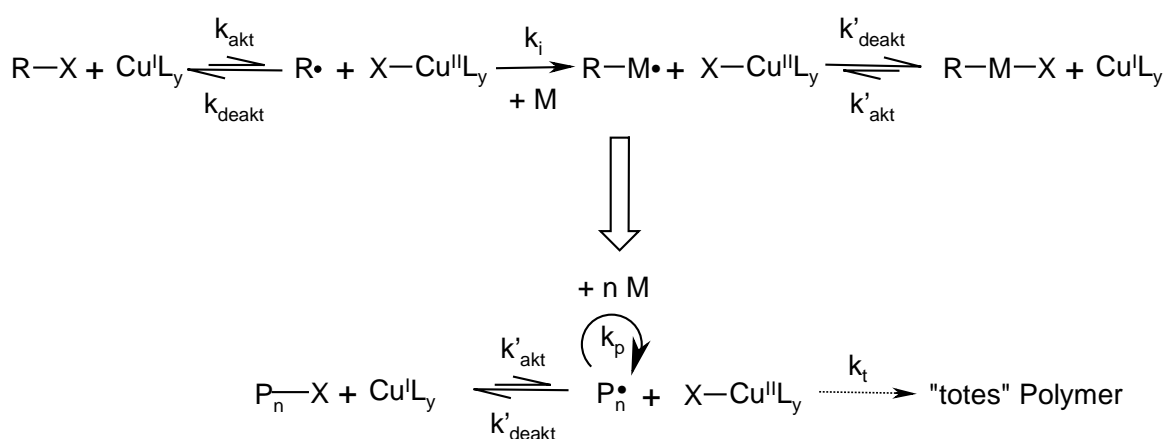
Blockcopolymergemischen, z. B. von AB-Di- und ABA-Triblockcopolymeren, wenn man von einem PDMS mit einer Azogruppe in der Kette ausgeht.

Ionische Polymerisationsmethoden bieten eine bessere Möglichkeit, AB- oder ABA-Blockcopolymere mit wohl bestimmter Struktur zu synthetisieren. Im Falle des PDMS hat sich dafür besonders die „lebende“ anionische Polymerisation bewährt<sup>114-126</sup>. Die daraus resultierenden bedeutendsten Copolymerisate enthalten neben der PDMS-Einheit Poly(diphenylsiloxan), Polystyrole oder PMMA als Blockkomponente. Die allgemeinen Nachteile der anionischen Polymerisation sind die sehr hohen Anforderungen an die Reinheit der verwendeten Substanzen und der damit verbundene hohe apparative Aufwand. Dabei stellt die Polymerisation von Monomeren ohne polare Seitengruppen, wie Styrol oder Hexamethylcyclotrisiloxan ( $D_3$ ), einen im Vergleich zu Acrylaten oder Methacrylaten geringen Anspruch. Deren Esterseitengruppen können u. a. von den stark nucleophilen, aktiven Kettenenden angegriffen werden<sup>127</sup>. Dies würde zur Terminierung der anionischen Polymerisation führen und läßt sich nur durch Arbeiten bei sehr niedriger Temperatur unterdrücken (für Methylmethacrylat bei  $-78\text{ °C}$  mit  $Li^+$  bis zu  $-20\text{ °C}$  mit  $Cs^+$  als Gegenion zum carbanionischen Kettenende), was für die gerade genannten unpolaren Monomere nicht erforderlich ist und die Synthese von Blockcopolymeren aus PDMS und (Meth-)Acrylaten auf diese Weise erschwert.

Einen neueren Ansatz zu PDMS enthaltenden Blockcopolymeren stellen die bereits in der Einleitung erwähnten Methoden zur kontrollierten radikalischen Polymerisation dar. Crivello<sup>128</sup> nutzte z. B. ein System auf Basis der von Braun<sup>129,130</sup> entdeckten Pinakolderivate als Initer (vgl. Abschnitt II.3.2) zur Synthese von Multiblockcopolymeren. Hierzu wurde PDMS mit Tetraphenylethyleneinheiten im Kettenrückgrat dargestellt und zur Polymerisation verschiedener Monomere verwendet. PDMS mit (Di-)Thiocarbamatfunktion wurden in den Gruppen von Clouet<sup>131</sup> und DeSimone<sup>132</sup> als Iniferter verwendet, zeigten aber keine quantitative Initiierung. Die Synthese eines PDMS-*b*-PS durch kontrollierte radikalische Polymerisation von Styrol, ausgehend von einem PDMS-Azoinitiator und 4-Methoxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl (MTEMPO) als Additiv, wurde von Yoshida<sup>133</sup> beschrieben. Dieses Nitroxylradikal eignet sich jedoch nicht sehr gut zur Polymerisation von (Meth-)Acrylaten.

Eine Problemlösung hierfür bietet die bereits in Abschnitt II.3.4 angesprochene ATRP (Atom Transfer Radical Polymerization)<sup>50-53</sup>. Der zugrunde liegende Mechanismus ist in

Abbildung 50 dargestellt und wird nun kurz erläutert. Als Initiatorgemisch verwendet man ein Alkylhalogenid  $\mathbf{R-X}$  in Verbindung mit einem Komplex aus einem niedervalenten Übergangsmetallsalz (meist  $\text{CuCl}$ ) und einem mehrzähligen Stickstoffliganden. Die Kohlenstoff-Halogenbindung von  $\mathbf{R-X}$  ist in der Lage, unter Oxidation des Metallkations zu spalten (Aktivierung), wodurch die Polymerisation erfolgen kann. Die erwähnte Bindungsspaltung ist jedoch reversibel. So kann das Halogenatom wieder auf die wachsende Kette übertragen werden (Deaktivierung). Das Gleichgewicht zwischen Aktivierung und Deaktivierung des Kettenwachstums liegt auf der inaktiven Seite, daher ist die Konzentration an freien Radikalen gering, und das Auftreten von Nebenreaktionen wird minimiert.



**Abbildung 50:** Polymerisationsmechanismus der ATRP nach Matyjaszewski mit  $X = \text{Br}, \text{Cl}$ ;  $L = \text{Br}, \text{Cl}$ , mehrzähliger Stickstoffligand.

Der Mechanismus hat sich zur Synthese von Homopolymeren des Styrols<sup>134</sup>, der (Meth-)Acrylate<sup>135</sup> und des Acrylnitrils<sup>136</sup> mit enger Molekulargewichtsverteilung bewährt. Sie tragen am Kettenende die Halogenfunktion aus dem Initiator und lassen sich mit quantitativer Effizienz als Makroinitiatoren zur Polymerisation eines zweiten Monomers nutzen, so daß die Synthese reiner Blockcopolymere<sup>50</sup> möglich ist.

Auch PDMS mit Alkylhalogenidengruppen ist leicht zugänglich. So wurde von Matyjaszewski et al. kommerziell erhältliches PMDS,  $\alpha$ - und  $\omega$ -ständig mit Benzylchlorid funktionalisiert und als Makroinitiator für die ATRP von *n*-Butylacrylat bzw Styrol benutzt, um die entsprechenden Triblockcopolymere darzustellen<sup>137,138</sup>. In der Arbeitsgruppe von DeSimone<sup>132</sup> wurde durch anionische Polymerisation ein  $\omega$ -Benzylchlorid-terminiertes PDMS dargestellt. Dieses Produkt zeichnet sich im Vergleich zu dem von Matyjaszewski als

Makroinitiator eingesetzten Polykondensat mit  $M_w / M_n = 2.4$  durch seine viel engere Molekulargewichtsverteilung aus ( $M_w / M_n = 1.1$ ). Die Kombination der Ansätze von DeSimone und Matyjaszewski, d. h. der Transfer von der anionischen Polymerisation für den PDMS-Block zur ATRP für den zweiten Block, sollte verschiedene Diblockcopolymere zugänglich machen, die bezüglich ihrer Molekulargewichtsverteilungen annähernd so gut definiert sind, wie durch rein anionische Polymerisation dargestellte Substanzen. Die einfachen synthetischen Bedingungen für den ATRP-Schritt sind im Falle der (Meth-)Acrylate zu betonen, da die hohen Anforderungen, die sie in der anionischen Polymerisation stellen, hier umgangen werden können.

#### V.4.      **Syntheseziel**

Trotz der bekannten chemischen Voraussetzungen für einen einfachen Zugang zu definierten Diblockcopolymeren von PDMS und (Meth-)Acrylsäurederivaten – Synthese von Alkylhalogenid-terminiertem PDMS durch anionische Polymerisation<sup>132</sup> sowie ATRP der acrylischen Komponente<sup>137</sup> – fehlt es bisher an der Verknüpfung beider Methoden. Diese soll hier erfolgen, indem zunächst Hexamethylcyclotrisiloxan ( $D_3$ ) anionisch polymerisiert wird und durch Kettenabbruch mit einem geeigneten Reagenz in ein PDMS mit endständiger Alkylhalogenidfunktion überführt wird. Anschließend soll dieses als Makroinitiator für die ATRP des jeweils zweiten Monomers dienen<sup>137,138</sup>. Für den ATRP-Schritt sollen Monomere verwendet werden, die zu neuen Kombinationen von Blöcken führen. Des Weiteren sollen diese Monomere hydrophil sein oder polare Seitengruppen besitzen, aus denen sich nach der Polymerisation auf einfache Art hydrophile (Amid-, Hydroxyl- oder Carboxyl-)Funktionen generieren lassen. Auf diese Weise sollen hier amphiphile Blockcopolymere mit einem hydrophoben PDMS-Segment entstehen, deren Anwendungspotential als Latexstabilisatoren in der Emulsionpolymerisation eingangs angesprochen wurde. So sollen hier zum Beispiel bisher unbekannte Blockcopolymerisate aus PDMS und Poly(acrylsäure) bzw. Poly[(2-hydroxyethyl)methacrylat] hergestellt werden. Zusätzlich läßt die ebenfalls erwähnte, unter Polymeren nahezu einzigartige  $CO_2$ -Philie von PDMS die hier zu synthetisierenden Blockcopolymere als Partikelstabilisatoren für Polymerisationsreaktionen in überkritischem Kohlendioxid attraktiv erscheinen<sup>119,120</sup>. Dies soll an einem Beispiel überprüft werden.

Bevor mit der Synthese der Blockcopolymeren begonnen wird, soll zuerst der ATRP-Schritt anhand von Modellreaktionen mit verschiedenen polaren Monomeren erprobt werden, deren Auswahl im Anschluß vorgestellt wird. Auch die späteren polymeranaloge Reaktionen zur Freisetzung der hydrophilen Funktionen aus den durch ATRP erhaltenen Blöcken sollen zuerst an Modellreaktionen der entsprechenden Homopolymerisate geprüft werden.

## V.5. Modellreaktionen zur Homopolymerisation mittels ATRP

### V.5.1. Auswahl und Synthese der Monomere

Bei der hier angestrebten Synthese stark amphiphiler Diblockcopolymeren mit hydrophobem PDMS-Segment eignen sich für den hydrophilen Block polare Monomere mit freier Carboxyl-, Amid-, oder Hydroxylfunktion am besten, da sie die Fähigkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen besitzen.

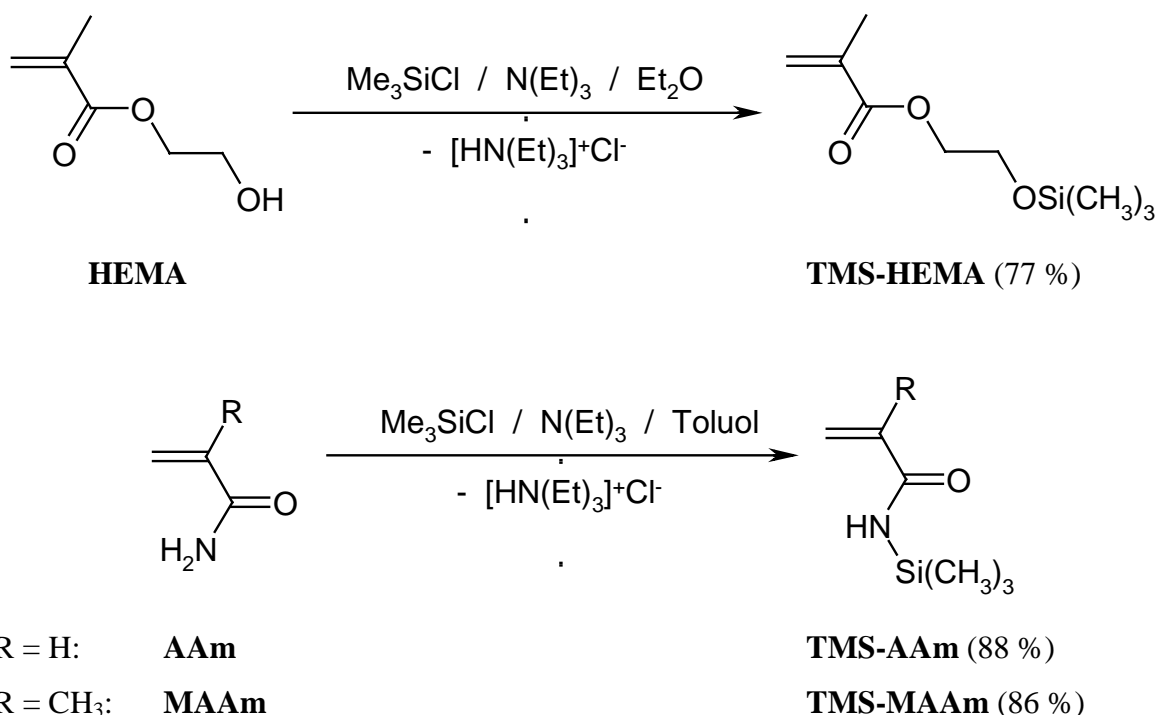
Bedeutende Vertreter dieses Monomertyps sind Acrylsäure (AS), Acrylamid (AAM), Methacrylamid (MAAM) und (2-Hydroxyethyl)methacrylat (HEMA). (Co-)Polymere der Acrylsäure oder von (Meth-)Acrylamid finden hauptsächlich Anwendung als Flokkulanten in der Abwasserbehandlung, in der Papierindustrie und im Bergbau, sowie als Additive zur Beeinflussung der Fließeigenschaften von Wasser in der sekundären und tertiären Erdölförderung<sup>139</sup>. Zudem spielt Poly(acrylsäure) aufgrund ihres Elektrolytcharakters für Ionenaustauscherharze eine wichtige Rolle. Poly[(2-hydroxyethyl)methacrylat], (P(HEMA)), findet hauptsächlich medizinische Anwendungen, z. B. in Kontaktlinsen<sup>140</sup>.

Die genannten hydrophilen Polymere sind jedoch mit Ausnahme des P(HEMA) bisher nicht direkt in einem Schritt als Substanzen mit enger Molekulargewichtsverteilung zugänglich. In der anionischen Polymerisation wählt man deshalb den Umweg über Monomere, die die gewünschte hydrophile Gruppe in geschützter Form enthalten. Nach der Polymerisation werden die hydrophilen Funktionen durch Entfernen der Schutzgruppen erhalten. Im Falle der Acrylsäure wird üblicherweise *t*-Butylacrylat (*t*-BuA) anionisch polymerisiert anschließend zur PAS hydrolysiert<sup>141</sup>. (2-Hydroxyethyl)methacrylat wird vor der anionischen Polymerisation mit einer Trimethylsilylschutzgruppe versehen, die anschließend aus dem P(TMS-HEMA) leicht wieder abgespalten werden kann<sup>142</sup>. Für (Meth-)Acrylamid existiert bisher noch keine geeignete Synthesemethode, um annähernd monodisperse Polymere zu erhalten.

Wie bereits zuvor in Abschnitt V.5.3 diskutiert, sind die technischen Anforderungen für die anionische Polymerisation von (Meth-)acrylaten sehr hoch. Die ATRP stellt eine attraktive Synthesemethode dar, ähnlich gut definierte Polymere mit weniger Aufwand herzustellen. Die Verwendung von Monomeren mit protischen Gruppen in geschützter Form ist auch in der ATRP von Vorteil. Patten und Matyjaszewski<sup>143</sup>, berichten z. B., daß (Meth-)Acrylsäure als Katalysatorgifte wirken und auf diese Weise nicht polymerisiert werden können. Aus diesem Grund wurde hier die ATRP von *t*-Butylacrylat<sup>144</sup> mit anschließender polymeranaloger Umsetzung zur PAS gewählt. Anzumerken ist, daß nach Abschluß der hier vorliegenden Experimente erste Erfolge in der ATRP von Methacrylsäure zu Produkten mit kleinen Molekulargewichten ( $M_n < 8000 \text{ g/mol}$ ) publiziert wurden<sup>145</sup>. Eine ähnliche Situation liegt beim HEMA vor, welches kürzlich mittels ATRP polymerisiert werden konnte<sup>146</sup>. Die Reinigung von HEMA, speziell die Entfernung des entsprechenden Bismethacrylats, ist sehr aufwendig. Sie ist aber erforderlich, um Vernetzungsreaktionen zu vermeiden. Das Problem der Reinigung kann auch durch die Synthese des silylgeschützten, destillativ einfach zu reinigenden TMS-HEMA gelöst werden. Anschließende ATRP und Entschützung des P(TMS-HEMA) führen zum gewünschten Produkt. In der vorliegenden Arbeit soll also das silylgeschützte Monomer<sup>142</sup> zur ATRP verwendet werden.

Die ATRP von (Meth-)Acrylamid ist nicht bekannt und jüngste Versuche zur Polymerisation verschiedener am Stickstoffatom (teil-)alkylierter Derivate dieser Monomere zeigten, daß ihre Polymerisation nicht kontrolliert verläuft<sup>147</sup>. In Analogie zu HEMA werden hier silylgeschütztes Acryl-<sup>148</sup> und Methacrylamid synthetisiert und Versuche zu deren Polymerisation mittels ATRP durchgeführt.

Als erster Schritt wird die Einführung der Trimethylsilylgruppe in (2-Hydroxyethyl)methacrylat und (Meth-)Acrylamid vorgenommen (vgl. Abbildung 51). Hierzu wird das jeweilige Edukt in Lösung mit 1.1 Äquivalenten Chlortrimethylsilan und 1.2 Äquivalenten Triethylamin bei 0 °C umgesetzt. Nach Aufarbeitung, wie im experimentellen Teil beschrieben, wurden 2-[(Trimethylsilyl)oxy]ethylmethacrylat (TMS-HEMA), N-(Trimethylsilyl)acrylamid (TMS-AAm) und (Trimethylsilyl)methacrylamid (TMS-MAAm) in den in Abbildung 51 angegebenen Ausbeuten isoliert. Die analytischen Daten sind in Abschnitt VIII.6 zu finden.



**Abbildung 51:** Silylierung von (2-Hydroxyethyl)methacrylat (HEMA), Acrylamid (AAm) und Methacrylamid (MAAm).

### V.5.2. ATRP - Testpolymerisationen

Mit den, wie im vorhergehenden Abschnitt beschrieben, geschützten hydrophilen Monomeren sowie mit *t*-Butylacrylat als geschützte Form der Acrylsäure und N-Vinyl- $\alpha$ -pyrrolidon (VP) als zusätzlichem radikalisch polymerisierbarem, hydrophilem Monomer wurden nun Versuche zur Homopolymerisation mittels ATRP durchgeführt (Experimentelles vgl. Abschnitt VIII.8).

Es ist zu beachten, daß in den hier unternommenen Experimenten keine genaue kinetische Untersuchung erfolgen soll, sondern der präparative Aspekt im Vordergrund steht. Zunächst soll lediglich erprobt werden, ob die verwendeten Monomere unter den gegebenen Bedingungen polymerisieren. Bei den Versuchen kamen Benzylchlorid **40** als Initiator, Kupfer(I)-chlorid bzw. -bromid als Katalysator sowie 2,2'-Bipyridin (BIPY) oder N,N,N',N',N''-Pentamethyldiethylentriamin (PMDETA) als Kupferliganden zum Einsatz. Diese stellen eine für die ATRP typische Initiator Mischung dar und werden üblicherweise

im Verhältnis Initiator / Katalysator / Ligand 1 / 1 - 2 / 0.5 - 2<sup>149</sup> eingesetzt. Die Reaktion kann sowohl in Lösung als auch in Substanz durchgeführt werden. Hier wurde nach Möglichkeit in Substanz gearbeitet. Lediglich die Versuche mit den festen Monomeren, TMS-AAm und TMS-MAAm, wurden in etwa 2.5 molarer Lösung in Xylol bzw. Toluol durchgeführt. Die Umsätze wurden nach Probennahmen und Verdünnen der jeweiligen Probe mit deuteriertem Benzol <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch untersucht. Die Bedingungen und Ergebnisse der Reaktionen sind in Tabelle 13 zusammengefaßt.

Monomer	Katalysator	Ligand	LM	T / °C	t / h	Umsatz / %
TMS-AAm	Cu <sup>I</sup> Cl	BIPY	Xylol	1. 90	1. 24	-
				2. 130	2. 17	-
TMS-MAAm	Cu <sup>I</sup> Cl	BIPY	Toluol	1. 90	1. 96	-
				2. 105	2. 48	-
VP	Cu <sup>I</sup> Br	BIPY	-	90	12	-
<i>t</i> -BuA	Cu <sup>I</sup> Cl	PMDETA	-	90	12	75
TMS-HEMA	Cu <sup>I</sup> Br	PMDETA	-	80	17.5	57

**Tabelle 13:** Versuche zur ATRP verschiedener Monomere mit Benzylchlorid **40** als Initiator. Initiator / Katalysator / Ligand / Monomer = 1 / 1 / 2 / ca. 100.

TMS-AAm, TMS-MAAm und VP polymerisieren unter den gewählten Bedingungen nicht. Das wurde durch die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Reaktionsmischungen bestätigt, welche ein unverändertes Vorliegen der Monomere anzeigen. Auffallend ist, daß es sich in allen diesen Fällen um stickstoffhaltige Verbindungen handelt, so daß eine Komplexbildung des Metallzentrums als Konkurrenzreaktion der Monomere mit den Bipyridylliganden vorliegen kann. Hierin liegt möglicherweise der Grund für die Inhibierung der Polymerisation, zumal die Monomere in wesentlich höheren Konzentrationen als der Ligand vorhanden sind. Die von Matyjaszewski et al. jüngst durchgeführten Experimente an Modellverbindungen für das aktive Kettenende der ATRP von (Meth-)Acrylamiden zeigten eine langsame Aktivierung und schnelle Deaktivierung (vgl. Abbildung 50), sofern lineare Amine oder Bipyridine als Liganden benutzt werden. Die Verwendung des stärkeren Liganden 1,4,8,11-Tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecaen führte dort zur Polymerisation von z. B. *t*-Butylacrylamid<sup>147</sup>. Sie lief allerdings nicht kontrolliert ab, was sich z. B. in der breiten

Molekulargewichtsverteilung des erhaltenen Polymers ( $M_w/M_n = 2.9$ ) widerspiegelt. Die Verwendung stärkerer Komplexligenanden als BIPY könnte auch für die hier studierten stickstoffhaltigen Monomere zur Polymerisation führen, wurde jedoch in der vorliegenden Arbeit nicht weiter untersucht.

Wie Tabelle 13 zeigt, lassen sich *t*-BuA und TMS-HEMA unter den gegebenen Bedingungen polymerisieren. Die Reaktion wurde im Fall von *t*-BuA bei 75 % Umsatz abgebrochen, da die Reaktionsmischung annähernd fest war und eine gute Durchmischung nicht mehr gegeben war. Die ATRP von *t*-BuA und TMS-HEMA wird in den nächsten Abschnitten genauer untersucht. Dabei soll der Einfluß von Initiator und Katalysator auf die Molekulargewichtsverteilung und das Verhältnis von theoretischem zu experimentell festgestelltem Molekulargewicht geprüft werden.

### V.5.3. *Einfluß des Initiatorgemisches auf die ATRP von t-Butylacrylat*

Eine gute Kontrolle der ATRP äußert sich in einer linearen Abnahme der Monomerkonzentration mit der Zeit und in einer linearen Zunahme des Molekulargewichtes mit dem Umsatz des Monomers. Im Idealfall entstehen Polymere mit engen Molekulargewichtsverteilungen und stöchiometrisch vorhersagbaren Molekulargewichten. Wie an kinetischen Untersuchungen zur Polymerisation von Methylmethacrylat gezeigt werden konnte, hängt das Ausmaß der Kontrolle signifikant vom verwendeten Initiatorsystem ab<sup>150</sup>. Dort wurde deutlich, daß die Stabilität der Kohlenstoff-Halogen-Bindung im Initiator von grundlegender Bedeutung für dessen Effizienz und damit für die Molekulargewichtsverteilung sowie die Vorhersagbarkeit des Molekulargewichtes ist. Ein zu schneller Initiierungsschritt führt zu einer temporär zu hohen Konzentration an Primärradikalen und deren Kombination, woraus schließlich größere Molekulargewichte resultieren als stöchiometrisch erwartet. Eine zu langsame Initiierung ist, unabhängig von der späteren Austauschgeschwindigkeit der Halogenatome in den wachsenden Ketten, die Grundlage für eine breite Molekulargewichtsverteilung.

Nachdem hier zuvor gezeigt wurde, daß die ATRP von *t*-BuA mit dem Initiatorgemisch von Benzylchlorid **40**, Kupfer(I)-chlorid und PMDETA erfolgt, soll nun qualitativ untersucht werden, wie sich die Variation des Initiators bzw. des Katalysators auf die Molekulargewichtsverteilung der Polymerisate auswirkt und wie gut das jeweils erhaltene Molekulargewicht mit dem theoretisch möglichen Wert übereinstimmt.

Als Initiatoren wurden Benzylchlorid **40** bzw. 2-Brompropionitril **41** und als Katalysatoren Kupfer(I)-chlorid bzw. -bromid verglichen. Alle in Tabelle 14 aufgelisteten Versuche zur ATRP von *t*-BuA (vgl. Abbildung 52) wurden bei 90 °C mit PMDETA als Ligand durchgeführt. Die in Substanz durchgeführten Reaktionen wurden abgebrochen, sobald die Mischungen so viskos waren, daß sie nicht mehr gerührt werden konnten. Nach Entfernung des Kupferkatalysators durch Filtration der mit THF verdünnten Reaktionsmischung über neutrales Aluminiumoxid wurden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und die Umsätze gravimetrisch bestimmt.

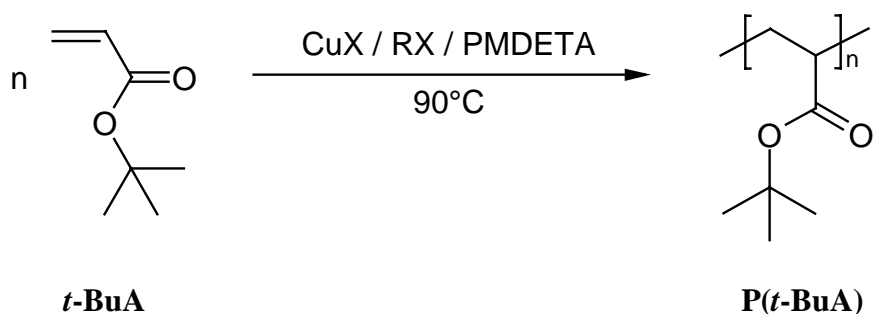


Abbildung 52: ATRP von *t*-Butylacrylat.

Polymer	Initiator	Kat.	LM	Zeit (h)	Umsatz (%)	$M_{n,theor}$ (g / mol)	$M_{n,GPC}$ (g / mol)	$M_w / M_n$
P( <i>t</i> -BuA)-132	<b>40</b>	CuCl	-	12	75	13100	17500	1.87
P( <i>t</i> -BuA)-134	<b>40</b>	CuBr	-	17	75	12600	24200	1.78
P( <i>t</i> -BuA)-131	<b>41</b>	CuBr	-	8	80	14100	18800	1.34
P( <i>t</i> -BuA)-148	<b>41</b>	CuBr	-	8	81	20600	28900	1.17
P( <i>t</i> -BuA)-133	<b>40</b>	CuBr	Anisol	12	0	-	-	-
P( <i>t</i> -BuA)-149	<b>41</b>	CuBr	Xylol	8	6	1500	2400	1.23

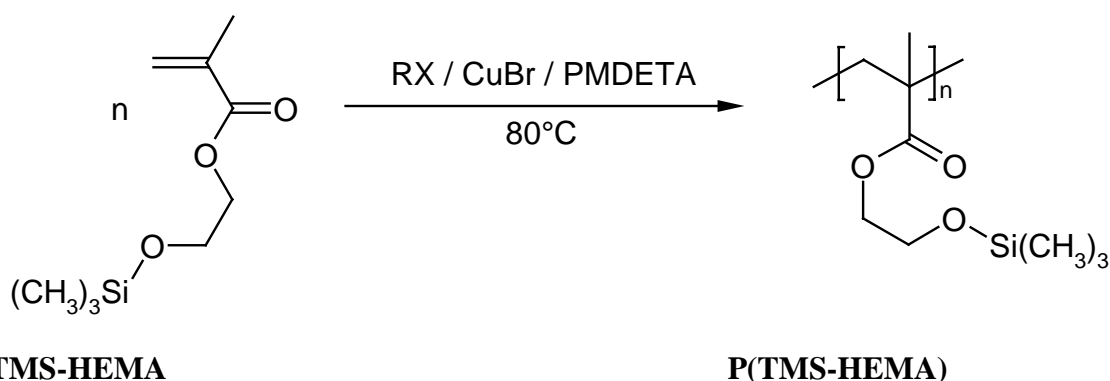
**Tabelle 14:** Einfluß verschiedener Initiatorgemische auf die Polymerisation von *t*-BuA. Initiator / Katalysator / Ligand = 1 / 1 / 2, **40** = Benzylchlorid, **41** = 2-Brompropionitril, Ligand = PMDETA,  $T = 90^\circ\text{C}$ . Versuche in Lösung:  $c_{\text{Monomer, P}(t\text{-BuA})\text{-133}} = 2.5 \text{ mol/l}$ ,  $c_{\text{Monomer, P}(t\text{-BuA})\text{-149}} = 3.3 \text{ mol/l}$ . Molekulargewichte und Polydispersitäten aus GPC-Messungen in THF und Auswertung mit PS-Kalibrierung.

Ein Vergleich der Versuchsergebnisse in Tabelle 14 zeigt bei **40** als Initiator und einer Monomerkonzentration von 2.5 mol/l nach 12 h keinen Umsatz. Die Verwendung von **41** und einer etwas höheren Konzentration von *t*-BuA (3.3 mol/l) führt zu einer Polymerisation mit 6 % Umsatz nach 8 h. Die ATRP von *t*-BuA in Lösung ist also sehr langsam und damit nicht attraktiv. Die Versuche in Substanz zeigen allesamt hohe Umsätze bei Reaktionszeiten um 10 h. Die mit 2-Brompropionitril **41** initiierten Reaktionen führen jedoch zu Polymerisaten mit deutlich engerer Molekulargewichtsverteilung ( $D = 1.2 - 1.3$ ) als die mit Benzylchlorid erhaltenen Polymere ( $D = 1.8 - 1.9$ ). Dies spricht für eine bessere Kontrolle der ATRP, wenn **41** als Initiator eingesetzt wird. Ein ähnliches Bild ergibt sich, wenn man das theoretische Molekulargewicht bei gegebenem Umsatz mit dem durch GPC experimentell ermittelten Wert vergleicht. Alle mit 2-Brompropionitril **41** als Initiator dargestellten P(*t*-BuA) weisen um 30 – 60 % höhere Molekulargewichte auf als theoretisch vorausgesagt. Bei den durch Benzylchlorid **40** initiierten Polymerisationen beträgt die Abweichung bis zu 90 % vom theoretischen Wert. Diese Beobachtungen weisen in Übereinstimmung mit dem bei Vergleich der Polydispersitäten resultierenden Bild auf eine besser kontrollierte ATRP bei Verwendung von **41** als Initiator hin.

Es bleibt zu bemerken, daß die gemessenen Molekulargewichte bei allen Proben deutlich vom theoretischen Wert abweichen. Ein Grund dafür ist die Auswertung der GPC-Elugramme an Hand einer PS-Kalibrierung. Weitere mögliche Gründe bestehen in einer Initiatoreffizienz  $< 1$  oder im Rekombinationsabbruch der wachsenden Ketten. Letzterer sollte aber zu breiteren Molekulargewichtsverteilungen führen, als sie hier bestimmt wurden. In welchem Maß die Molekulargewichtsabweichungen auf der analytischen Methode beruhen und zu welchem Grad sie auf den Reaktionsmechanismus zurückzuführen sind, ist nicht mit Sicherheit zu postulieren. In Abschnitt V.7.1 wird auf diese Problematik nochmals eingegangen.

#### V.5.4. *Einfluß des Initiatorgemisches auf die ATRP von 2-[(Trimethylsilyl)oxy]ethylmethacrylat*

In Analogie zu *t*-BuA wurde die ATRP von TMS-HEMA (vgl. Abbildung 53) mit den gleichen Initiatorsystemen untersucht. Auch hier wurden die Umsätze gravimetrisch festgestellt und die Molekulargewichte durch GPC mit PS-Kalibrierung bestimmt.



**Abbildung 53:** ATRP von 2-[(Trimethylsilyl)oxy]ethylmethacrylat.

Die Ergebnisse der beiden Experimente in Tabelle 15 zeigen, daß die bei den Polymerisationen von *t*-BuA gemachten Beobachtungen bei TMS-HEMA noch stärker hervortreten. Für Benzylchlorid **40** als Initiator liegt das gemessene Molekulargewicht um 900 % höher als der theoretische Wert, was eine schlechte Initiatoreffizienz anzeigt. Des weiteren wird eine relativ hohe Polydispersität von 1.5 erhalten. Zusätzlich läuft die Reaktion mit 57 % Umsatz nach 18 h im Verhältnis zu der mit 2-Brompropionitril **41** gestarteten Polymerisation (82 % nach 1 h) viel langsamer ab. Letztere Reaktion liefert Molekulargewichte, die lediglich 60 % höher liegen als die Theorie vorhersagt, wobei die Abweichung hier in der gleichen Größenordnung liegt wie bei P(*t*-BuA) und sich aus den dort erwähnten Faktoren zusammensetzen kann (Fehler aufgrund der Kalibrierung der GPC mit einem anderen Polymer, Initiatoreffizienz < 1 und Kombinationsabbruch). Dies zeigt in Verbindung mit der bei **41** als Initiator

Polymer	Initiator	Zeit (h)	Umsatz (%)	$M_{n,theor}$ (g / mol)	$M_{n,GPC}$ (g / mol)	$M_w / M_n$
P(TMS-HEMA)-139	<b>40</b>	18	57	7200	72500	1.49
P(TMS-HEMA)-142	<b>41</b>	1	82	12200	19900	1.15

**Tabelle 15:** Einfluß verschiedener Initiatoren auf die ATRP von TMS-HEMA in Substanz. Initiator / Katalysator / Ligand = 1 / 1 / 2, **40** = Benzylchlorid, **41** = 2-Brompropionitril, Ligand = PMDETA, Katalysator = CuBr,  $T = 80^\circ\text{C}$ . Molekulargewichte und Polydispersitäten aus GPC-Messungen in Toluol und Auswertung mit PS-Kalibrierung.

resultierenden Molekulargewichtsverteilung von 1.2, daß für TMS-HEMA die Bromverbindung, wie auch schon im Fall von *t*-BuA, zu einer besseren Kontrolle der radikalischen Polymerisation führt.

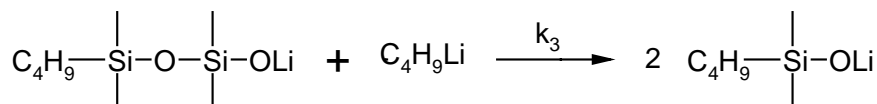
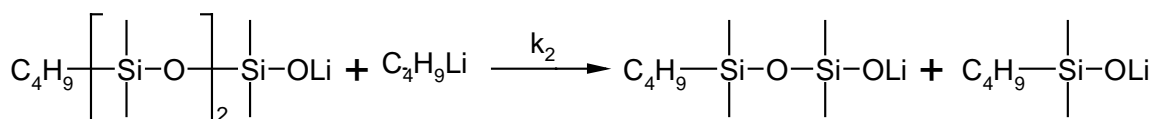
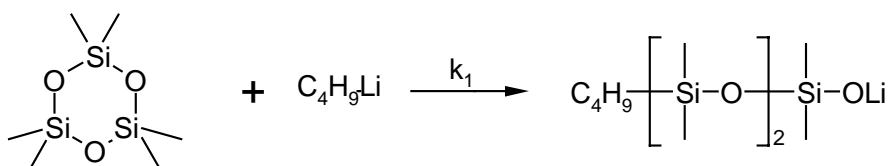
Hier und im vorhergehenden Abschnitt wurden ein Alkylbromid und ein Alkylchlorid qualitativ auf ihre Eignung als Initiatoren zur ATRP eines Acrylats bzw. eines Methacrylats untersucht. Als nächster Schritt auf dem Weg zu Blockcopolymeren aus einem dieser Monomere und PDMS wird nachfolgend die Synthese von PDMS-Makroinitiatoren für die ATRP besprochen.

## V.6. $\omega$ -Haloalkylierte PDMS durch anionische Polymerisation – Synthese von Makroinitiatoren für die ATRP

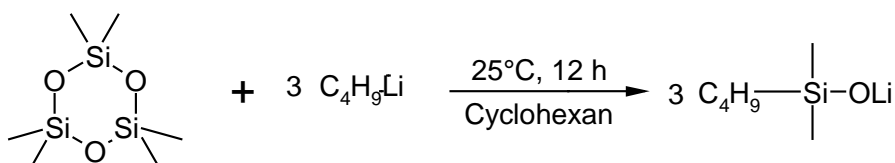
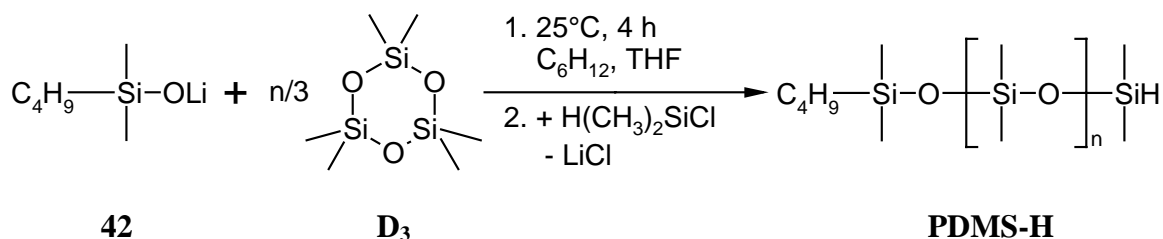
### V.6.1. *Darstellung von PDMS durch anionische Polymerisation*

Der beste Ansatz zur Darstellung von PDMS mit guter Einheitlichkeit und quantitativer Endfunktionalisierung ist die anionische Polymerisation von Hexamethylcyclotrisiloxan ( $D_3$ )<sup>151</sup>. Hierzu wird anfangs nur ein Bruchteil des für das Endprodukt benötigten  $D_3$ -Monomers in einem Kohlenwasserstoff mit Butyllithium umgesetzt. Unter diesen unpolaren Bedingungen wird der  $D_3$ -Ring durch das Butyllithium zunächst nucleophil geöffnet (vgl. Abbildung 54). Die Geschwindigkeitskonstante  $k_1$  für die Ringöffnung ist sehr klein im Vergleich zu den Konstanten  $k_2$  und  $k_3$ , welche die Geschwindigkeiten der Angriffe von Butyllithium an die sukzessive gebildeten Siloxanolate bestimmen<sup>152</sup>. Aufgrund dieser kinetischen Verhältnisse und da kein Alkylaustausch beobachtet wird, bildet sich selbst bei  $D_3$ -Überschuß ausschließlich Lithium(butyldimethyl)silanolat **42**, welches den eigentlichen Initiator für die anschließende Polymerisation darstellt. Derzeitig findet aber noch kein Kettenwachstum statt, da **42** im unpolaren Medium Assoziate bildet und damit kein weiteres  $D_3$  addieren kann.

Die Polymerisation startet erst dann, wenn das Silanolat **42** mit einer THF enthaltenden Lösung des restlichen  $D_3$  versetzt wird. Wie bereits in Kapitel II.2.2 diskutiert, kann das THF als Lewis-Base die Lithiumgegenionen solvatisieren und bewirkt so das Aufbrechen der Silanolatassoziate. Das Gleichgewicht, in dem die anionischen Spezies vorliegen, ist nun zu nicht assoziierten Formen verschoben, und das Kettenwachstum kann erfolgen (Abbildung 54).

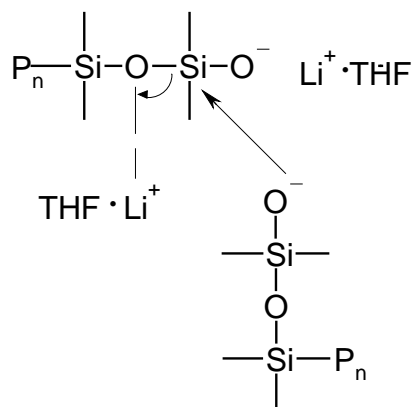
Initiatordarstellung:


$$k_1 \ll k_2, k_3$$

Bruttogleichung der Initiatordarstellung:

Polymerisation und Abbruch:

**Abbildung 54:** Anionische Polymerisation von Hexamethylcyclotrisiloxan (D<sub>3</sub>).

Juliano et al.<sup>153</sup> haben gezeigt, daß die anionische Oligomerisation von D<sub>3</sub> nicht völlig frei von Äquilibrierungsreaktionen ist, es finden vielmehr Austauschprozesse zwischen den

anionischen Kettenenden statt (vgl. Abbildung 55). Kinetisch betrachtet sind diese Reaktionen bezüglich der aktiven Zentren bimolekular, das Kettenwachstum jedoch nur monomolekular. Die Äquilibrierung spielt deshalb gegenüber dem Kettenwachstum bei abnehmender Konzen-



**Abbildung 55:** Äquilibrierungsreaktion zwischen Siloxanolatketten.

tration der aktiven Zentren eine immer geringere Rolle. Folglich sollte die anionische Polymerisation von  $D_3$  zu PDMS mit Molekulargewichten über dem Oligomerbereich zu Produkten mit engen Molekulargewichtsverteilungen führen, so daß die Äquilibrierungsreaktion sich analytisch (in der GPC) nicht mehr bemerkbar macht.

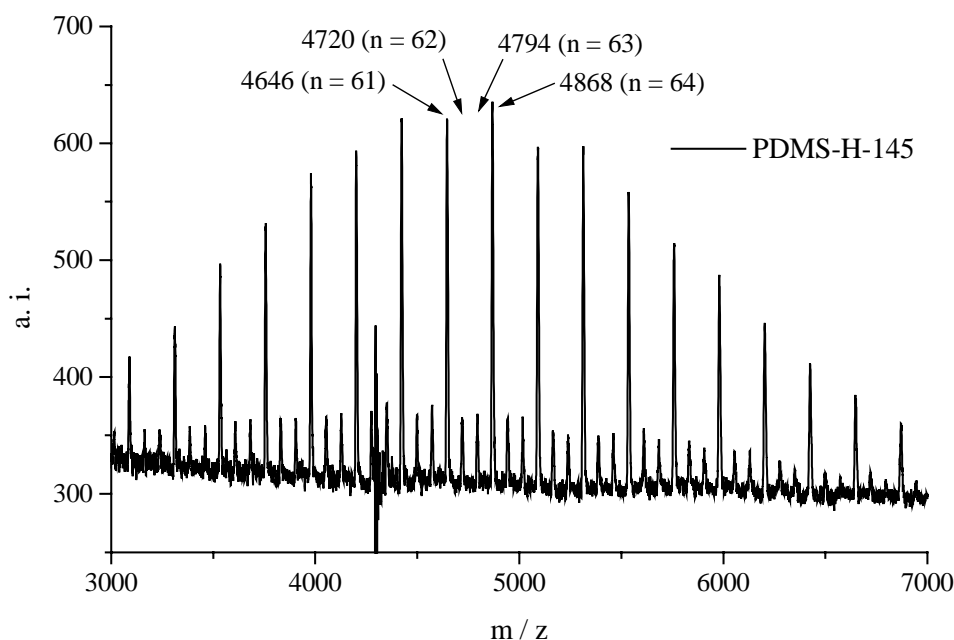
In den hier durchgeführten Experimenten zur PDMS-Synthese wurden anfangs jeweils 10 % der benötigten Gesamtmenge  $D_3$  in Cyclohexan mit Butyllithium über Nacht bei Raumtemperatur umgesetzt. Die resultierende Initiatorlösung wurde mit einer Lösung des restlichen  $D_3$  in Cyclohexan und bis zu einem Volumenanteil von 50 % mit THF versetzt. Nach einer Polymerisationszeit von 4 h wurde die Reaktion durch Zugabe des „lebenden“ PDMS zu einem Überschuß des jeweiligen Abbruchreagenz beendet. Die Aufarbeitung und die analytischen Daten sind in Abschnitt VIII.4 gezeigt. Die Verwendung von Chlordimethylsilan als Abbruchreagenz für die PDMS-Synthese ist weit verbreitet. Auch hier kam es in Kontrollexperimenten zur Anwendung, indem es mit einem kleinen Teil des jeweils dargestellten PDMS-Anions umgesetzt wurde. Die Molekulargewichte der so abgebrochenen Proben dienen später zum Vergleich mit den PDMS-Makroinitiatoren, deren Synthese in den Abschnitten V.6.3 und V.6.4 beschrieben ist. In Tabelle 16 sind die mittels GPC (Toluol, Kalibrierung mit PDMS-Standards) gemessenen Molekulargewichte und Verteilungen der mit Chlordimethylsilan abgebrochenen PDMS, im folgenden als PDMS-H bezeichnet, angegeben.

Der aus diesen Molekulargewichten und dem  $^1\text{H-NMR}$  spektroskopisch bestimmten Integralverhältnis von Silanendgruppe ( $\delta = 4.71$  ppm) zu den Methylgruppen im Kettenrückgrat ( $\delta = 0.11$  ppm) berechnete Funktionalisierungsgrad ist dort zusätzlich aufgeführt.

Polymer	$M_{n,theor}$ (g / mol)	$M_{n,exp}$ (g / mol)	$M_w / M_n$	Funktionalisierung (%)
PDMS-H-113	4000	3800	1.20	100
PDMS-H-144	4500	5100	1.10	97
PDMS-H-145	6000	5300	1.11	87

**Tabelle 16:** Analytische Daten der durch anionische Polymerisation erhaltenen PDMS-H.

Die in Tabelle 16 angegebenen Daten zeigen eine gute Übereinstimmung von theoretischen und gemessenen Molekulargewichten. Die aus den Protonenkernelnresonanzspektren berechneten Endfunktionalisierungsgrade sind in allen Fällen nahezu quantitativ, und die MALDI-ToF-Massenspektren (vgl. Abbildung 56) der Produkte weisen nur Signale auf, die auf die Hydridendgruppe hinweisen.

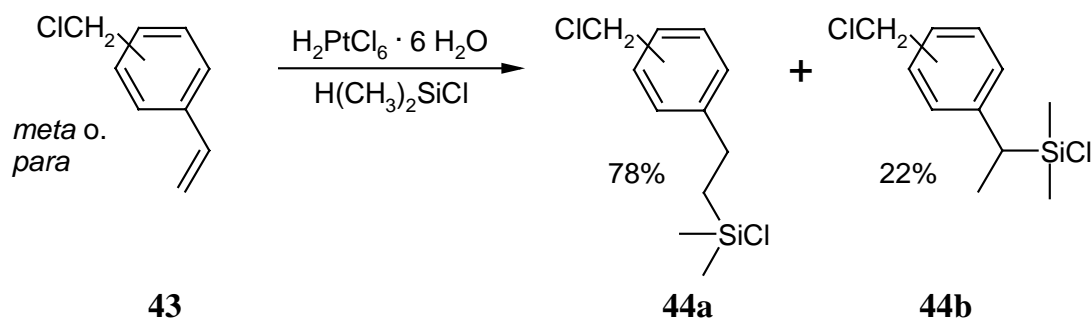


**Abbildung 56:** MALDI-ToF-MS von PDMS-H-145 mit THF als Solvent, Dithranol als Matrix und Lithiumtrifluoracetat als Kationisierungsmittel.

Die dargestellten Polymere weisen in der GPC allesamt enge Molekulargewichtsverteilungen auf. Tatsächlich üben die zuvor erwähnten Äquilibrierungsreaktionen bei der anionischen Synthese von PDMS<sup>153</sup> offenbar selbst bei den hier dargestellten, relativ kurzen PDMS-Ketten keinen besonderen Einfluß auf die Molekulargewichtsverteilung aus. Die an den Proben durchgeführten MALDI-ToF-Messungen zeigen jedoch deutlich, daß während der Polymerisation Äquilibrierungsprozesse stattfinden. Erfolgte die Polymerisation von D<sub>3</sub> durch reines ringöffnendes Kettenwachstum, so müßten die Massenspektren der Produkte eine homologe Reihe von Signalen mit Abständen von 222 u liefern. Tatsächlich werden jedoch drei Signalreihen mit einem jeweiligen Abstand von 74 u festgestellt (vgl. Abbildung 56). Dies entspricht genau der Masse einer Dimethylsiloxanrepetiereinheit und weist damit direkt auf das Auftreten von Äquilibrierungsprozessen bei der Polymerisation hin. Daß die Signalabstände tatsächlich auf Äquilibrierungsreaktionen basieren und nicht etwa auf der Verunreinigung des D<sub>3</sub>-Monomers mit etwa größeren Ringen, wurde durch die Untersuchung der Monomerreinheit mittels HPLC und GC-MS abgesichert. Die dynamische Differentialkalorimetrie von PDMS-H-145 ergibt einen Glaspunkt von -126 °C. Dieser Wert steht im Einklang mit verschiedenen Literaturwerten, die zwischen -144 °C und -123 °C liegen<sup>154</sup>.

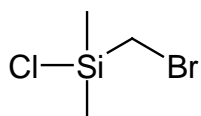
#### V.6.2. *Auswahl und Synthese der Endfunktionalisierungsreagentien*

Wie im vorhergehenden Abschnitt festgestellt, sind Silylchloride wegen ihrer hohen Reaktivität gegenüber Oxoanionen hervorragend geeignete Abbruchreagenzien für Polysiloxanolatanionen. Sie erlauben selbst bei Anwesenheit anderer elektrophil angreifbarer Gruppen im Abbruchreagenz, z. B. Halogen tragenden Kohlenstoffatomen, eine selektive und vollständige Endfunktionalisierung der „lebenden“ Kettenenden und erfüllen damit die Grundvoraussetzung für eine gute Effizienz der Makroinitiatoren. Hier wurden 1-(Chlordimethylsilyl)-2-(*p,m*-chlormethylphenyl)ethan<sup>132</sup> (**44**) bzw. (Brommethyl)-dimethylchlorsilan (**45**) als Abbruchreagenzien (vgl. Abbildung 57 und Abbildung 58) gewählt, um vollständig mit Alkylhalogenid terminiertes PDMS darzustellen. Bei Abbruch mit **44** wird eine Benzylchloridfunktion in PDMS eingeführt. Damit wird eine Initiatorfunktion für die ATRP erhalten, die in ihrer Struktur dem zuvor verwendeten Modellinitiator Benzylchlorid **40** gleicht.



**Abbildung 57:** Synthese von 1-(Chlordimethylsilyl)-2-(*p,m*-chlormethylphenyl)ethan (**44**).

**44** wurde durch platin-katalysierte Hydrosilylierung eines Isomerengemisches von *p*- und *m*-Vinylbenzylchlorid **43** mit Dimethylchlorsilan und nachfolgende Destillation in 66 % Ausbeute hergestellt. Es handelt sich um vier Isomere, da die Addition nicht regioselektiv erfolgt. Aus der Integration des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums ergeben sich Anteile von 78 %  $\beta$ - und 22 %  $\alpha$ -Addition des Siliciumatoms an die Vinylgruppe.

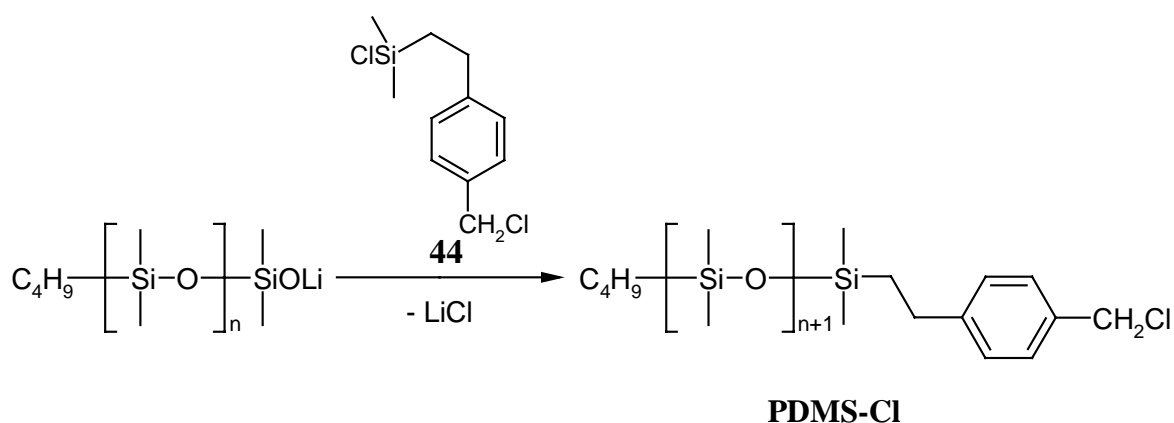


**Abbildung 58:** (Brommethyl)-dimethylchlorsilan (**45**).

Beim kommerziell erhältlichen **45** handelt es sich um ein primäres Alkylhalogenid mit Siliciumatom in  $\beta$ -Stellung. Damit gleicht es dem Modellinitiator 2-Brompropionitril **41** strukturell zwar nicht, erlaubt jedoch die Darstellung eines Alkylbromid-terminierten PDMS in einem Syntheseschritt. Entscheidend ist hier, daß die Endfunktionalisierung nicht über eine SiO-C-Bindungsknüpfung geschieht, was eine hohe Empfindlichkeit der Endgruppe gegenüber hydrolytischer Spaltung zur Folge hätte. Anstelle dessen wird eine SiO-SiC-Bindung hergestellt, womit die Endgruppe vergleichsweise hydrolysestabil sein sollte, so daß der Makroinitiator ohne besondere Maßnahmen über längere Zeit gelagert werden kann. Die Verwendung von **44** und **45** als Abbruchreagenzien für PDMS-Anionen und die Charakterisierung der resultierenden Verbindungen werden in den beiden folgenden Abschnitten beschrieben.

V.6.3. *Synthese von Poly(dimethylsiloxan) mit Benzylchlorid-Terminus*

Die Darstellung der PDMS-Anionen erfolgte wie bereits in Abschnitt V.6.1 beschrieben. Die Abbruchreaktion des „lebenden“ Anions wurde durch Zugabe zu überschüssigem **44** bei Raumtemperatur vorgenommen. Da **44** ein Gemisch aus vier Isomeren ist, führt seine Verwendung im Abbruchsritt zu ebenso vielen strukturell unterschiedlichen Kettenenden am PDMS. Der Übersichtlichkeit wegen wird in Abbildung 59 nur der Abbruch mit 1-(Chlordimethylsilyl)-2-(*p*-chlormethylphenyl)ethan dargestellt. Auf diese Weise endfunktionalisierte Polymere werden im weiteren mit PDMS-Cl bezeichnet. In Tabelle 17 sind die mittels GPC und Protonenresonanzspektroskopie bestimmten Substanzmerkmale der dargestellten PDMS-Cl aufgelistet.



**Abbildung 59:** *Synthese von PDMS mit Benzylchlorid-Terminus durch Abbruch von „lebendem“ PDMS-Anion mit 1-(Chlordimethylsilyl)-2-(*p*-chlormethylphenyl)ethan (**44**).*

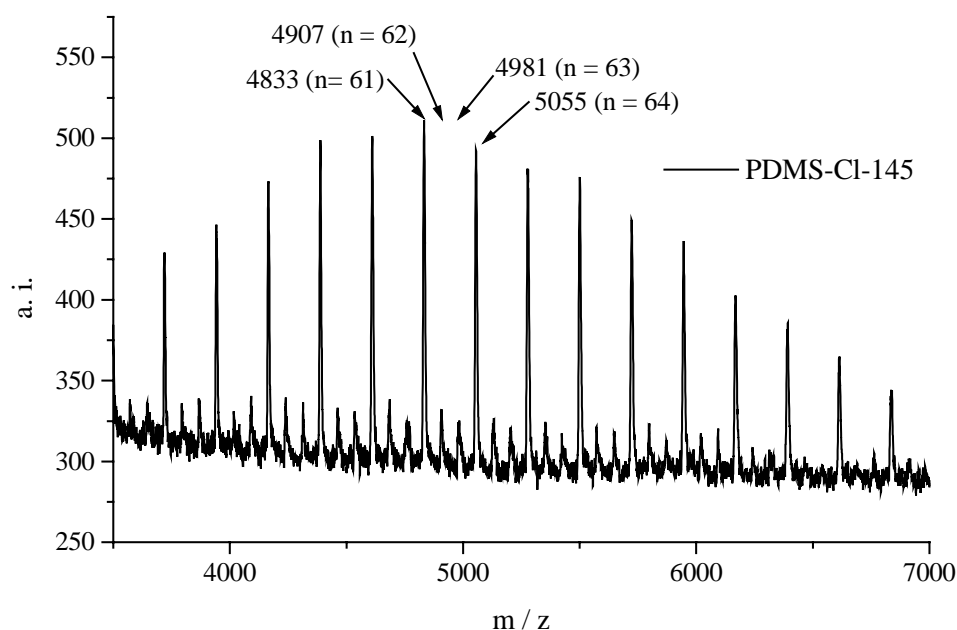
Die berechneten Endfunktionalisierungsgrade stimmen exakt mit denen für die entsprechenden PDMS-H (vgl. Tabelle 16) aus den Kontrollexperimenten überein. Die Integration der Resonanzen der aromatischen Protonen gegen die der Methylprotonen im Kettenrückgrat führt zusammen mit dem aus der GPC erhaltenen Molekulargewicht im Falle von PDMS-Cl-145 zu einem Endfunktionalisierungsgrad von 87 %.

Polymer	$M_{n,theor}$ (g / mol)	$M_{n,exp}$ (g / mol)	$M_w / M_n$	Funktionalisierung (%)
PDMS-Cl-113	4000	3900	1.20	100
PDMS-Cl-145	6000	5100	1.11	87

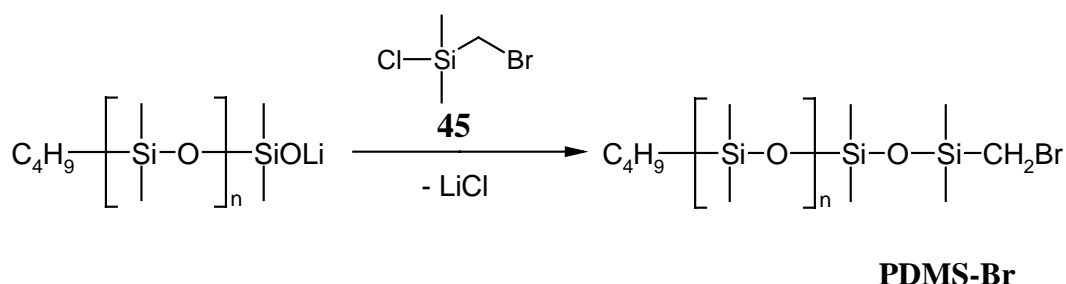
**Tabelle 17:** Substanzmerkmale der durch anionische Polymerisation dargestellten PDMS-Cl.

Trotzdem ist anzunehmen, daß die Funktionalisierung vollständig ist. Hierfür spricht erstens die Abwesenheit nicht zuzuordnender Signale sowohl im  $^1\text{H}$ - als auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Substanz. Zweitens weist auch das MALDI-ToF-Massenspektrum in Abbildung 60 nur Signale auf, die ein vollständig in gewünschter Weise funktionalisiertes PDMS bestätigen.

Wie bereits bei PDMS-H-145 werden auch hier nur Signale der Homologen im Abstand von 74 u erhalten. Des weiteren betragen die berechneten Massen der Polymere mit z. B. 61 - 64 Repetiereinheiten inklusive dem Kaliumkation aus der Matrix 4832, 4906, 4780 und 5054 u, womit die gemessenen Werte in Abbildung 60 praktisch übereinstimmen.

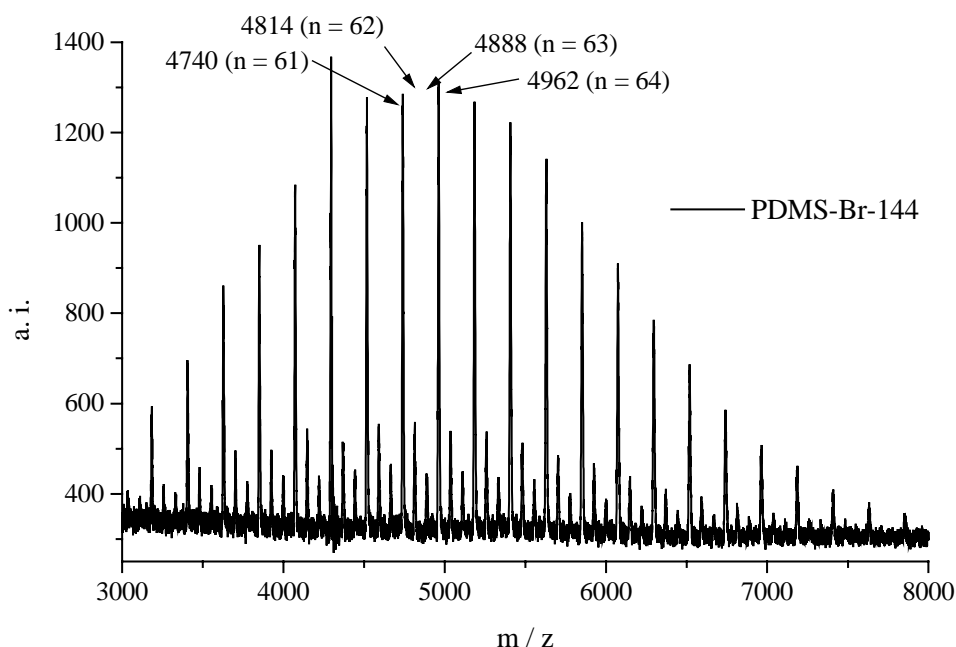


**Abbildung 60:** MALDI-ToF-MS von PDMS-Cl-145 mit THF als Solvent, Dithranol als Matrix und Kaliumtrifluoracetat als Kationisierungsgens.

V.6.4. *Synthese von Poly(dimethylsiloxan) mit Alkylbromid-Terminus*


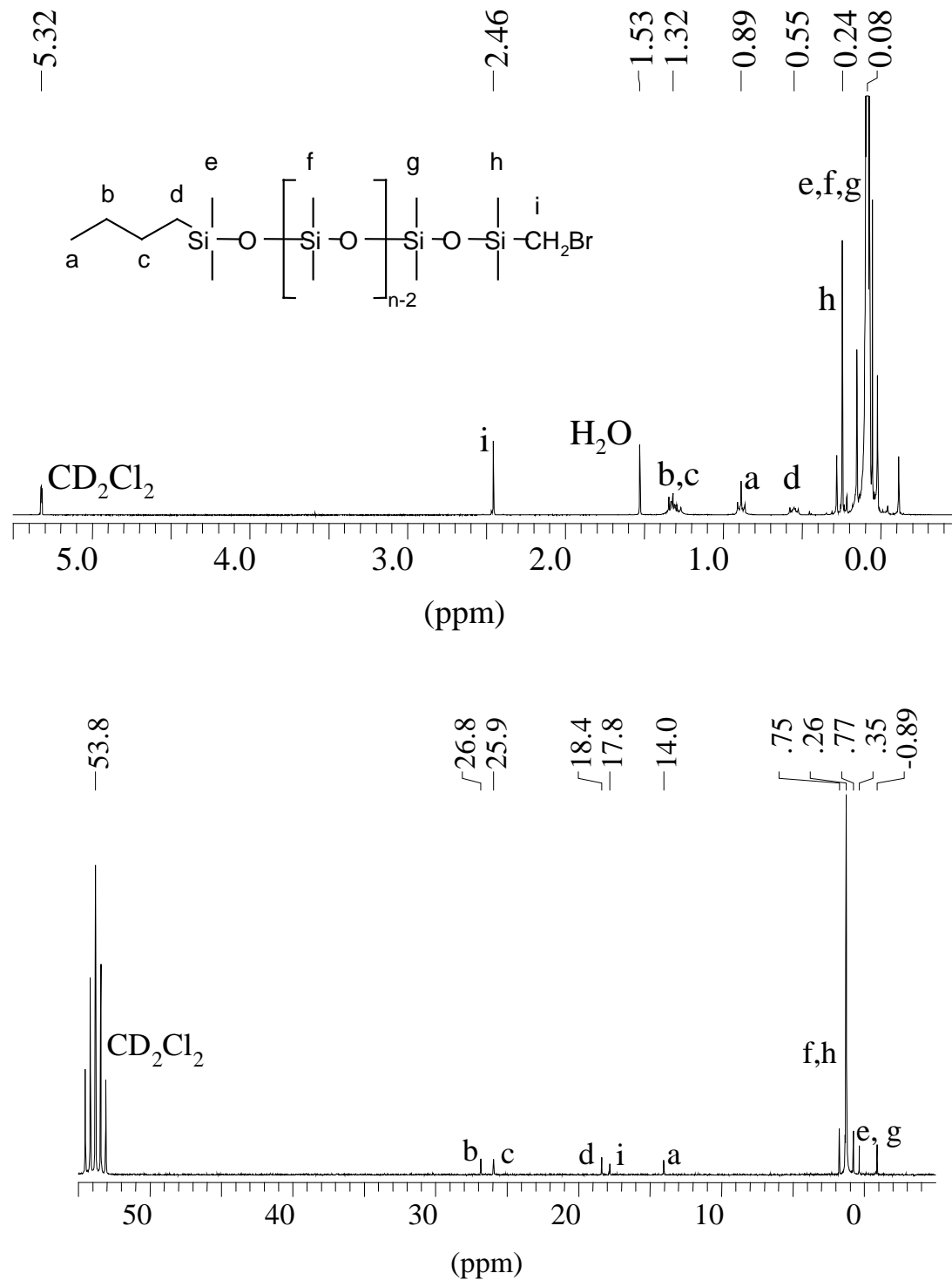
**Abbildung 61:** *Synthese von PDMS mit Alkylbromid-Terminus durch Abbruch von „lebendem“ PDMS-Anion mit 45.*

Zur Endfunktionalisierung des PDMS-Anions mit **45** (vgl. Abbildung 61) und dessen Charakterisierung wurde verfahren wie im vorhergehenden Abschnitt beschrieben. Das so dargestellte Polymer ist im folgenden mit PDMS-Br-144 bezeichnet. Im MALDI-ToF-Massenspektrum (vgl. Abbildung 62) werden nur Signale erhalten, die dem mit Alkylbromid funktionalisierten Produkt zuzuordnen sind. Die dort beispielhaft zugeordneten Signale für die PDMS mit 61 – 64 Repetiereinheiten entsprechen genau den theoretischen Werten



**Abbildung 62:** *MALDI-ToF-MS von PDMS-Br-144 mit THF als Solvent, Dithranol als Matrix und Lithiumtrifluoracetat als Kationisierungsmittel.*

inklusive Kalium als Kation.



**Abbildung 63:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300 MHz, oben) und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (75 MHz, unten) von PDMS-Br-144 in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit Zuordnung der Resonanzen.

Das mittels GPC (Eluent Toluol, Kalibrierung mit PDMS-Standards) bestimmte Molekulargewicht von PDMS-Br-144 beträgt  $M_n = 5200$  g/mol bei einer Molekulargewichtsverteilung von  $M_w / M_n = 1.11$ . Das  $^1\text{H}$ - und das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Substanz sind mit den Signalzuordnungen in Abbildung 63 dargestellt. Aus dem Integralverhältnis zwischen den Protonenkernresonanzen der Brommethylendgruppe und den Methylgruppen des Kettenrückgrats ergibt sich mit dem gerade erwähnten Molekulargewicht eine vollständige Endfunktionalisierung für PDMS-Br-144.

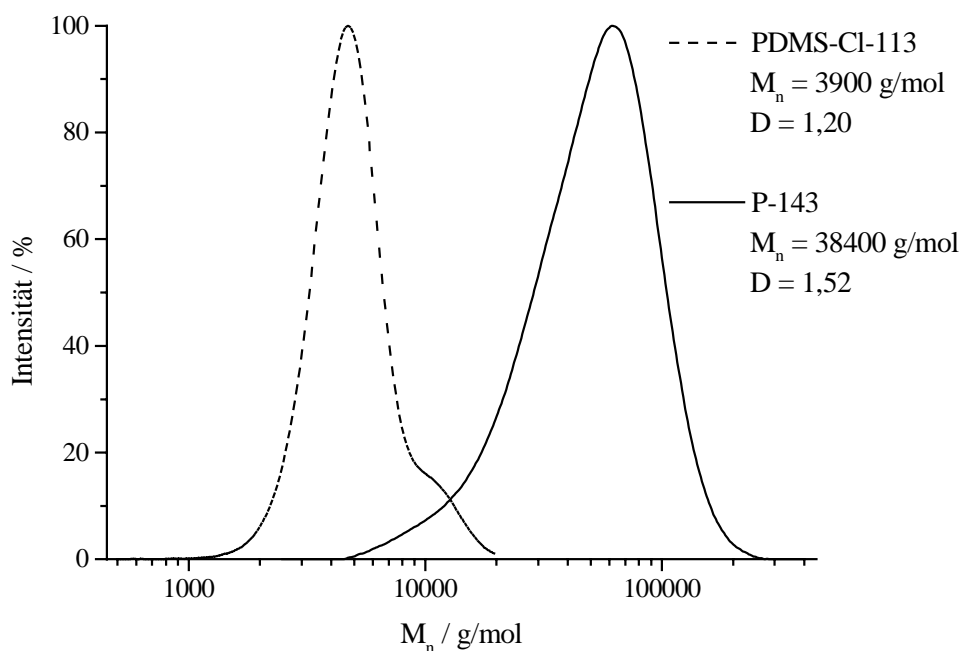
In diesem und im vorhergehenden Abschnitt konnte gezeigt werden, daß die Synthese von  $\alpha$ -haloalkylierten PDMS durch die anionische Polymerisation von  $\text{D}_3$  und geeignete Abbruchreagenzien zu gut definierten Produkten mit quantitativer Chlorbenzyl- oder Brommethylendfunktionalisierung führt. Basierend auf den Ergebnissen der ATRP-Modellreaktionen mit *t*-BuA und TMS-HEMA (vgl. V.5) sollen die PDMS-Cl und PDMS-Br nun auf ihre Eignung als Makroinitiatoren zur ATRP dieser beiden Monomere geprüft werden.

## **V.7. Darstellung von Blockcopolymeren durch ATRP mit PDMS-Makroinitiatoren**

Bei den Versuchen zur Verwendung von PDMS-Cl und PDMS-Br als ATRP-Initiatoren für die Polymerisation von *t*-BuA und TMS-HEMA (vgl. Abbildung 64) wurden die Reaktionsbedingungen analog zu den zuvor durchgeführten Modellreaktionen gewählt. Es wurde jeweils ein molares Verhältnis zwischen Initiator / Katalysator / Ligand von 1 / 1 / 2 benutzt, wobei Kupfer(I)-bromid als Katalysator und PMDETA als Ligand zur Anwendung kamen. Alle Polymerisationsversuche wurden in Substanz, im Falle von TMS-HEMA bei 80 °C und von *t*-BuA bei 90 °C ausgeführt. Die genaue Durchführung einzelner Versuche ist im experimentellen Teil, Abschnitt VIII.11 beschrieben. Die Umsätze wurden gravimetrisch bestimmt, und die weitere Untersuchung der resultierenden Polymerisate erfolgte mittels GPC und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie. Die Ergebnisse werden in den beiden anschließenden Abschnitten, nach Monomeren getrennt, kurz dargestellt und im Anschluß diskutiert.



Die dargestellten Blockcopolymeren besitzen Molekulargewichtsverteilungen zwischen 1.5 und 1.8. Für die mit PDMS-Cl initiierten Polymerisationen liefert die GPC (Toluol, Kalibrierung mit PS-Standards) etwa doppelt so hohe Molekulargewichte, wie theoretisch zu erwarten ist. Im Falle der durch ATRP dargestellten *t*-BuA-Homopolymerisate wurde die Auswertung der GPC-Elugramme mittels PS-Kalibrierung als ein möglicher Grund für die starke Abweichung der experimentell bestimmten von den theoretischen Molekulargewichten diskutiert (vgl. V.5.3). Tabelle 18 zeigt jedoch eine gute Übereinstimmung der durch GPC bestimmten Molekulargewichte der Blockcopolymeren mit den aus der Kernresonanzspektroskopie erhaltenen Werten. Es ist also zu vermuten, daß die Verwendung der PS-Kalibrierung nicht die Ursache für diese starken Abweichungen ist, sondern daß die tatsächlichen Kettenlängen deutlich über den theoretischen Werten liegen. Eine mögliche Erklärung hierfür ist eine unvollständige Initiatoreffizienz. Der Vergleich der Molekulargewichtsverteilungen eines PDMS-Cl-Makroinitiators und des resultierenden Blockcopolymeren mit *t*-BuA in Abbildung 65 zeigt jedoch, daß das Signal für den Initiator im Elugramm des Blockcopolymeren nicht



**Abbildung 65:** Molekulargewichtsverteilungen von PDMS-Cl-113 und daraus hergestelltem PDMS-*b*-P(*t*-BuA)-143 im Vergleich.

mehr vorhanden ist. Dies beweist die quantitative Initiierungseffizienz. Damit liegt ein verstärkter Polymerisationsabbruch durch Rekombination der Kettenenden als Ursache für die erhöhten Molekulargewichte nahe.

In Fällen vollständiger Initiierung wurde mit dem bekannten Molekulargewicht des Makroinitiators aus dem Integralverhältnis vom Signal des PDMS-Blockes zur Summe der Signale des P(*t*-BuA)-Blockes im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum das Molekulargewicht des Blockcopolymers berechnet (vgl. Tabelle 18).

Versuch P-161 in Tabelle 18 zeigt ein Ergebnis zur Polymerisation von *t*-BuA mit PDMS-Br als Initiator. Nach 9 h Reaktionszeit werden gravimetrisch 33 % Monomerumsatz festgestellt. Die aus der GPC der Reaktionsmischung erhaltene Molekulargewichtsverteilung ist bimodal. Die Signale sind deutlich voneinander getrennt, wobei ein Signal dem Blockcopolymer zugeordnet werden kann, dessen Molekulargewicht und Polydispersität in Tabelle 18 angegeben sind. Das zweite Signal stammt vom unveränderten Makroinitiator und belegt eine unvollständige Initiierung.

#### V.7.2. *Synthese von Poly(dimethylsiloxan)-b-poly[(2-(trimethylsiloxy)ethyl)methacrylat]*

In Tabelle 19 sind die Versuchsergebnisse zur Polymerisation von TMS-HEMA mit den zuvor synthetisierten PDMS-Makroinitiatoren dargelegt. Die mit PDMS-Cl als Initiator durchgeführten Experimente liefern nach Abbruch bei etwa 50 % Umsatz Reaktionsmischungen, die in der GPC bimodale Verteilungen ergeben. Die getrennte Auswertung der jeweils beobachteten zwei Signale führt hier zum analogen Schluß wie im vorhergehenden Abschnitt für Versuch P-161 beschrieben: Da einer der Peaks dem Molekulargewicht des Initiators entspricht, verläuft die Initiierung im Fall des PDMS-Cl für TMS-HEMA nicht quantitativ. Die Auswertung der Signale für die aus PDMS-Cl resultierenden Blockcopolymere, PDMS-*b*-P(TMS-HEMA), ergibt im Zahlenmittel für das Molekulargewicht jeweils etwa 77000 g / mol und Verteilungen von 1.6. Die hohe Abweichung des experimentell bestimmten vom theoretischen Molekulargewicht ist aufgrund der nicht quantitativen Initiatoreffizienz selbstverständlich.

Polymer	Initiator	Zeit (h)	Umsatz (%)	$M_{n,theor}$ (g / mol)	$M_{n,GPC}$ (g / mol)	$M_w / M_n$
P-158	PDMS-Cl-113	1.5	56	18200	77000*	1.55*
P-159	PDMS-Cl-145	1.5	48	18600	77200*	1.60*
P-151	PDMS-Br-144	23	12	8200	7100	1.11

**Tabelle 19:** Ergebnisse zur Synthese von PDMS-*b*-P(TMS-HEMA). Initiator / Katalysator (CuBr) / Ligand (PMDETA) = 1 / 1 / 2. Molekulargewichtsbestimmung mittels GPC in Toluol anhand einer Kalibrierung mit PS-Standards. \* Bimodale Verteilung mit zwei getrennten Signalen für Initiator und Blockcopolymer, GPC-Auswertung des Blockcopolymer signals.

Die Daten für Reaktion P-151 (Tabelle 19) zeigen einen Umsatz von nur 12 % TMS-HEMA nach 23 h Reaktionszeit. Ausgehend von PDMS-Br-144 ( $M_n = 5200$  g / mol) wird nun aus der GPC ein Molekulargewicht von 7100 g / mol erhalten. Im GPC-Eluogramm äußert sich dies mit einer im Vergleich zum Initiator PDMS-Br-144 zu kleinerem Elutionsvolumen verschobenen Schulter, wobei das Signalmaximum des Initiators PDMS-Br-144 erhalten ist. Dies führt zusammen mit der noch deutlich detektierbaren Protonenresonanz der Brommethylengruppe von PDMS-Br im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktionsmischung zu dem Schluß, daß PDMS-Br die Polymerisation von TMS-HEMA nur in geringem Ausmaß zu initiieren vermag.

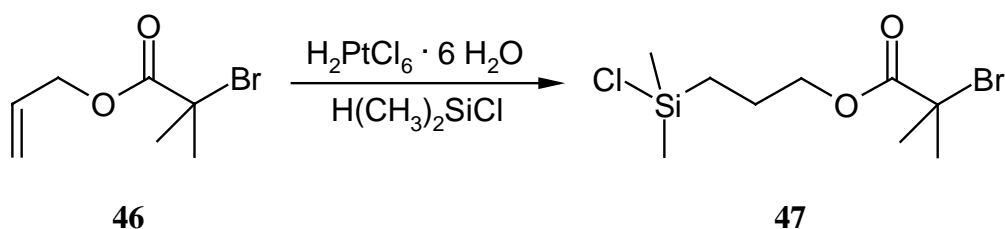
### V.7.3. Vergleich der beiden Makroinitiatoren

Nach der Verwendung von Benzylchlorid **40** als Initiator in Modellversuchen zur ATRP konnte hier gezeigt werden, daß PDMS mit gleicher Endgruppe sich gut als Makroinitiator für die ATRP von *t*-BuA eignet. Die Initiierung verläuft dabei quantitativ. Der gleiche Initiator weist bei der Polymerisation von TMS-HEMA nur eine unvollständige Initiierungseffizienz auf, was an den bimodalen Molekulargewichtsverteilungen der Reaktionsmischungen deutlich wird.

Im Vergleich zu PDMS-Cl ist PDMS-Br ein schlechterer Makroinitiator, der für beide Monomere, *t*-BuA und TMS-HEMA, nur partielle Initiierung zeigt. Obwohl 2-Brompropionitril **41** in den Modellpolymerisationen als Initiator bezüglich der

Molekulargewichtsverteilungen und der Übereinstimmung gefundener und theoretischer Molekulargewichte bessere Ergebnisse als **40** liefert, können diese mit dem PDMS-Br nicht erreicht werden. Dieses Ergebnis läßt sich damit erklären, daß die primäre Brom-Kohlenstoff-Bindung im Makroinitiator PDMS-Br offenbar zu stabil ist, um unter den gegebenen Reaktionsbedingungen in ausreichendem Maß zu spalten. Im Vergleich dazu sollte die entsprechende Bindung in **41** leichter brechen, da das entstehende sekundäre Kohlenstoffradikal erstens durch den induktiven Effekt und zweitens über die benachbarte Nitrilgruppe durch Mesomerie stabilisiert ist.

Um einen PDMS-Makroinitiator mit entsprechender Endgruppe zu synthetisieren, liegt der gleiche Umweg nahe, wie er auch in Abschnitt V.6.2 zur Einführung der Benzylchloridfunktion in PDMS genutzt wurde. Dazu könnte man sich zum Beispiel der Hydrosilylierung von Allyl-2-bromisobutyrat **46** entsprechend Abbildung 66 bedienen, um das dabei resultierende Silylchlorid **47** anschließend mit einem „lebenden“ PDMS-Anion umzusetzen. Ein auf diese Weise erhaltener Makroinitiator sollte zu 2-Brompropionitril **41** ähnliche Initiierungseigenschaften aufweisen und damit sowohl bei der Polymerisation von TMS-HEMA als auch *t*-BuA eine gute Initiierungseffizienz aufweisen.



**Abbildung 66:** Hydrosilylierung von Allyl-2-brom-isobutyrat **46**.

## V.8. Polymeranaloge Umsetzungen an den ATRP-Produkten

Um von den zuvor beschriebenen Blockcopolymeren, PDMS-*b*-P(*t*-BuA) und PDMS-*b*-P(TMS-HEMA), zu den angestrebten amphiphilen Blockcopolymeren zu kommen, wurden an den durch ATRP dargestellten Blöcken polymeranaloge Umsetzungen durchgeführt. Diese Reaktionen werden im folgenden beschrieben.

Wie bereits in Abschnitt V.5.1 erwähnt, ist der übliche Weg zur Synthese von PAS aus P(*t*-BuA) dessen saure Hydrolyse<sup>141</sup>. Zur quantitativen Reaktion wird hierbei das Edukt in einer Mischung von konzentrierter Salzsäure und Dioxan 5 h refluxiert. Eine andere Möglichkeit zur Abspaltung der *t*-Butylgruppe aus P(*t*-BuA) ist die Pyrolyse<sup>155</sup> bei etwa 200 °C. Diese Methode bietet den Vorteil, daß frei von Lösungsmitteln und Reagentien gearbeitet werden kann und jegliche Reinigung des Produktes entfällt. Im Falle von P(TMS-HEMA) ist die gängigste Route zur Abspaltung der Trimethylsilylgruppe die Hydrolyse in Gegenwart katalytischer Mengen an Säure<sup>142</sup>. Obwohl damit für diese beiden Polymere Möglichkeiten zur Umwandlung in hydrophile Einheiten gegeben sind, stehen vor der Durchführung polymeranaloger Schritte an den Blockcopolymeren zwei Dinge: Erstens muß die Stabilität von PDMS gegenüber den gewählten Reaktionsbedingungen, d. h. wäßrige Säure und / oder hohe Temperatur, geprüft werden. Zweitens sollen die später an den Blockcopolymeren durchzuführenden Hydrophilisierungen zunächst an den Homopolymeren P(*t*-BuA) und P(TMS-HEMA) erprobt werden.

#### V.8.1. *Versuche zur Stabilität von Poly(dimethylsiloxan)*

Die thermogravimetrische Untersuchung von PDMS-H-145 wird hier als Anhaltspunkt für die Stabilität eines PDMS-Blockes bei den Bedingungen der pyrolytischen Isobutenfreisetzung aus P(*t*-BuA) herangezogen. Der Abbau des PDMS-H-145 unter Stickstoffatmosphäre vollzieht sich in einer Stufe, einsetzend bei 310 °C mit dem Maximum bei 485 °C. Dieses Ergebnis läßt erwarten, daß ein PDMS-Segment die Pyrolyse von PDMS-*b*-P(*t*-BuA) bei 200 °C - 250 °C ohne Kettenabbau übersteht.

Im Hinblick auf die anstehenden Hydrolysereaktionen an den PDMS enthaltenden Blockcopolymeren erfolgte auch eine Untersuchung der Stabilität von PDMS gegenüber sauren Bedingungen. Dazu wurde jeweils etwa 1 g kommerziell erhältliches  $\alpha,\omega$ -Alkyl-PDMS (Viskosität: 30000 cSt, Dow Corning), wie in Tabelle 20 angegeben, in 5 - 10 ml organischem Lösungsmittel aufgenommen, mit Säure versetzt und bei verschiedenen Temperaturen für bestimmte Zeit gerührt. Der Vergleich der Gelpermeationschromatogramme der behandelten Proben mit dem Ausgangspolymer zeigt, ob eine Säure unter den gegebenen Bedingungen einen Molekulargewichtsabbau von PDMS bewirkt.

Wie die Daten in Tabelle 20 veranschaulichen, verursachen alle hier verwendeten Säuren bei Einwirkung über mehr als 12 h einen deutlichen Molekulargewichtsabbau des PDMS

von anfangs 28000 g / mol auf 3000 – 8000 g / mol. Lediglich bei kurzzeitiger Säureeinwirkung bis zu 2 h wird kein signifikanter Molekulargewichtsabbau festgestellt.

Lösungsmittel (ml) : Säure (ml)	Zeit (h)	T (°C)	M <sub>n,GPC</sub> (g / mol)
PDMS-Ausgangssubstanz (30000 cSt)	-	-	28000
Dioxan (5) : Cyclohexan (3) :konz. Salzsäure (0.5)	12	50	4900
Dto.	12	90	4800
THF (10) : 1.5M Salzsäure (0.1)	0.3	20	28000
Dto.	16	20	8200
Dichlormethan (5) : Ameisensäure (5)	2	20	28000
Dto.	12	20	5100
Dichlormethan (5) : Trifluoressigsäure (5)	2	20	27000
Dto.	12	20	5000

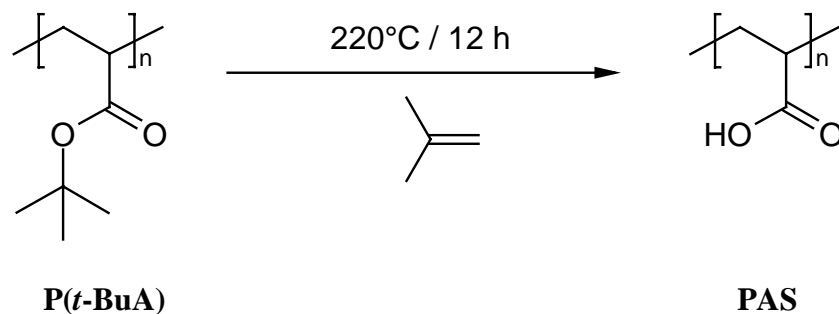
**Tabelle 20:** Hydrolysestabilität von PDMS unter verschiedenen Bedingungen (GPC-Daten durch Messung in Toluol mit PDMS-Kalibrierung).

Die hier gezeigten Ergebnisse zur thermischen sowie zur hydrolytischen Stabilität von PDMS führen, da P(TMS-HEMA) sich unter milden Bedingungen in Minuten quantitativ hydrolysieren läßt<sup>142</sup>, zu dem Schluß, daß die analoge Reaktion für PDMS-*b*-P(TMS-HEMA) ohne einen Abbau des PDMS-Blockes erfolgen sollte. Dies trifft auf PDMS-*b*-P(*t*-BuA) jedoch nicht zu, weil die Abspaltung von *t*-Butylgruppen im Vergleich zu Trimethylsilylgruppen drastischere Bedingungen und längere Reaktionszeiten erfordert. Daher und aufgrund der hohen thermischen Stabilität von PDMS wird hier der pyrolytische Ansatz gewählt, um die *t*-Butylgruppen aus PDMS-*b*-P(*t*-BuA) abzuspalten.

#### V.8.2. Darstellung von Poly(acrylsäure) durch Pyrolyse von Poly(*t*-butylacrylat)

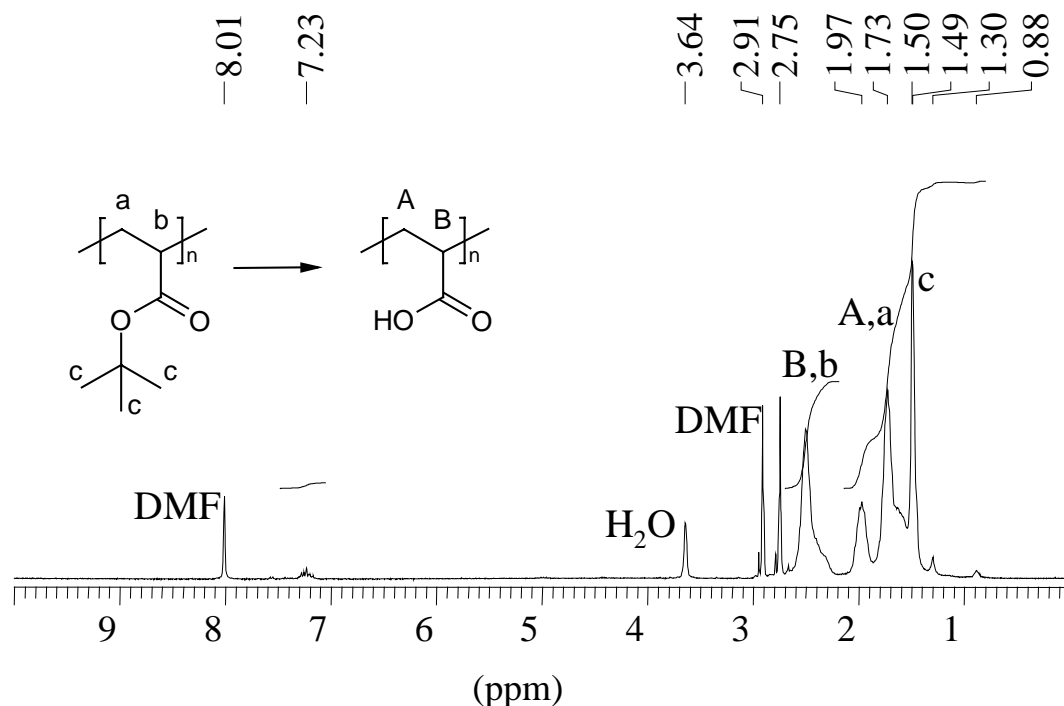
Zur Pyrolyse von P(*t*-BuA)-132 (M<sub>n</sub> = 17500 g / mol, M<sub>w</sub> / M<sub>n</sub> = 1.87) wurde das Polymer 12 h bei 220 °C und 10<sup>-2</sup> mbar behandelt (vgl. Abbildung 67). Die bei der Reaktion erfolgende Isobutenabspaltung wird durch eine Gasentwicklung angezeigt. Nach Beendigung der Reaktions wurde gemäß Abschnitt VIII.13.7 weiter behandelt. Das erhaltene Produkt

ergibt in Wasser und Methanol trübe, in DMF jedoch klare Lösungen. Die gute Löslichkeit beweist, daß trotz drastischer Reaktionsbedingungen keine Vernetzung der Substanz erfolgt.



**Abbildung 67:** Pyrolyse von *P(t-BuA)*.

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Pyrolyseproduktes in deuteriertem DMF bei Raumtemperatur zeigt u. a. zwei breite Resonanzsignale bei  $\delta = 2 - 5\text{ ppm}$  und  $11 - 14\text{ ppm}$ . Sie sind den Säureprotonen zuzuordnen und beweisen, daß die Reaktion im gewünschten Sinne verlaufen ist. Um das Ausmaß der Abspaltung der *t*-Butylgruppen besser bewerten zu können, wurde ein weiteres Spektrum bei  $70^\circ\text{C}$  aufgenommen (vgl. Abbildung 68).



**Abbildung 68:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz,  $\text{DMF} - d_7$ ,  $T = 70^\circ\text{C}$ ) der mittels Pyrolyse von *P(t-BuA)* dargestellten PAS.

Hier liegt die Resonanz der acidischen Protonen höher als  $\delta = 10$  ppm und überdeckt nicht mehr die übrigen Signale. So wird aus der Differenz der gewichteten Integrale für die Methylenprotonen ( $\delta = 2.1 - 2.7$  ppm) und für die Methin- sowie die Methylprotonen ( $\delta = 0.8 - 2.1$  ppm) ein Pyrolysegrad von deutlich über 90 % berechnet. Für die im Aromatenbereich um  $\delta = 7.2$  ppm liegende Resonanz kann keine eindeutige Zuordnung gemacht werden. Das schwache Signal kann ein Indiz für eine bei der Pyrolyse ablaufende Nebenreaktion sein.

In Tabelle 21 sind die bei der Elementaranalyse gefundenen und die theoretischen Gehalte an Kohlenstoff und Wasserstoff für P(*t*-BuA) und PAS im Vergleich aufgelistet. Während beim Edukt P(*t*-BuA) noch eine sehr gute Übereinstimmung von Theorie und Experiment zu verzeichnen ist, weichen die für das Pyrolyseprodukt gefundenen Mengen im Vergleich zu den für reine PAS berechneten Werten nach oben ab. Dies stimmt mit der Beobachtung aus der Protonenresonanzspektroskopie überein, daß nicht alle *t*-Butylgruppen abgespaltet wurden. Ein weiterer Grund für die in der Elementaranalyse gefundenen Abweichungen liegt möglicherweise in der Hygroskopie von PAS.

Polymer	%C <sub>theor.</sub>	%C <sub>gef.</sub>	%H <sub>theor.</sub>	%H <sub>gef.</sub>
P( <i>t</i> -BuA)	65.6	65.6	9.4	9.3
PAS	50.0	50.7	5.6	7.1

**Tabelle 21:** Elementaranalysen von P(*t*-BuA) und PAS – theoretische und gefundene Gehalte.

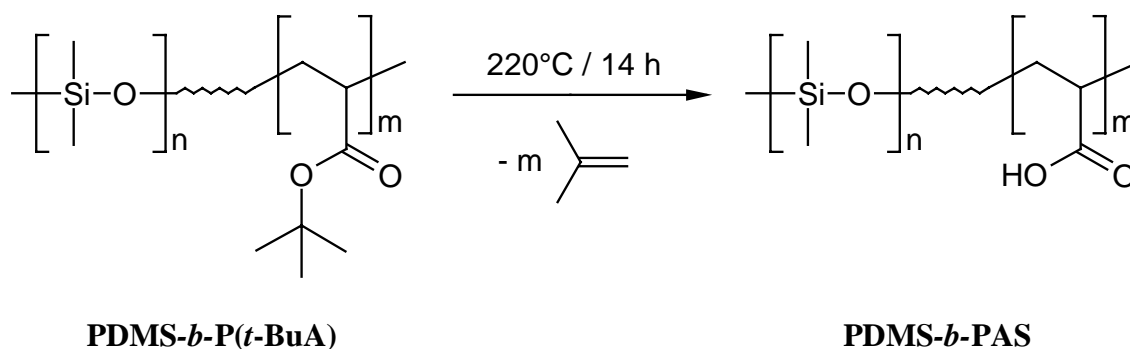
Das mittels GPC (Eluent DMF, PS-Kalibrierung) bestimmte Molekulargewicht der PAS liegt bei  $M_n = 76000$  g / mol mit einer Polydispersität von 1.45. Damit liefert die GPC für das Produkt ein etwa viermal höheres Molekulargewicht als für das Edukt, obwohl bei der polymeranlogen Pyrolyse seitenständige Gruppen aus dem Molekül entfernt werden. Deshalb weicht dieses Ergebnis sicher stark von der tatsächlichen Molmasse der PAS ab. Es ist aber zu erwarten, da es sich hier um einen Polyelektrolyten handelt und ein Teil der Säurefunktionen der PAS-Moleküle im zeitlichen Mittel dissoziiert vorliegt. Dies führt aufgrund der elektrostatischen Abstoßung zwischen benachbarten Carboxylgruppen zur Streckung der Ketten und damit zum Anstieg des hydrodynamischen Radius der Makromoleküle. Die Auswertung der GPC-Elugramme von Polyelektrolyten anhand einer PS-Kalibrierung täuscht daher zu hohe Molekulargewichte vor, weil die Polystyrolketten im verwendeten Eluenten DMF als

Knäuel vorliegen und zur Erreichung eines entsprechenden hydrodynamischen Radius eine viel höhere Kettenlänge besitzen müssen als gestreckte Ketten.

Mit den hier erfolgten Untersuchungen kann belegt werden, daß die Pyrolyse von P(*t*-BuA) zu PAS annähernd quantitativ verläuft. Dabei liefern die Ergebnisse der Elementaranalyse und der Kernresonanzspektroskopie Hinweise auf eine nur untergeordnet ablaufende Nebenreaktion. Trotz einiger verbleibender *t*-Butylgruppen ist diese Methode auf PDMS-*b*-P(*t*-BuA) übertragbar, um daraus das amphiphile PDMS-*b*-PAS darzustellen.

### V.8.3. Pyrolyse von Poly(dimethylsiloxan)-*b*-poly(*t*-butylacrylat)

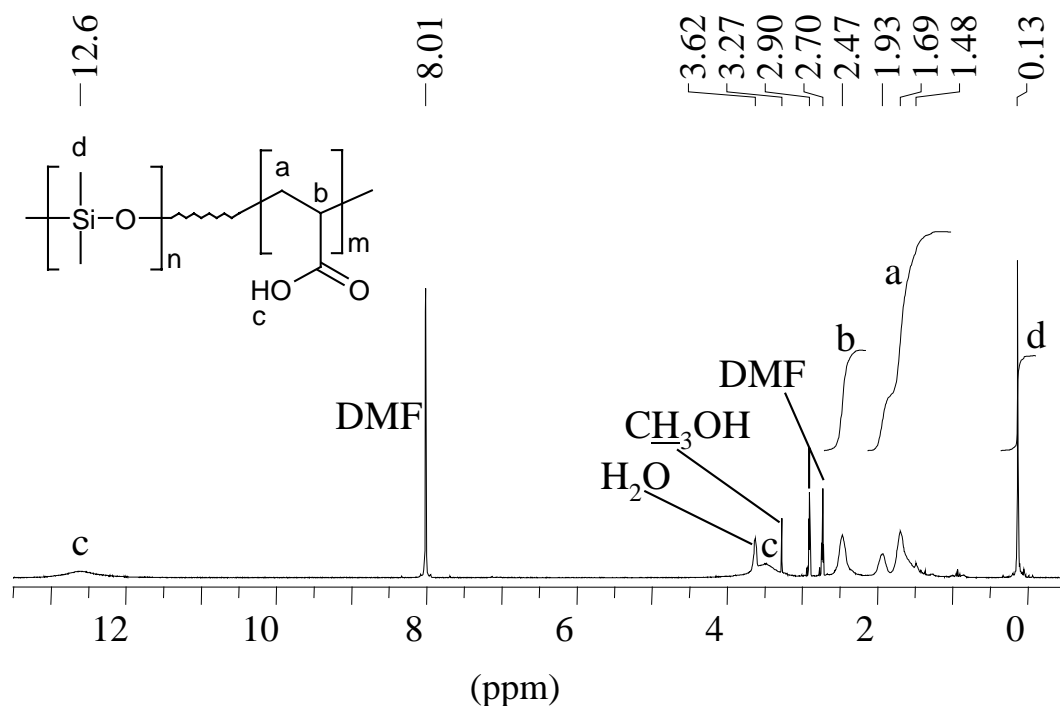
Das ausgehend von PDMS-CI-113 und *t*-BuA, wie in Abschnitt V.7.1 beschrieben, durch ATRP dargestellte Blockcopolymer PDMS-*b*-P(*t*-BuA)-143 wurde auf analoge Weise zum P(*t*-BuA) im vorhergehenden Abschnitt behandelt (vgl. Abschnitt 0), wobei die Reaktionszeit von 12 h auf 14 h verlängert wurde (vgl. Abbildung 69). Die im Vergleich zur



**Abbildung 69:** Darstellung von PDMS-*b*-PAS.

Modellreaktion an Homo-P(*t*-BuA) verlängerte Reaktionszeit bewirkt die annähernd vollständige Abspaltung der *t*-Butylgruppen. Dies zeigt sich im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des resultierenden PDMS-*b*-PAS in Abbildung 70, wo das Signal für die *t*-Butylgruppen bei  $\delta = 1.48$  ppm kaum noch zu identifizieren ist. Die Zuordnungen der Resonanzen zur Struktur des Produktes sind ebenfalls in Abbildung 70 gezeigt. Das Verhältnis des Integrals über die Methylgruppen des PDMS-Blockes zum Integral über die Methingruppe des PAS-Blockes ergibt ein Blocklängenverhältnis von PDMS / PAS von 1 / 6.3. Dies liegt im gleichen Bereich wie das für das Edukt PDMS-*b*-P(*t*-BuA)-143 festgestellte Blocklängenverhältnis von 1 / 5.5 und beweist, daß der PDMS-Block die Reaktion ohne signifikanten Abbau verkraftet. Für das

hier dargestellte PDMS-*b*-PAS ergibt sich also mit  $M_n(\text{PDMS-Cl-113}) = 3900 \text{ g/mol}$  ein Molekulargewicht von etwa  $27800 \text{ g/mol}$ .

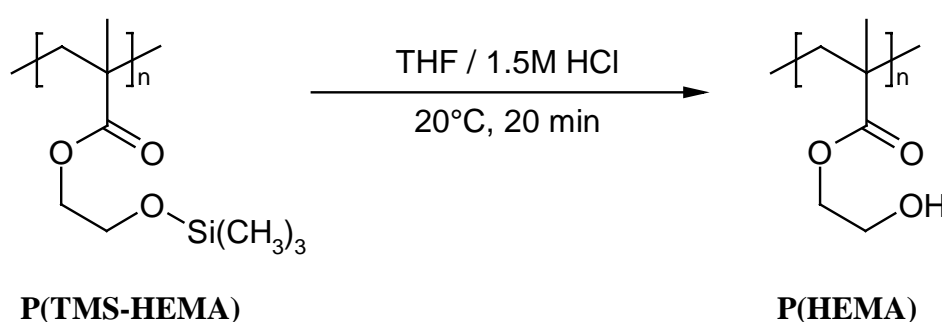


**Abbildung 70:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz,  $\text{DMF-}d_7$ ) von PDMS-*b*-PAS.

Aus der GPC des Pyrolyseproduktes (Eluent DMF, PS-Kalibrierung) wird im Zahlenmittel ein Molekulargewicht von  $55500 \text{ g/mol}$  bei einer Polydispersität von 1.64 erhalten. Aus den gleichen Gründen wie im Falle der durch Pyrolyse erhaltenen Homo-PAS (Polyelektrolyt, Aggregation) ist das Molekulargewicht nicht mit Bestimmtheit festzustellen, und der aus der Kernresonanzspektroskopie erhaltene Wert ist als erheblich aussagekräftiger einzustufen.

V.8.4. *Darstellung von Poly[(2-hydroxyethyl)methacrylat] durch Hydrolyse von Poly[(2-(trimethylsiloxy)ethyl)methacrylat]*

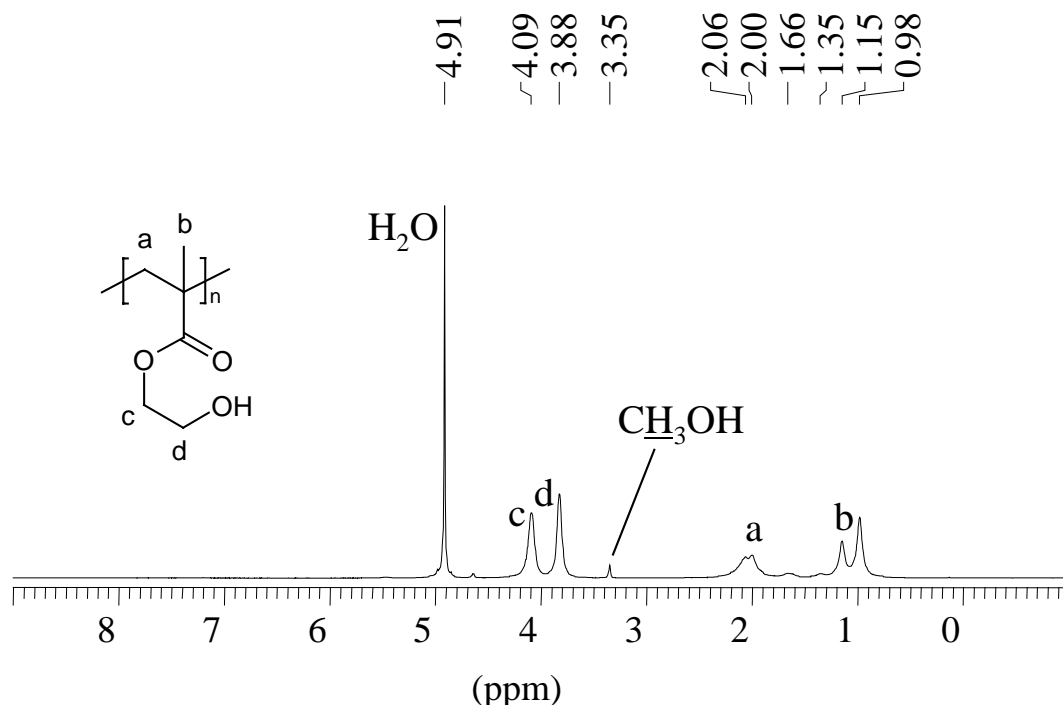
Die hydrolytische Spaltung von P(TMS-HEMA)-139 ( $M_n = 72500$  g/mol,  $M_w/M_n = 1.49$ ) wurde in Tetrahydrofuran mit wenigen Tropfen verdünnter Salzsäure vorgenommen (vgl. Abbildung 71). Nach zwanzig Minuten Reaktionszeit und Aufarbeitung gemäß Abschnitt VIII.13.8 wurde das P(HEMA) in 70 % Ausbeute isoliert. Das Produkt ist löslich in Natronlauge, Methanol und DMF.



**Abbildung 71:** *Hydrolyse von P(TMS-HEMA).*

Die vollständige Abspaltung der Trimethylsilylgruppen aus dem P(TMS-HEMA) wird durch das Fehlen der entsprechenden Resonanz bei etwa  $\delta = 0$  ppm im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Hydrolyseproduktes bewiesen (vgl. Abbildung 72). Das hier dargestellte P(HEMA) zeigt im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum Resonanzen bei  $\delta = 0.5 - 1.5$  ppm (Methylgruppen),  $1.5 - 2.5$  ppm (Methylengruppen in der Hauptkette),  $3.6 - 3.9$  ppm (alkoholische Methylengruppe) sowie bei  $3.9 - 4.4$  ppm (Estermethylengruppe). Die Elementaranalyse des Polymers zeigt eine gute Übereinstimmung der gefundenen Gehalte an Kohlenstoff und Wasserstoff (52.5 % bzw. 8.3 %) mit den theoretischen Werten (55.4 % bzw. 7.7 %). Die leichten Abweichungen beruhen wahrscheinlich auf der Hygroskopie der Substanz. Eine gelpermeationschromatographische Analyse des erhaltenen P(HEMA) in DMF (Kalibrierung mit Polystyrolstandards) ergibt ein Molekulargewicht von  $M_n = 143000$  g/mol bei  $M_w/M_n = 1.41$ . Obwohl die Abspaltung der TMS-Gruppen für das P(HEMA) im Vergleich zum Edukt zu einem geringeren Molekulargewicht führen muß, wird mittels GPC eine Molekulargewichtsverdoppelung festgestellt. Die Ursache dafür ist auch hier die Aggregation der Polymerketten. Die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Hydroxylgruppen der P(HEMA)-Moleküle lassen sich offenbar

nicht vollständig unterdrücken, obwohl DMF als polares Lösungsmittel, das zusätzlich mit Lithiumbromid versetzt war, als Eluent verwendet wurde.

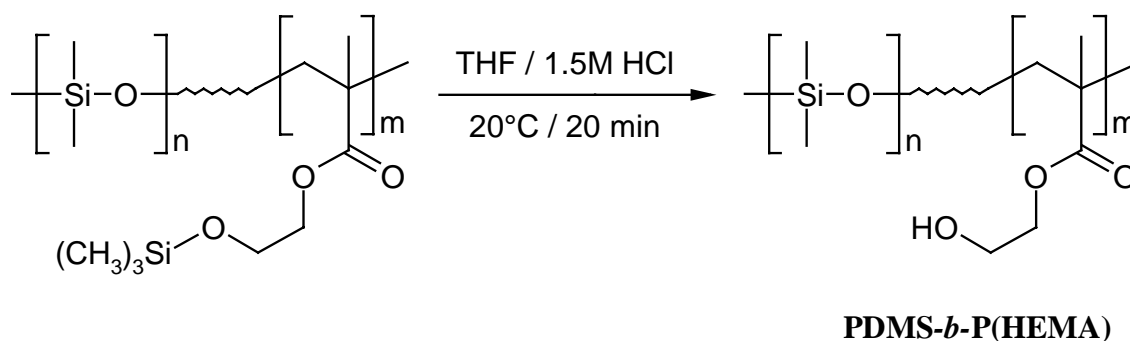


**Abbildung 72:**  $^1\text{NMR}$ -Spektrum (300 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $T = 70\text{ }^\circ\text{C}$ ) von P(HEMA).

Der hier durchgeführte Versuch zeigt eine quantitative Hydrolyse von P(TMS-HEMA) unter den beschriebenen milden Bedingungen, so daß diese Methode ohne weiteres auf die Darstellung von PDMS-*b*-P(HEMA) ohne einen Abbau des PDMS-Blockes angewendet werden kann.

#### V.8.5. Hydrolyse von Poly(dimethylsiloxan)-*b*-poly[(2-(trimethylsiloxy)ethyl)methacrylat]

Das Vorgehen zur Synthese des PDMS-*b*-P(HEMA) erfolgt in Analogie zur eben beschriebenen Hydrolyse des P(TMS-HEMA). Als Edukt wurde hier PDMS-*b*-P(TMS-HEMA)-159 ( $M_n = 77200\text{ g/mol}$  und  $M_w / M_n = 1.60$ ) genutzt. Da die Effizienz des Makroinitiators bei der Darstellung dieses Blockcopolymers nicht quantitativ war (vgl. Abschnitt V.7.2), enthält die Substanz neben dem PDMS-*b*-P(TMS-HEMA)-159 noch PDMS-Homopolymer. Dieses läßt sich jedoch nach der Hydrolyse des P(TMS-HEMA)-Blockes (vgl. Abbildung 73) durch Extraktion, wie ihn Abschnitt VIII.13.10 beschrieben, leicht abtrennen.

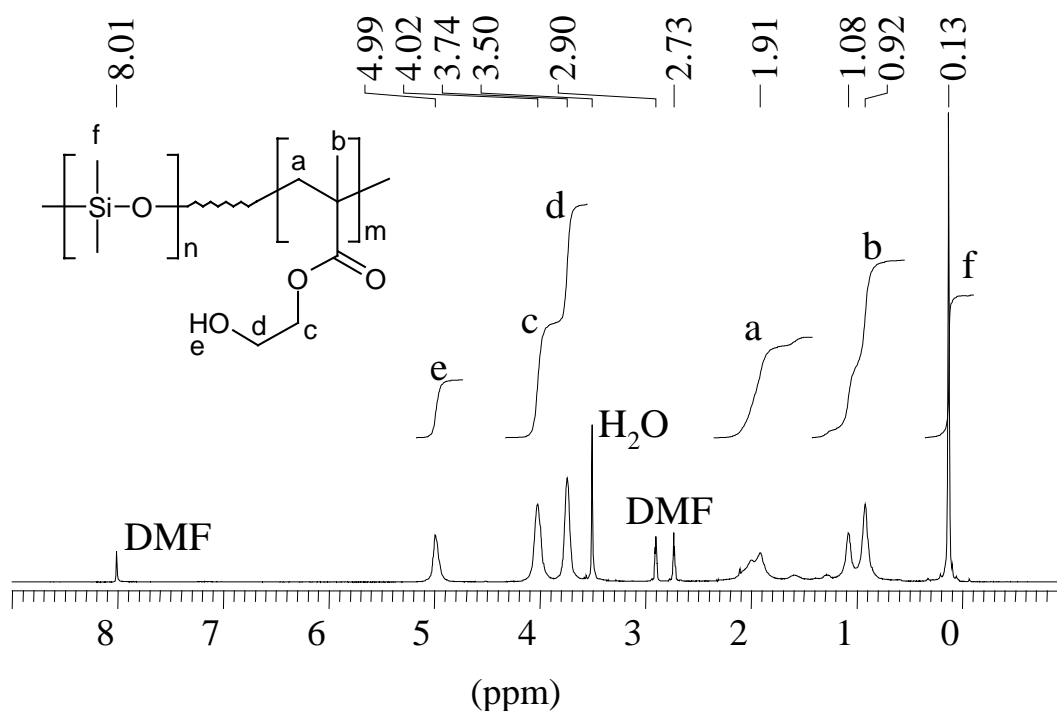


**Abbildung 73:** *Synthese von PDMS-*b*-P(HEMA).*

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des so synthetisierten amphiphilen Blockcopolymers PDMS-*b*-P(HEMA) in Abbildung 74 erlaubt den Rückschluß auf das Blocklängenverhältnis der Substanz. Hierzu werden die Integrale über die Resonanz des PDMS-Blockes bei etwa  $\delta = 0$  ppm und über die Resonanzen der Ethylseitengruppen im P(HEMA)-Block bei  $\delta = 3.6 - 4.2$  ppm miteinander verglichen. Man gelangt so zu einem Blocklängenverhältnis PDMS / P(HEMA) von 1 / 2.5 und zu einem Molekulargewicht  $M_n(\text{PDMS-}b\text{-P(HEMA)}) = 26200$  g / mol.

Aus den mittels GPC bestimmten Molekulargewichten von PDMS-Cl-145 ( $M_n = 5100$  g / mol) und des daraus resultierenden PDMS-*b*-P(TMS-HEMA)-159 ( $M_n = 77200$  g / mol) läßt sich für Letzeres, hier als Edukt verwendetes Polymer, ein Blocklängenverhältnis von 1 / 5 abschätzen. Die Abweichung zu dem aus dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des PDMS-*b*-P(HEMA) bestimmten Blocklängenverhältnis (1 / 2.5) beträgt damit 100 %. Der Grund für diesen Unterschied liegt möglicherweise in der Gegenüberstellung von Ergebnissen verschiedener Meßmethoden. Ein direkter Vergleich der NMR-Spektren von Ausgangsstoff und Hydrolyseprodukt ist hier aufgrund der Verunreinigung des Eduktes mit Homo-PDMS nicht möglich.

Das aus der GPC (DMF als Eluent, PS-Kalibrierung) für das hier dargestellte Hydrolyseprodukt erhaltene Molekulargewicht beträgt  $M_n = 155200$  g / mol bei einer Polydispersität von  $M_w / M_n = 1.43$ . Entsprechend dem Vergleich der Molekulargewichte der Homopolymere P(TMS-HEMA) und P(HEMA) liefert das Hydrolyseprodukt auch hier das verdoppelte Molekulargewicht, was auf Aggregationseffekte durch Wasserstoffbrückenwechselwirkungen zurückgeführt werden kann.



**Abbildung 74:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz,  $\text{DMF-d}_7$ ) von PDMS-*b*-P(HEMA).

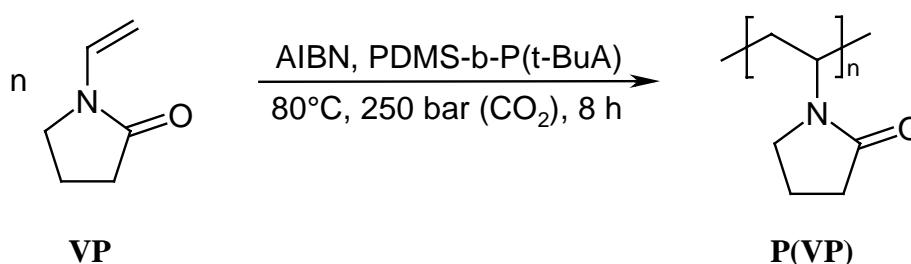
Hiermit ist die Darstellung der neuartigen Blockcopolymeren PDMS-*b*-P(*t*-BuA), PDMS-*b*-PAS, PDMS-*b*-P(TMS-HEMA) und PDMS-*b*-P(HEMA) abgeschlossen. Vor der zusammenfassenden Diskussion der in diesem Kapitel beschriebenen Synthesen wird zunächst eine der eingangs erwähnten Anwendungsmöglichkeiten PDMS enthaltender Blockcopolymerer demonstriert.

### V.9. Poly(dimethylsiloxan)-*b*-poly(*t*-butylacrylat) als Stabilisator in der Polymerisation von N-Vinylpyrrolidon in überkritischem Kohlendioxid

Da der Ersatz organischer Lösungsmittel bei der technischen Synthese von Polymeren in ökonomischer und ökologischer Hinsicht ein Schlüsselziel darstellt, ist überkritisches Kohlendioxid ( $T_c = 304 \text{ K}$ ,  $p_c = 7.4 \text{ MPa}$ ) als preisgünstiges, unbedenkliches und leicht abzutrennendes Reaktionsmedium ein idealer Substituent<sup>156</sup>. Polymerisationen in überkritischem Kohlendioxid führen jedoch aufgrund der schlechten Löslichkeit der meisten Polymere in diesem Lösungsmittel zur Ausfällung und Verklumpung der Produkte, welche sich dann

oftmals nur schwer aus dem Reaktor entfernen lassen. Abhilfe schafft hier die Durchführung der Polymerisation in Gegenwart eines amphiphilen Stabilisators, der die Aggregation der wachsenden Partikel verhindert und so zu einer rieselfähigen Substanz führt<sup>157</sup>. Bereits eingangs dieses Kapitels fand die Partikel-stabilisierende Wirkung von Blockcopolymeren mit PDMS-Segment in der Dispersionspolymerisation in überkritischem Kohlendioxid Erwähnung<sup>120</sup>. So wird das hier dargestellte PDMS-*b*-P(*t*-BuA)-143 (Blocklängenverhältnis 1 / 5.5) mit dem CO<sub>2</sub>-philen PDMS-Block ( $M_n = 3900$  g / mol) und dem CO<sub>2</sub>-phoben P(*t*-BuA)-Block ( $M_n = 37000$  g / mol) nun auf seine Eignung als Stabilisator in der radikalischen Dispersionspolymerisation von N-Vinylpyrrolidon (VP) in überkritischem Kohlendioxid überprüft. Es sei betont, daß die Darstellung von Dispersionspolymerisaten wasserlöslicher Monomere wie VP von besonderer Wichtigkeit ist, da die gewöhnliche Dispersions- oder Emulsionspolymerisation in wäßrigem Medium hier unmöglich ist.

In Zusammenarbeit mit B. McGhee erfolgte die Synthese eines VP-Dispersionspolymerisates, (vgl. Abbildung 75) im 60 ml-Rührautoklaven bei 250 bar und 80 °C mit Gewichtsanteilen von 1.00 % des PDMS-*b*-P(*t*-BuA) und 1.25 % des Initiators, AIBN, bezogen auf das Monomer. Nach 8 h Reaktionszeit wurden Temperatur (5 K / min) und Druck (2 bar / min) gesenkt, bis Umgebungsbedingungen erreicht waren. Der Umsatz betrug 83 %. Das entstandene Poly(vinylpyrrolidon) (P(VP)) wurde dem Reaktor ohne weitere Behandlung entnommen.

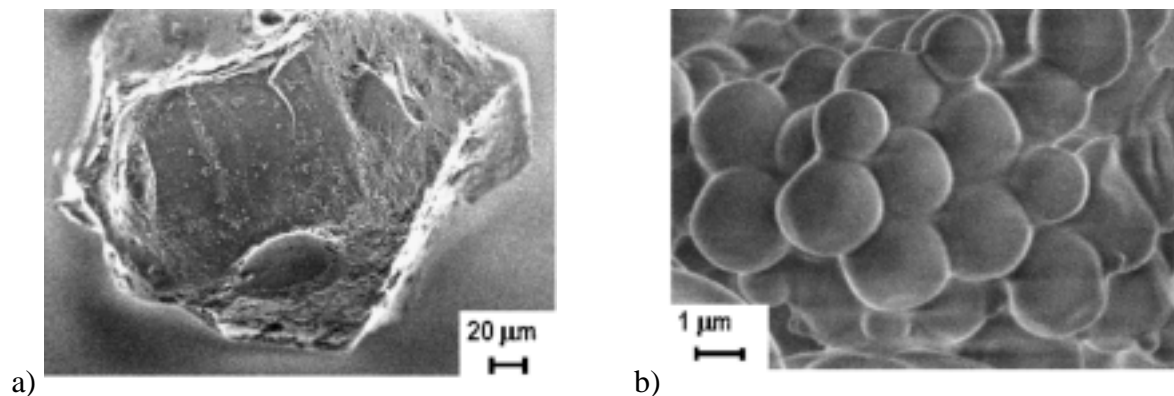


**Abbildung 75:** Dispersionspolymerisation von N-Vinylpyrrolidon (VP) in überkritischem Kohlendioxid mit PDMS-*b*-P(*t*-BuA) als Zusatz.

Wie von McGhee in Referenzversuchen festgestellt wurde, führt die Polymerisation von VP ohne Stabilisator zu einem harten, glasartigen P(VP), das im Reaktor haftet und schwierig verarbeitbar ist<sup>158</sup>. Abbildung 76 a) zeigt die elektronenmikroskopische Aufnahme einer solchen Substanz. Im Gegensatz dazu fällt das P(VP) bei Einsatz von PDMS-*b*-P(*t*-

BuA) in Form eines rieselfähigen Pulvers an, was die Partikel-stabilisierende Wirkung des hier eingesetzten Blockcopolymers beweist. Die Partikelgrößen sind bei Betrachtung mit bloßem Auge recht inhomogen, was offenbar auf Agglomeration zurückzuführen ist.

In Abbildung 76 b) ist eine elektronenmikroskopische Aufnahme des hier synthetisierten VP-Dispersionspolymerisates P(VP) dargestellt. Im Unterschied zur Referenzsubstanz sieht man annähernd sphärische Partikel von 1 - 2  $\mu\text{m}$  Durchmesser. Dies ist als weiterer Beweis für die Partikel-stabilisierende Wirkung des PDMS-*b*-P(*t*-BuA) zu werten. Die auch hier sichtbare Agglomeration der Partikel ist möglicherweise auf den bei der Polymerisation angewendeten Druck zurückzuführen.



**Abbildung 76:** Elektronenmikroskopische Aufnahmen von in überkritischem Kohlendioxid dargestelltem PVP a) ohne Stabilisator<sup>159</sup> und b) mit PDMS-*b*-P(*t*-BuA) als Stabilisator.

Das in dem hier als Stichprobe durchgeführten Versuch erzielte Ergebnis ist vergleichbar mit ähnlichen Resultaten bei Untersuchungen zur Wirkung von PDMS-*b*-PS als Stabilisator<sup>159</sup>. Zur Optimierung und Steuerung der Partikeleigenschaften des Dispersionspolymerisates kann von seiten des Stabilisators die Variation der Blocklängen, der Blocktypen, des Blockängenverhältnisses und der Konzentration herangezogen werden<sup>119</sup>. Des weiteren erscheint eine genauere Untersuchung zum Einfluß des CO<sub>2</sub>-phoben Ankerblockes auf die Stabilisatorwirkung interessant. Eventuell ermöglicht ein polarer Ankerblock, wie er hier in Form des P(*t*-BuA)-Segmentes zur Anwendung kam, aufgrund seiner besseren Wechselwirkung mit dem polaren Monomer VP im Vergleich zu einem unpolaren PS-Segment<sup>159</sup> eine effizientere Stabilisierung der Partikel.

## V.10. Zusammenfassung des Kapitels

Im Zuge der in dieser Arbeit untersuchten Möglichkeiten, radikalische Polymerisationstechniken zur Synthese von Blockcopolymeren einzusetzen, wurde hier der Einsatz der ATRP<sup>50-53</sup> als eine der bereits anfangs angesprochenen Methoden zur kontrollierten radikalischen Polymerisation studiert. Es gelang die erstmalige Synthese verschiedener Blockcopolymere, bestehend aus einem unpolaren Segment von Poly(dimethylsiloxan) (PDMS) und aus polaren Segmenten auf der Basis von Vinylmonomeren.

Dazu wurde zunächst die Eignung verschiedener polarer Monomere zur Homopolymerisation mittels des ATRP-Mechanismus in Modellexperimenten studiert. Die stickstoffhaltigen Verbindungen N-Vinylpyrrolidon (VP) sowie jeweils mit einer Trimethylsilylgruppe geschütztes (Meth-)Acrylamid zeigten dabei keine Umsätze, was durch die Bildung stabiler Komplexe der Monomere mit der als Katalysator eingesetzten Kupfer(I)-verbindung erklärt wird. Die hier für die ATRP angewandten Bedingungen erwiesen sich hingegen als geeignet für die Umsetzung von (2-(Trimethylsilyloxy)ethyl)methacrylat (TMS-HEMA) und *t*-Butylacrylat (*t*-BuA). Jedes dieser Monomere wurde mit Benzylchlorid **40** und 2-Brompropionitril **41** als Initiator umgesetzt. Die Kontrolle der Polymerisation ist besser bei Verwendung der Bromverbindung. Dies äußerte sich erstens in der besseren Übereinstimmung der gefundenen mit den erwarteten Molekulargewichten und zweitens in deren engerer Verteilung bei Vergleich mit den für Benzylchlorid **40** gefundenen Ergebnissen.

Zum Aufbau eines Grundgerüsts aus einem Block der beiden zuletzt genannten Monomere und einem unpolaren PDMS-Block wurde sich nun einer Makroinitiatorroute bedient, die eine Abwandlung des von Matyjaszewski<sup>137</sup> gewählten Weges zur Synthese der Triblockcopolymere PS-*b*-PDMS-PS und P(*n*-BuA)-*b*-PDMS-P(*n*-BuA) darstellt. Hierzu wurde zuerst der PDMS-Block durch anionische Polymerisation gebildet und entweder mit (Brommethyl)-dimethylchlorsilan (**45**) oder mit 1-(Chlordimethylsilyl)-2-(chlormethylphenyl)ethan (**44**)<sup>132</sup> abgebrochen. Während das auf diese Weise mit einer Brommethylgruppe terminierte PDMS-Br als Makroinitiator annähernd keine Wirkung zeigte, konnte das PDMS-Cl mit endständiger Chlorbenzylfunktion in Analogie zu dem in den Modellexperimenten als Initiator verwendeten Benzylchlorid **40** zur ATRP von *t*-BuA und TMS-HEMA eingesetzt werden. Die Effizienz dieses Makroinitiators war im Falle der Bildung des Blockcopolymeres PDMS-*b*-P(TMS-HEMA) nicht vollständig, jedoch quantitativ beim Aufbau der Struktur PDMS-*b*-P(*t*-

BuA). Das Potential der ATRP beim Aufbau von Blockcopolymeren wurde anhand der hier gelungenen Synthese der beiden Blockcopolymeren PDMS-*b*-P(*t*-BuA) und PDMS-*b*-P(TMS-HEMA) demonstriert. Zwar ist sie prinzipiell auch über eine rein anionische Route denkbar, aber zum Einen ist dies bisher nicht beschrieben worden, und zum Anderen erfordert gerade die anionische Polymerisation von (Meth-)Acrylaten einen wesentlich höheren technischen Aufwand (tiefe Temperaturen, hochreine Reagentien, rigorosen Ausschluß von Feuchtigkeit) als die hier verwendete ATRP.

Die polaren Segmente, P(*t*-BuA) und P(TMS-HEMA), der beiden zuvor durch aufbauende Synthese erhaltenen Blockcopolymeren bieten die attraktive Möglichkeit einfacher polymeranaloger Umsetzungen zu hydrophilen Blöcken unter Bildung der stark amphiphilen Strukturen Poly(dimethylsiloxan)-*b*-Poly(acrylsäure) (PDMS-*b*-PAS) und Poly(dimethylsiloxan)-*b*-Poly[(2-hydroxyethyl)methacrylat] (PDMS-*b*-P(HEMA)). Dies wurde im ersten Fall durch pyrolytische Abspaltung von Isobuten erreicht, beim zweiten Beispiel jedoch durch die saure Hydrolyse der Trimethylsiloxygruppen unter milden Bedingungen bewerkstelligt. Der Ablauf der polymeranaloger Reaktionen wurde vorab in Modellexperimenten an den entsprechenden Homopolymeren P(*t*-BuA) und P(TMS-HEMA) überprüft sowie die Stabilität von PDMS gegenüber den Reaktionsbedingungen abgesichert.

Der Einsatz des zuvor synthetisierten PDMS-*b*-P(*t*-BuA) in einem Experiment zur Dispersionspolymerisation von VP in überkritischem Kohlendioxid bewirkte die Stabilisierung der wachsenden Partikel. Diese beruht auf der Eigenschaft von PDMS, neben einigen fluorierten Substanzen als einziges Polymer gute Löslichkeit in überkritischem Kohlendioxid zu besitzen, woraus für PDMS-*b*-P(*t*-BuA), aber auch die übrigen hier dargestellten Blockcopolymeren ausgeprägte amphiphile Eigenschaften in diesem Lösungsmittel resultieren.

Die in diesem Kapitel erzielten Ergebnisse zeigen, daß die ATRP amidischer Monomere immer Schwierigkeiten bereitet, wie auch von Troccon in Versuchen zur Polymerisation von VFA festgestellt wurde<sup>78</sup>. Die Lösung dieser Problematik besteht möglicherweise in der Suche nach geeigneten, katalytisch aktiven Übergangsmetallkomplexen. Solche Komplexe könnten z. B. kryptandenartige Stickstoffliganden besitzen, die durch Konkurrenzreaktionen mit einem amidischen Monomer oder Oligomer nicht verdrängt werden, so daß eine Desaktivierung der katalytischen Wirkung verhindert werden kann<sup>147</sup>.

Des Weiteren weist bei der ATRP des Monomers TMS-HEMA keiner der hier synthetisierten PDMS-Makroinitiatoren eine vollständige Effizienz auf. Ein Ansatz zur

Lösung dieses Problems liegt jedoch nahe: Während 2-Brompropionitril **41** als Initiator in den Modellpolymerisationen die besten Ergebnisse liefert, mißlingen die Versuche zur ATRP durch das PDMS-Br mit primärer endständiger Brommethylgruppe annähernd. Wie in Abschnitt V.7.3 an einem konkreten Beispiel diskutiert, sollte die Einführung eines Substituenten mit sekundärer oder tertiärer Bromidgruppe und dazu vicinaler Nitril- oder Carbonylgruppe am Kettenende eines PDMS einen gut geeigneten ATRP-Makroinitiator sowohl für *t*-BuA als auch für TMS-HEMA ergeben.

Das am Beispiel von PDMS-*b*-P(*t*-BuA) gezeigte Potential der hier dargestellten, PDMS enthaltenden Blockcopolymere im Einsatz als Stabilisatoren in der Dispersionspolymerisation in überkritischem Kohlendioxid stellt ein vielversprechendes erstes Experiment dar. Eine genauere Untersuchung der Auswirkungen der Blockcopolymereigenschaften (z. B. des Blocklängenverhältnisses) auf die Partikelstabilisierung erscheint hinsichtlich einer Optimierung des Ergebnisses sinnvoll. Unter den hier synthetisierten Blockcopolymeren zeichnen sich PDMS-*b*-PAS und PDMS-*b*-P(HEMA) durch den hydrophoben PDMS-Block einerseits und die hydrophilen Blöcke andererseits aus, so daß eine Überprüfung ihrer Leistungsfähigkeit als Stabilisatoren in der Emulsionspolymerisation in wäßrigem Medium ebenfalls attraktiv erscheint.

## VI. Das 1,2,4-Triazolinylnyl-Radikal als Additiv in der kontrollierten radikalischen Polymerisation von (2-(Trimethylsiloxy)ethyl)-methacrylat und zur Synthese von Blockcopolymeren<sup>\*</sup>

In den beiden vorhergehenden Kapiteln erfolgte die Synthese von Blockcopolymeren nach Richards Prinzip der Transformation des Polymerisationsmechanismus. Beide Male wurde der erste Block durch anionische Polymerisation hergestellt, die jeweils unter Einführung einer Initiatorfunktion für einen anschließenden, radikalischen Polymerisationsschritt abgebrochen wurde. Im ersten Kapitel erforderte der nachfolgende Aufbau des Poly(N-vinylformamid)-Blocks einen konventionellen radikalischen Polymerisationsschritt. Dies hatte eine nur sehr geringe Ausbeute am Zielprodukt, Polystyrol-*b*-Poly(N-vinylformamid) (PS-*b*-P(VFA)), zur Folge, da die Umsetzung von Abbruch- und Übertragungsreaktionen beherrscht wurde. Im direkten Vergleich dazu wurde im zweiten Kapitel anhand des von einem Chlorbenzyl-terminiertem Poly(dimethylsiloxan) (PDMS-Cl) ausgehenden Aufbaus eines Poly(*t*-butylacrylat)-Blockes mittels ATRP deutlich, daß das Prinzip der Herabsetzung der Konzentration an aktiven Zentren durch deren reversible Terminierung diese Methode zu einem wesentlich besser geeigneten Mittel für die Synthese von Blockcopolymeren macht.

In diesem Kapitel soll die durch das Triazolinylnylradikal **3** kontrollierte radikalische Polymerisation (vgl. Abschnitt II.3.2) für die Synthese von Blockcopolymeren genutzt werden. Im vorigen Kapitel machte die Kombination eines PDMS-Segmentes mit Blöcken von Vinylmonomeren die Transformation des Polymerisationsmechanismus notwendig. Hier hingegen sollen Blockcopolymere durch zwei sukzessive radikalische Polymerisationsschritte aufgebaut werden. Dabei steht vom stofflichen Aspekt her das bereits im vorigen Kapitel (vgl. Abschnitt V.5.1) vorgestellte Poly[(2-hydroxyethyl)methacrylat] (P(HEMA)) im Hintergrund. Deshalb sollen zunächst seine Anwendungsmöglichkeiten und die Synthese des entsprechenden Monomers, (2-Hydroxyethyl)methacrylat (HEMA) genauer betrachtet werden. Danach schließlich wird der Mechanismus der „Gegenradikal“-kontrollierten Polymerisation genauer beschrieben und auf die Besonderheiten bei Verwendung des Triazolinylnylradikals **3** eingegangen, um dann das Syntheseziel dieses Kapitels fest zu umreißen.

---

<sup>\*</sup> Ich danke Dr. A. Dasgupta für die wertvolle und gute Zusammenarbeit auf diesem Gebiet.

## VI.1. Poly[(2-hydroxyethyl)methacrylat] – Synthese und Anwendung

HEMA wird aus Methacrylsäure, die technisch z. B. durch das Acetoncyanhydrinverfahren<sup>160</sup> produziert wird, durch Umsetzung mit Ethylenoxid dargestellt<sup>161</sup>. Üblicherweise wird HEMA in der statistischen Copolymerisation als Comonomer verwendet, um Produkte mit hydrophilen Eigenschaften zu erhalten, wobei die gleichzeitige oder anschließende Vernetzung unter Ausbildung von Hydrogelen<sup>162,163</sup> am gebräuchlichsten ist. Wegen ihrer gesundheitlichen Unbedenklichkeit liegen die Hauptanwendungen der Hydrogele auf HEMA-Basis auf medizinischem Gebiet<sup>162</sup>. So werden sie in der Diagnostik z. B. als Katheter, Zellkultursubstrate oder als Elektrophoresegele genutzt, während sie in der Therapie als Implantate, Kontaktlinsen, Dialysemembranen, bioabbaubare Nahtmaterialien oder als Trägermaterialien zur Langzeitabgabe von Wirkstoffen dienen.

Gerade bei Trägermaterialien zur zielgerichteten Überführung und Abgabe von Wirkstoffen in Organismen sind morphologisch einheitliche Partikel erforderlich, um optimale Wirkung bei Ausschluß schädlicher Nebenwirkungen zu erreichen. Der Schlüssel zur Bildung solch definierter Morphologien liegt bereits in der Synthese von HEMA-Polymerisaten mit enger Molekulargewichtsverteilung, die durch freie radikalische Polymerisation nicht erhalten werden können. Zur Darstellung von hocheinheitlichem P(HEMA) eignet sich die bereits im vorigen Kapitel erwähnte anionische Polymerisation des silylgeschützten HEMA mit anschließendem Entschützungsschritt<sup>142</sup>. In gleicher Weise kann man sich die der anionischen Polymerisation verwandte Gruppen-Transfer-Polymerisation zur Darstellung von P(HEMA) zunutze machen<sup>164</sup>. Die hohen technischen Anforderungen, die diese beiden Polymerisationsmethoden stellen, mindern jedoch die Attraktivität dieser Syntheserouten. Mit den bereits in der Einleitung II.3 erwähnten Verfahren zur kontrollierten radikalischen Polymerisation stehen inzwischen Alternativen zur Verfügung, viele Vinylmonomere zu Polymeren mit Molekulargewichtsverteilungen umzusetzen, die denen von anionischen Polymerisaten nahe kommen.

Zusätzlich ermöglicht die reversible Terminierung der Kettenenden von kontrolliert radikalisch dargestellten Polymeren deren Reinitierung in Gegenwart eines zweiten Monomers. So werden im Vergleich zu ionischen Polymerisationsmethoden Blockcopolymere technisch einfacher und eine deren breitere Palette zugänglich, da mit Abstand die größte Zahl von Monomeren radikalisch polymerisierbar ist. Im Zusammenhang mit P(HEMA) sind dabei amphiphile Blockcopolymere hervorzuheben, da sie als Emulgatoren oder nach der

Vernetzung der P(HEMA)-Blöcke in mizellarer Lösung als Mikrogele Anwendung finden können.

## VI.2. Warum gerade das 1,2,4-Triazolinylnyl-Radikal?

### VI.2.1. *Die kontrollierte radikalische Polymerisation von Methacrylaten - Eine kurze Bewertung der verschiedenen Mechanismen*

Die ATRP als eine der eben erwähnten Alternativen zur anionischen Polymerisation hat sich in der kontrollierten radikalischen Polymerisation von Methacrylaten und deren Blockcopolymeren als erfolgreiches Mittel erwiesen<sup>165</sup>. Wie schon in Kapitel V gezeigt wurde, eignet sich die Methode auch zur Umsetzung von TMS-HEMA und nach Matyjaszewski sogar zur Polymerisation des ungeschützten HEMA selbst<sup>166</sup>. Die Verwendung von Schwermetall enthaltenden Katalysatoren, welche nur sehr schwer abzutrennen sind, schränkt jedoch bisher die Brauchbarkeit der ATRP gerade im Hinblick auf medizinische Anwendungen stark ein.

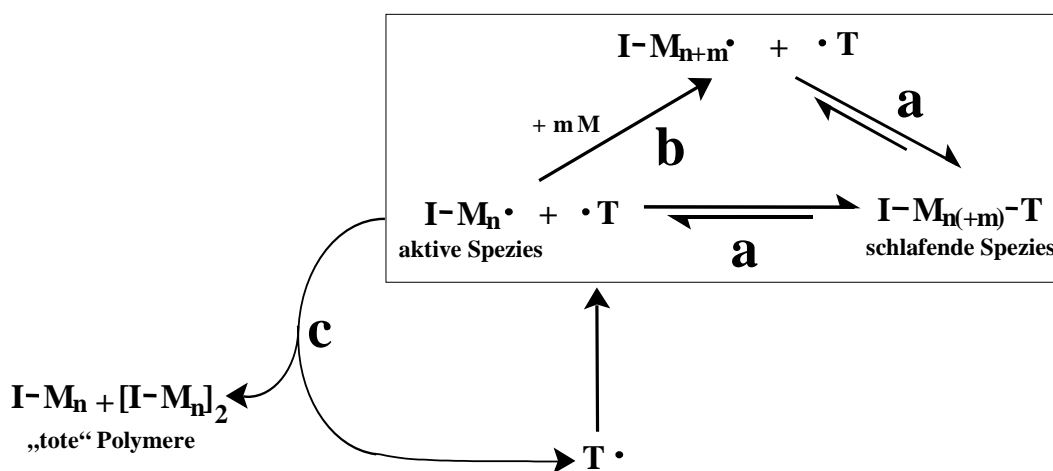
Auch die bereits in Abschnitt II.3 erwähnten, Initer- und Inifertermethoden sowie die RAFT-Polymerisation eignen sich prinzipiell zur kontrollierten radikalischen Polymerisation von Methacrylaten. Im Hinblick auf kinetische Kriterien ist die Kontrolle der Polymerisation von MMA mit der Initermethode nach Otsu<sup>167</sup> und Braun<sup>41</sup> jedoch sehr gering, und die Darstellung von Blockcopolymeren bleibt auf oligomere PMMA-Blöcke beschränkt. Die RAFT-Polymerisation von Methacrylaten nach Rizzardo<sup>49</sup> ist ein wirkungsvolles Instrument, um zu gut definierten Homo- und Blockcopolymeren zu gelangen. Nachteilig ist hier jedoch die Geruchsintensität der als kontrollierende Additive verwendeten Thiocarbonylthioverbindungen, die zudem im Verhältnis zum Initiator in bis zu fünffachem Überschuß eingesetzt werden müssen, um eine gute Kontrolle der Polymerisation zu erreichen.

Unter den eingangs (vgl. Abschnitt II.3.2) erwähnten „Gegenradikal“-kontrollierten Polymerisationen sind mit den Systemen auf Nitroxidbasis bisher nur Styrole und Acrylate zu hohen Molekulargewichten umgesetzt worden, Methacrylate jedoch nicht<sup>44,168</sup>. Im Gegensatz zu den Nitroxiden **2** hat sich das in der Gruppe von Neugebauer<sup>169</sup> synthetisierte und von Steenbock, Klapper und Müllen in der Polymerisation von MMA<sup>45,46</sup> sowie *n*-Butylmethacrylat<sup>47</sup> genutzte Triazolinylnyl **3** als kontrollierendes, stabiles freies Radikal bewährt. Die

Reaktivierung der so erhaltenen, mit Triazolinyll 3 endfunktionalisierten Polymere in Gegenwart eines zweiten Monomers führt zu Blockcopolymeren, wie zum Beispiel an PMMA-*b*-PS gezeigt wurde. Daher erscheint die Anwendung von Triazolinyll 3 in der kontrollierten radikalischen Polymerisation anderer Methacrylsäureester wie z. B. TMS-HEMA sinnvoll, um auf analoge Weise zu dessen Homo- und Blockcopolymeren zu gelangen. Die Wirkungsweise der „Gegenradikal“-kontrollierten radikalischen Polymerisation und die Unterschiede zwischen den Nitroxidsystemen und 3 sollen im folgenden erläutert werden.

### VI.2.2. Das Prinzip der „Gegenradikal“-kontrollierten radikalischen Polymerisation und der Selbstregulierungsmechanismus von Triazolinyll 3

Wie schon zu Beginn dieser Arbeit (vgl. Abschnitt II.3.2) angedeutet und in Abbildung 77 gezeigt, beruht die Kontrolle der radikalischen Polymerisation durch Zusatz von stabilen freien Radikalen  $T\cdot$  auf der reversiblen Blockierung der aktiven Spezies  $I-M_n\cdot$ . Dabei darf die Geschwindigkeit der reversiblen Terminierung (Reaktion a) im Vergleich zur Geschwindigkeit für die Monomeranlagerung (Reaktion b) nicht zu langsam sein, damit alle Kettenenden die gleiche Wachstumswahrscheinlichkeit besitzen. Des weiteren muß das



**Abbildung 77:** Der Mechanismus der „Gegenradikal“-kontrollierten Polymerisation.  $I\cdot$  = Initiator,  $M$  = Monomer und  $T\cdot$  = Gegenradikal.

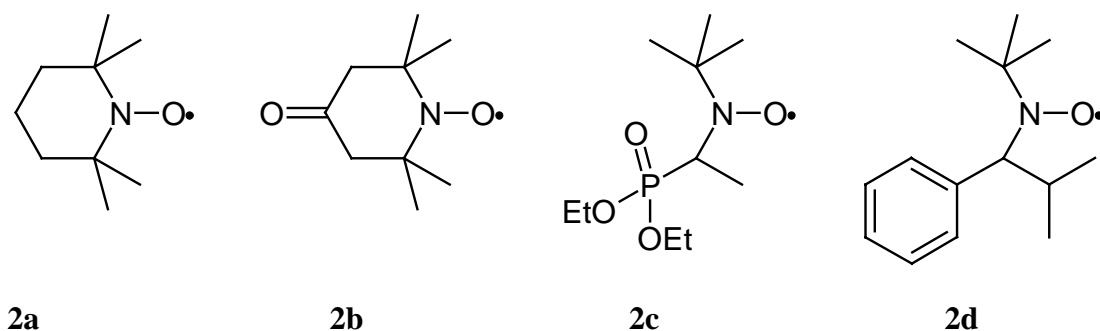
Gleichgewicht zwischen aktiver und „schlafender“, geschützter Spezies weit auf der inaktiven Seite liegen, so daß die Konzentration an aktiven Zentren  $[I-M_n\cdot]$  klein ist und die für die freie radikalische Polymerisation typischen irreversiblen Terminierungsreaktionen (Reaktion

c) minimiert werden. Typische Verhältnisse zwischen den Geschwindigkeitskonstanten für die Aktivierung,  $k_{akt}$  und die Deaktivierung,  $k_{deakt}$  (Reaktion a) führen etwa zu Gleichgewichtskonstanten von  $K = k_{akt} / k_{deakt} = (10^{-9} - 10^{-12}) \text{ mol} / \text{l}^{47,170}$ .

Diese für die Darstellung von Polymeren mit enger Molekulargewichtsverteilung notwendigen Bedingungen wurden zuerst mit 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl (TEMPO) **2a** als Gegenradikal in der Polymerisation von Styrolen erfüllt<sup>171-173</sup>. Die erfolgreiche Anwendung von **2a** und anderen Nitroxidradikalen blieb jedoch zunächst auf Monomere beschränkt, die Autopolymerisation aufweisen. Die Ursache dafür, daß mit (Meth-)Acrylaten keine kontrollierte Polymerisation erreicht wurde<sup>44</sup>, liegt im empfindlichen Gleichgewicht zwischen aktiver und schlafender Spezies. Da der irreversible Abbruch der Ketten (Reaktion c) zwar minimiert, aber nicht völlig ausgeschlossen ist, werden dem Gleichgewicht (Reaktion a) mit steigendem Monomerumsatz zunehmend aktive Spezies entzogen. Daraus resultiert ein Anstieg der Konzentration an frei vorliegendem Gegenradikal [**T**•]. Damit die Gleichgewichtskonstante von Reaktion a,  $K = [\mathbf{I-M}_n\bullet][\mathbf{T}\bullet] / [\mathbf{I-M}_n\mathbf{-T}]$ , erhalten bleibt, reagiert das System mit einer Senkung der Konzentration an aktiven Zentren [**I-M**<sub>n</sub>•], was die Polymerisationsgeschwindigkeit herabsetzt und im Grenzfall zu ihrem Stillstand führt<sup>174,175</sup>. Dem ließe sich ohne weitere Eingriffe nur durch eine Verschiebung des Gleichgewichts mit einer Temperaturerhöhung begegnen, was aber bei (Meth-)Acrylaten auch zu verstärkt auftretenden Nebenreaktionen z. B. der Estergruppen führen kann. Bei Styrolen hingegen wird der Verlust an aktiven Zentren durch die kontinuierliche, thermische Bildung neuer aktiver Radikale kompensiert, weshalb das Fortschreiten der kontrollierten Polymerisation bis zu hohen Umsätzen möglich ist.

Um die kontrollierte Polymerisation auch von (Meth-)Acrylaten mit Nitroxidsystemen zu ermöglichen, sind in der Literatur verschiedene Ansätze zum Eingriff in das Gleichgewicht (Reaktion a) aufgezeigt. So wurde einerseits versucht, den Verlust an aktiven Spezies durch die kontinuierliche Dosierung von Initiator über den Polymerisationsverlauf hinweg zu kompensieren und die Polymerisationsgeschwindigkeit auf diese Weise aufrecht zu erhalten oder gar zu steigern, was im Fall von Styrol gelang<sup>176-178</sup>. Andererseits existieren Ansätze, überschüssiges Nitroxid **2** durch Zusatz von Säuren<sup>179,180</sup> oder Reduktionsmitteln<sup>181</sup> zu zerstören und so aus dem Gleichgewicht (Reaktion a) zu entfernen. Dies führt aber zu einer Verschlechterung<sup>181</sup> oder gar zum Verlust<sup>182</sup> der Kontrolle der Polymerisation.

Weitere Anstrengungen zur Erlangung einer besseren Kontrolle der radikalischen Polymerisation mit Nitroxiden **2** zielen auf deren Strukturvariation. Die Stabilität der im kontrollierenden Gleichgewicht reversibel gebildeten Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung soll dabei mit Hilfe von elektronischen und sterischen Effekten der Gruppen in Nachbarschaft zur Nitroxideinheit beeinflusst werden. Auf diese Weise wurden inzwischen mehrere Agentien gefunden (vgl. Abbildung 78), mit denen die kontrollierte radikalische Polymerisation von Acrylaten möglich ist. In diesem Zusammenhang sind das von Georges et al.<sup>183</sup> benutzte 4-Oxo-TEMPO **2b**, das Phosphonatderivat **2c** von Tordo<sup>184</sup> und das 2,2,5-Trimethyl-4-phenyl-3-azahexan-3-nitroxyl **2d** aus der Gruppe von Hawker<sup>168</sup> zu nennen, wobei die Nitroxide **2c** und **2d** mit  $\alpha$ -ständigem Wasserstoff die bessere Kontrolle über die Polymerisation ergeben.



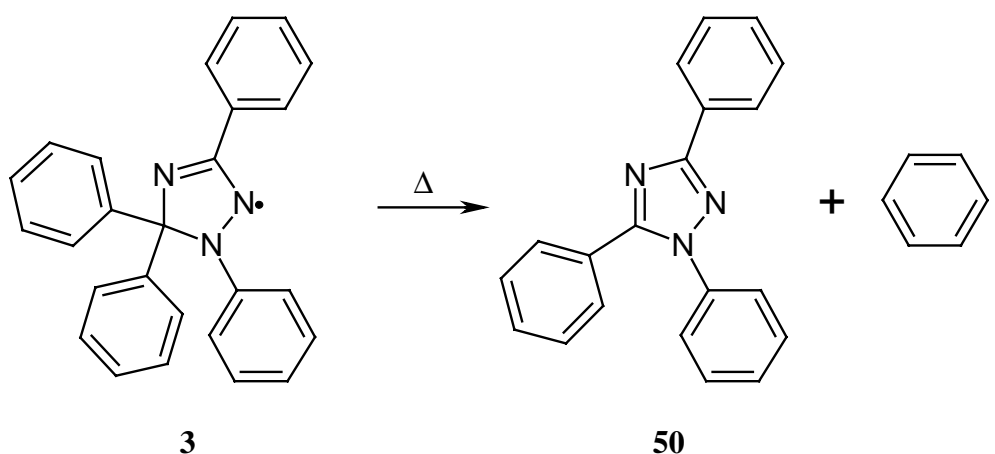
**Abbildung 78:** *Verschiedene in der kontrollierten radikalischen Polymerisation angewandte Nitroxide 2.*

Als Ursache dafür werden die im Vergleich zu TEMPO schnellere Aktivierung der schlafenden Spezies und die deshalb etwas größere Gleichgewichtskonstante  $K = k_{akt} / k_{deakt} =$  (ca.  $10^{-12}$  mol / l<sub>TEMPO,2a</sub> und ca.  $10^{-10}$  mol / l<sub>2d</sub>) angegeben<sup>185</sup>. Dies allein sollte aber auch eine größere Rolle irreversibler Abbruchreaktionen begünstigen, worüber jedoch nicht berichtet wurde. Außerdem ist zu bemerken, daß erste Untersuchungen zur Stabilität von Nitroxiden mit  $\alpha$ -ständigen Wasserstoffatomen die Disproportionierungsempfindlichkeit dieser Substanzen ergaben<sup>186</sup>. Im Widerspruch dazu wurde später von der Beständigkeit solcher Nitroxide berichtet, die nur ein  $\alpha$ -ständiges Wasserstoffatom und sterisch anspruchsvolle Substituenten besitzen, wie die Strukturen **2c** und **2d**<sup>187</sup>. Als Grund dafür wird eine Konformation dieser Nitroxide angenommen, in der das  $\alpha$ -Wasserstoffatom sterisch so abgeschirmt ist, daß die Disproportionierung unterbunden wird<sup>188</sup>. Die Strukturannahme basiert auf den aus Elektronenspinresonanz-Messungen ( $T = 25$  °C) bestimmten Kopplungskonstanten zwischen dem

freien Elektron und dem  $\alpha$ -Wasserstoff<sup>189</sup>. Die Konformationsstabilität bei Polymerisationstemperaturen von typischerweise 120 - 140 °C ist jedoch in Frage zu stellen. So daß auch die Beständigkeit der Nitroxide der „neuen Generation“ noch eingehender zu untersuchen ist.

Trotz der Fortschritte in der Nitroxid-kontrollierten Polymerisation von Acrylaten wurde dergleichen bei den Methacrylaten bisher nicht erreicht. Die Hauptursache dafür ist vermutlich die starke Neigung von Methacrylradikalen zur Disproportionierung unter Abspaltung eines Methylwasserstoffatoms<sup>190</sup>, weshalb die Abspaltung eines Nitroxids **2** in Form von Hydroxylamin aus der schlafenden Spezies naheliegt. Die Folge ist eine annähernde Inhibition der Methacrylatpolymerisation, es werden lediglich Oligomere erhalten<sup>191</sup>.

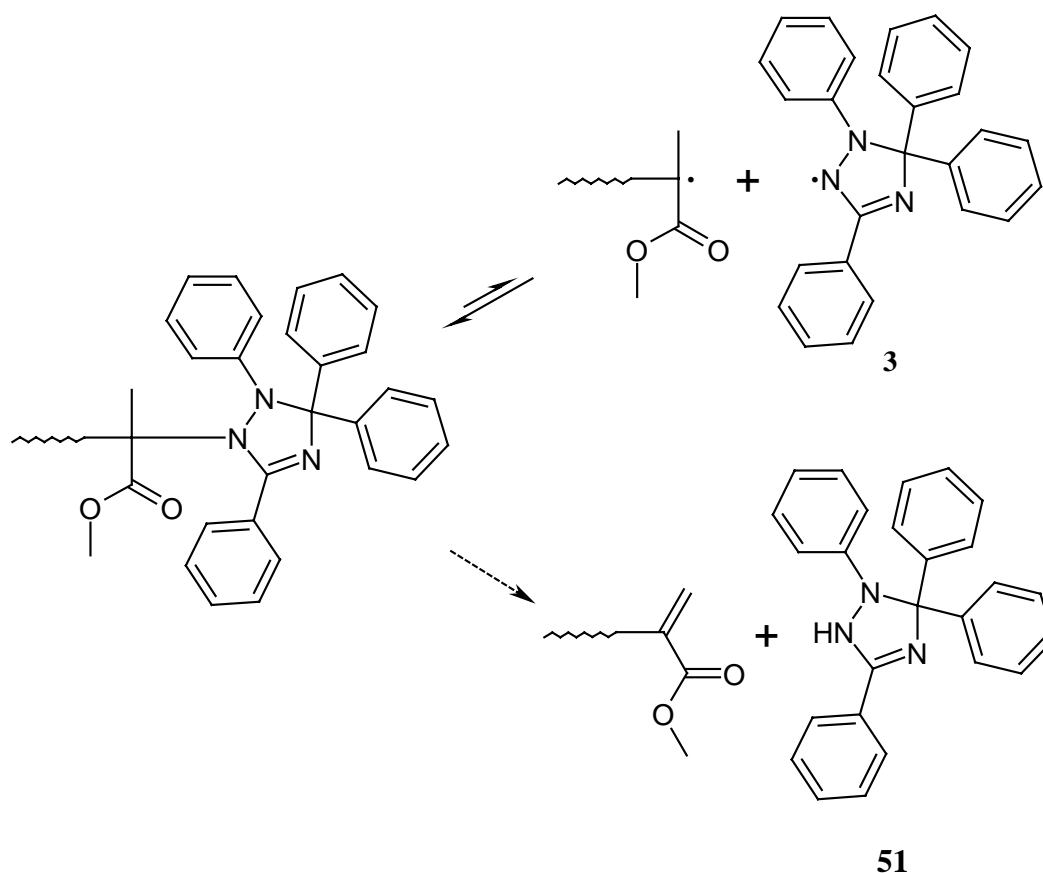
Wie schon eingangs angesprochen, hat sich im Gegensatz zu den Nitroxiden **2** die Nutzung von 1,3,5,5-Tetraphenyl- $\Delta^3$ -1,2,4-triazolin-2-yl, kurz Triazolinyll **3** (vgl. Abbildung 79), als Additiv zur kontrollierten radikalischen Polymerisation von MMA bewährt<sup>45,46</sup>. Dies beruht auf zwei entscheidenden Unterschieden zu den Nitroxidsystemen. Erstens ist die kontrollierte Polymerisation von MMA mit Triazolinyll **3** schon bei 65 °C möglich<sup>45</sup>, während die verschiedenen Nitroxidsysteme bei 80 °C – 155 °C arbeiten<sup>168,173,183</sup>. Dies zeigt eine höhere thermische Labilität der reversibel gebildeten Bindung der schlafenden Spezies im Fall von **3** an. Zweitens zerfällt das frei vorliegende Triazolinyll **3**, welches bei Raumtemperatur über Monate ohne merkliche Zersetzung gelagert werden kann, gemäß Abbildung 79 bei erhöhter Temperatur durch Abspaltung eines Phenylradikals in 3-Position unter Bildung des Triazens **50**. Die Halbwertszeit wurde mittels ESR-Messungen zu 20 min bei 95 °C bestimmt<sup>192</sup>.



**Abbildung 79:** Thermischer Zerfall des freien Triazolinyllradikals **3**.

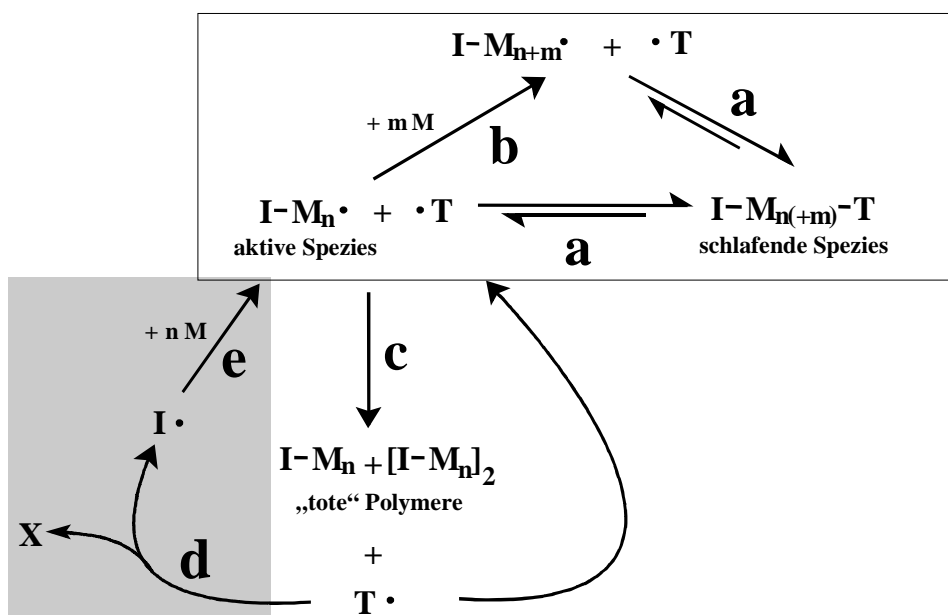
In der Literatur wird für die radikalische MMA-Polymerisation mit steigender Temperatur eine zunehmende Dominanz des Abbruchs durch Disproportionierung diskutiert<sup>190</sup>. Im Vergleich zu den Nitroxiden **2** ist die Verwendung von **3** als Gegenradikal deshalb von Vorteil, weil seine Abspaltung aus der schlafenden Spezies schon bei tieferer Temperatur erfolgt und eine dabei ablaufende Disproportionierung unter Bildung eines Triazolins **51** unwahrscheinlicher wird (vgl. Abbildung 80).

Der Zerfall des freien Triazolinyls **3** unter Bildung zur Initiierung fähiger Phenylradikale auf der Zeitskala der Polymerisationsdauer ist die zweite Besonderheit dieses Gegenradikals, die zur Modifizierung des in Abbildung 77 für die Nitroxid-kontrollierte Polymerisation dargestellten Mechanismus führt (vgl. Abbildung 81). Wenn das wachsende Makroradikal **I-M<sub>n</sub>•** aufgrund der unvermeidlichen Abbruchreaktionen aus dem kontrollierenden Gleichgewicht entfernt wird (Reaktion c), reguliert das frei werdende, überschüssige



**Abbildung 80:** Triazolinyl **3** als kontrollierendes Additiv in der Polymerisation von MMA und die untergeordnete Rolle der Disproportionierung (gestrichelter Pfeil).

Triazolinyl  $\mathbf{T}\cdot$  seine Konzentration durch den eben beschriebenen Zerfall von selbst wieder ein (vgl. Abbildung 81, Reaktion d). Die dabei entstehenden Phenylradikale  $\mathbf{I}\cdot$  kompensieren den Verlust an aktiven Spezies und starten neue Ketten (Reaktion e). So findet keine Verlangsamung oder Inhibierung der Polymerisation nicht autopolymerisierbarer Monomere, wie bei Anwendung von TEMPO  $\mathbf{2a}$  beobachtet, statt.



**Abbildung 81:** Der Selbstregulierungsmechanismus von Triazolinyl in der kontrollierten radikalischen Polymerisation.  $\mathbf{I}\cdot$  = Initiator,  $\mathbf{M}$  = Monomer,  $\mathbf{T}\cdot$  = Gegenradikal und  $\mathbf{X}$  = in der Polymerisation neutrale Spezies.

Das Funktionsprinzip der durch  $\mathbf{3}$  kontrollierten radikalischen Polymerisation bezeichnet man auch als Selbstregulierungsmechanismus. Aufgrund des kontrollierenden Gleichgewichts lassen sich, wie unter anderem an PMMA gezeigt werden konnte, mit Triazolinyl  $\mathbf{3}$  endfunktionalisierte Polymere darstellen<sup>45,47</sup>. Sie eignen sich als Makroinitiatoren zur Polymerisation eines zweiten Monomers, was die Synthese von Blockcopolymeren ermöglicht.

### VI.3. Zielsetzung

P(HEMA), dessen Blockcopolymeren bzw. daraus resultierende Hydro- und Mikrogele stellen interessante Materialien für vielfältige medizinische und kosmetische Anwendungen dar. Die Synthese dieser Polymere mit wohldefinierter Kettenlänge erscheint für den Einsatz *in vivo* von besonderer Wichtigkeit, um Nebenwirkungen zu vermeiden. Traditionell ermöglicht nur die anionische Polymerisation von TMS-HEMA mit einem anschließenden Entschützungs-schritt die Darstellung annähernd monodisperser Homo- und Blockcopolymeren auf Basis von HEMA.

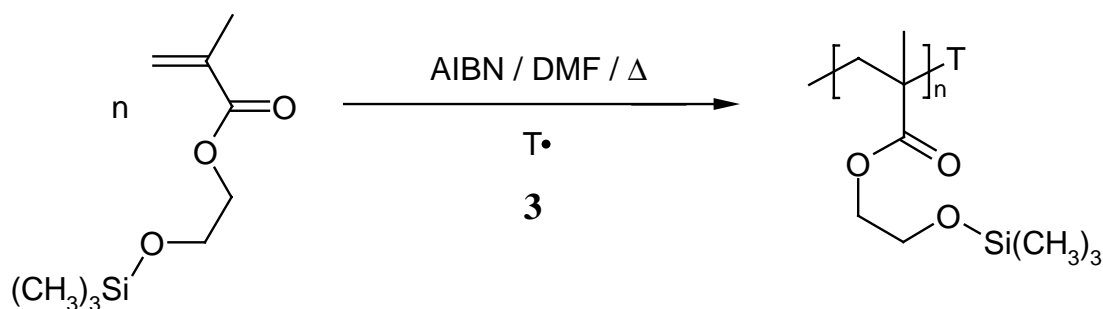
Die mittlerweile immer breiter angewandten Methoden zur kontrollierten radikalischen Polymerisation stellen ein Instrument dar, mit technischem geringeren Aufwand ähnlich gut definierte Substanzen wie in der anionischen Polymerisation zu synthetisieren. So konnte in der Gruppe von Müllen Triazolinyll **3** als stabiles Gegenradikal in der kontrollierten radikalischen Polymerisation von Methacrylaten erfolgreich eingesetzt werden. Auf diese Weise ist die Darstellung mit Triazolinyll endfunktionalisierter PMMA möglich. Ihre Verwendung als Makroinitiatoren zur Polymerisation eines zweiten Vinylmonomers erlaubt die Synthese von Blockcopolymeren.

Folglich wird hier untersucht werden, ob sich **3** auch als Additiv zur kontrollierten radikalischen Polymerisation von TMS-HEMA eignet. Aus dem gleichen Grund, wie bereits in Abschnitt V.5.1 genannt, wird anstelle von HEMA das Trimethylsilyl-geschützte Monomer benutzt werden. Die kinetische Analyse der Reaktion und die Molekulargewichtsverteilungen der erhaltenen P(TMS-HEMA) sollen Aufschluß über das Ausmaß der Kontrolle der Polymerisation geben. Des Weiteren soll das erhaltene P(TMS-HEMA) anhand der Initiierung eines zweiten Monomers, nämlich Styrol, auf seine Eignung als Makroinitiator zur Synthese von Poly[(2-(trimethylsilyloxy)ethyl)methacrylat]-*b*-polystyrol (P(TMS-HEMA)-*b*-PS) geprüft werden.

In einem anschließenden Hydrolyseschritt sollen die Trimethylsilylgruppen aus dem TMS-HEMA-Block abgespalten werden. So wird der zur anionischen Polymerisation alternative Syntheseweg zu Blockcopolymeren auf Basis von HEMA vervollständigt.

#### VI.4. Kontrollierte radikalische Polymerisation von (2-(Trimethylsiloxy)ethyl)methacrylat

Wie in Abschnitt V.5.1 beschrieben synthetisiertes TMS-HEMA wurde jeweils in DMF oder in Toluol bei einer Konzentration von 1 mol/l polymerisiert. Als Initiator kam AIBN zur Anwendung, und es wurde jeweils mit 1.5 Äquivalenten Triazolinyll **3** bezogen auf AIBN gearbeitet (vgl. Abbildung 82). Zwei Vergleichspolymerisationen wurden ohne Zusatz von **3** durchgeführt. Die Arbeitsweise ist in Abschnitt VIII.9 ausführlich erläutert.



**Abbildung 82:** Radikalische Polymerisation von TMS-HEMA mit Triazolinyll **3** als Additiv.

Die Umsätze der Reaktionen wurden mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie verfolgt. Die chemische Verschiebung der Signale der Ethylestergruppe liegt sowohl für das Monomer als auch für das Polymer im Bereich von  $\delta = 3.40 \text{ ppm} - 4.40 \text{ ppm}$ . Die Signalintensität der Summe dieser Resonanzen bleibt damit während des gesamten Polymerisationsverlaufs konstant. So dient das Integral über diese beiden Resonanzen als interner Standard zur Verfolgung der prozentualen Abnahme einer anderen Resonanz des Monomers, wodurch der Umsatz bestimmt wird. Hier wurde die Resonanz des in *cis*-Stellung zur Estergruppe stehenden olefinischen Protons bei  $\delta = 5.21 \text{ ppm}$  ausgewählt.

Nach Abbruch der Polymerisation wurden die Proben jeweils im Vakuum von flüchtigen Bestandteilen befreit. Die Molekulargewichte und deren Verteilungen wurden durch GPC-Messungen (Eluent: DMF, Kalibrierung mit PS-Standards) bestimmt. Die Bedingungen und die Ergebnisse verschiedener Experimente sind in Tabelle 22 zusammengefasst. Wie dort zu entnehmen ist, erfolgt die Polymerisation mit Triazolinyll **3** als Additiv bereits bei Temperaturen im Bereich von  $64 \text{ }^\circ\text{C} - 84 \text{ }^\circ\text{C}$ . Die Variation des Lösungsmittels von Toluol zu

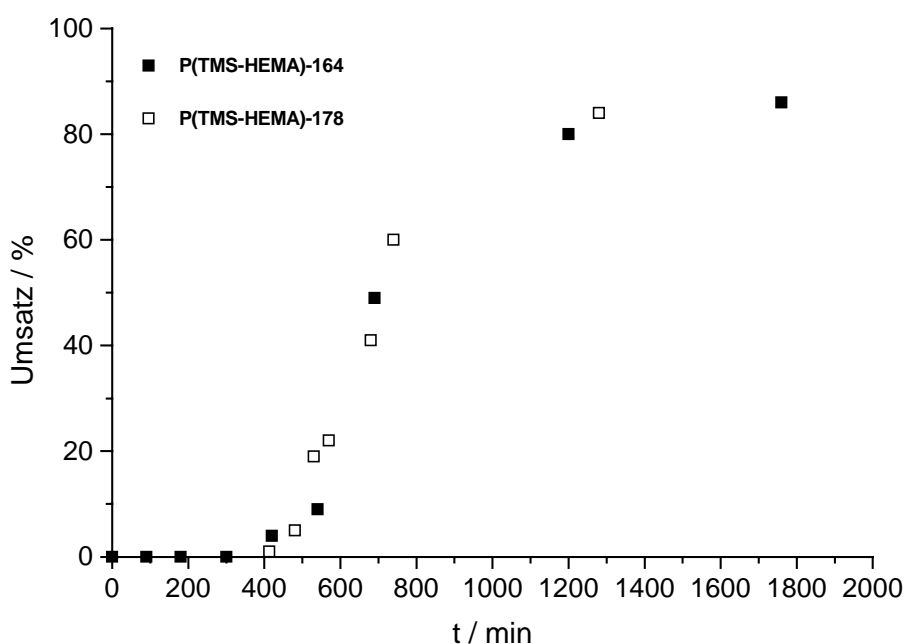
Polymer	Bedingungen	Zeit (h)	Umsatz (%)	M <sub>n</sub> (g / mol)	M <sub>w</sub> / M <sub>n</sub>
P(TMS-HEMA)-194-1	In Toluol bei 70 °C	5	52	129300	1.90
P(TMS-HEMA)-194-2	[AIBN] / [M] = 0.0025 ohne Triazolinyll	20	95	127400	1.95
P(TMS-HEMA)-174-1	In DMF bei 66 °C [AIBN] / [M] = 0.0050	38	94	35400	1.58
P(TMS-HEMA)-174-2	In DMF bei 66 °C [AIBN] / [M] = 0.0100	38	97	22900	1.60
P(TMS-HEMA)-174-3	In Toluol bei 66 °C [AIBN] / [M] = 0.0050	73	85	41500	1.50
P(TMS-HEMA)-174-4	In Toluol bei 66 °C [AIBN] / [M] = 0.0100	65	91	26100	1.54
P(TMS-HEMA)-172-1	In DMF bei 84 °C [AIBN] / [M] = 0.0010	3.8	3	n. f.	n. f.
P(TMS-HEMA)-172-2		5.5	25	59300	1.90
P(TMS-HEMA)-172-3		7.5	35	69200	1.80
P(TMS-HEMA)-172-4		12	57	104600	1.83
P(TMS-HEMA)-172-5		17	62	102500	1.89
P(TMS-HEMA)-164-1	In DMF bei 70 °C [AIBN] / [M] = 0.0025	7.0	4	n. f.	n. f.
P(TMS-HEMA)-164-2		9.0	9	40600	1.35
P(TMS-HEMA)-164-3		12	49	64700	1.54
P(TMS-HEMA)-164-4		20	80	75400	1.51
P(TMS-HEMA)-164-5		29	86	79600	1.52
P(TMS-HEMA)-178-1	In DMF bei 70 °C [AIBN] / [M] = 0.0025	6.9	1	n. f.	n. f.
P(TMS-HEMA)-178-2		8.0	5	22500	1.19
P(TMS-HEMA)-178-3		8.8	19	38600	1.48
P(TMS-HEMA)-178-4		9.5	22	45700	1.32
P(TMS-HEMA)-178-5		11	41	55400	1.43
P(TMS-HEMA)-178-6		12	60	58200	1.47
P(TMS-HEMA)-178-7		21	84	62100	1.49

**Tabelle 22:** Kontrollierte radikalische Polymerisation von TMS-HEMA mit Triazolinyll 3 als Additiv. [3] / [AIBN] = 1.5. Die Versuche P(TMS-HEMA)-194 dienen als Referenzexperimente ohne Triazolinyll als Additiv.

DMF unter sonst analogen Bedingungen ist an den Versuchen P(TMS-HEMA)-174 veranschaulicht. Es resultieren Produkte mit etwa gleichen Molekulargewichtsverteilungen (1.5 – 1.6) bei hohen Umsätzen (>80 %). Die Polymerisation in DMF erfolgt jedoch schneller als in Toluol. Während in DMF nach 38 h schon annähernd quantitative Umsätze registriert werden, sind in Toluol nach etwa doppelter Polymerisationsdauer gerade um 90 % des Monomers umgesetzt. Vergleicht man die ohne Additiv durchgeführten Referenzexperimente P(TMS-HEMA)-194 mit den übrigen Versuchen in Tabelle 22, so deutet sich der kontrollierte Charakter, den die Polymerisation durch Zusatz von Triazolinyll **3** bekommt, an den mit dem Umsatz steigenden Molekulargewichten an. Nicht so bei dem Referenzexperiment P(TMS-HEMA)-194 ohne **3**. Dort werden vom Umsatz unabhängige Molekulargewichte erhalten, wie es für die freie radikalische Polymerisation typisch ist. Auch die Gegenüberstellung der Molekulargewichtsverteilungen der Experimente mit und ohne Zugabe von **3** weist auf die Kontrolle der Polymerisation durch das stabile freie Radikal hin. Mit Triazolinyll **3** werden selbst bei annähernd quantitativem Umsatz Verteilungen bis zu  $M_w / M_n = 1.5$  erreicht, während die ohne Additiv erhaltenen Polymere Dispersitäten über 1.9 besitzen. Die in Tabelle 22 aufgeführten Daten der kinetischen Experimente sollen im folgenden anhand mehrerer darauf basierender Graphen (Abbildung 83 - Abbildung 86) eingehender diskutiert werden.

#### VI.4.1. *Die Inhibierungsperiode und die Zeit-Umsatz-Entwicklung*

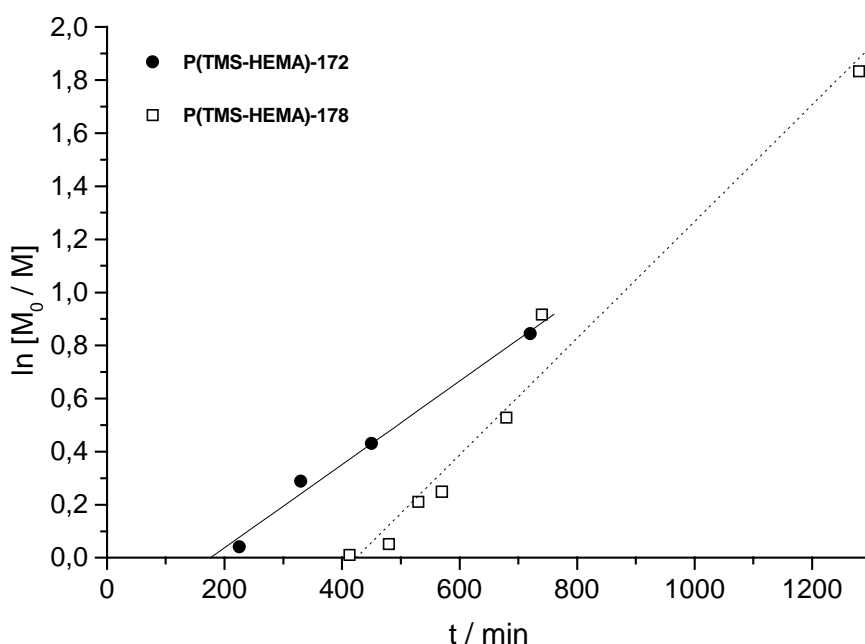
Eine Voraussetzung für die Darstellung engverteilter Polymere ist eine im Vergleich zur Polymerisationszeit kurze Initiierungsphase. In den hier durchgeführten Experimenten wurde bei 60 °C – 80 °C polymerisiert. Der eingesetzte Initiator, AIBN, hat in diesem Temperaturintervall Halbwertszeiten von etwa 24 h – 1 h<sup>193</sup>. Auf Initiatoren mit wesentlich niedrigerer Halbwertszeit wurde aus Sicherheitsgründen verzichtet. In einer alternativen Verfahrensweise wurden die Reaktionsmischungen vor der eigentlichen Polymerisation zunächst für 10 min auf 100 °C erhitzt. Bei dieser Temperatur besitzt AIBN eine Halbwertszeit von  $t_{1/2} = 7$  min, so daß in kurzer Zeit viele Initiatorradikale generiert werden. In diesem Temperaturbereich ist die Labilität der reversiblen Bindung zwischen Triazolinyll **3** und dem tertiären Initiatorradikal bzw. dem wachsenden Kettenende bereits erheblich, so daß vermutlich bereits ein gewisser Umsatz des Monomers unkontrolliert erfolgt, wie im nächsten Abschnitt noch diskutiert werden wird. Trotz der für die Kontrolle der Polymerisation ungünstigen Gleichgewichtslage verläuft die Abfangreaktion der Primärradikale jedoch



**Abbildung 83:** Lösungspolymerisation von TMS-HEMA in DMF ( $c = 1 \text{ mol/l}$ ) bei  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ .  
Entwicklung des Umsatzes mit zunehmender Reaktionszeit.  $[\text{AIBN}] / [M] = 0.0025$  und  $[3] / [\text{AIBN}] = 1.5$ .

bevorzugt, da der Überschuss an Triazolinyll **3** anfangs sehr groß ist. So müssen hauptsächlich Unimere oder Oligomere mit Triazolinylendgruppen als „Präpolymere“ gebildet werden, was sich daran zeigt, daß direkt nach der ersten Phase bei  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  kein meßbarer Umsatz festgestellt wird. Im Gegenteil, trotz dieses Vorgehens ist für alle Versuche eine anschließende Inhibierungsperiode zu verzeichnen, wie in Abbildung 83 dargestellt ist. Dieser Abschnitt der Reaktion ist dadurch gekennzeichnet, daß der anfänglich vorhandene Initiator größtenteils zersetzt ist und von **3** abgefangen wurde. Wie seit Beginn der Reaktion, liegt **3** noch immer im deutlichen Überschuss vor, was durch die braune Farbe der Reaktionsmischung angezeigt wird und für die Inhibierungsphase verantwortlich ist. Der dem zuvor besprochenen Selbstregulierungsmechanismus zugrunde liegende thermische Zerfall von **3** (vgl. Abbildung 79 und Abbildung 81) sorgt nun für die Verringerung der Konzentration des überschüssigen Additivs. Dies läßt sich an der langsamen Entfärbung der Reaktionsmischung erkennen.

Das Umschlagen der Farbe von braun nach fahlgelb geht mit dem Ende der Inhibierungsphase einher: Jetzt hat sich das kontrollierende Gleichgewicht eingestellt, und die Polymerisation kann erfolgen. Wie in Abbildung 84 am Beispiel der Polymerisationen P(TMS-HEMA)-172 und P(TMS-HEMA)-178 gezeigt, ist der Verlauf der Auftragungen von  $\ln [M_0 / M]$  gegen die Reaktionszeit in beiden Fällen bis zu hohen Umsätzen linear, wie es für eine kontrollierte radikalische Polymerisation verlangt ist. Für die bei 84 °C durchgeführte Reaktion P(TMS-HEMA)-172 wird dieses Kriterium bis zu einem Umsatz von 57 % eingehalten, während es für die bei 70 °C durchgeführte Reaktion P(TMS-HEMA)-178 bis zu 84 % Umsatz erfüllt ist. Erst bei höheren Umsätzen weicht der Monomerverbrauch von einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung bezüglich des Monomers ab, die Reaktion verlangsamt sich. Dies ist in der logarithmischen Auftragung, Abbildung 84, nicht dargestellt, jedoch aus Abbildung 83 eindeutig ersichtlich.



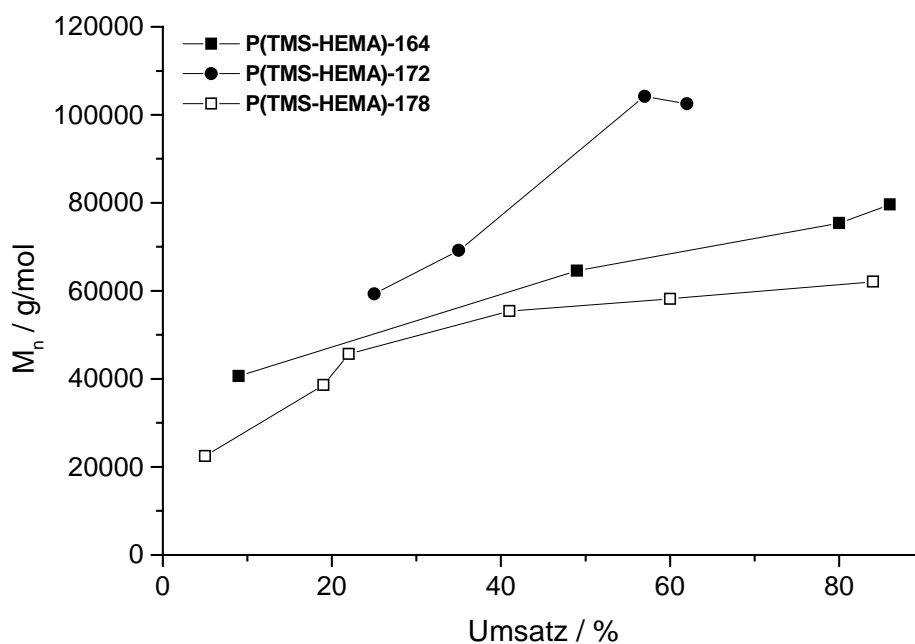
**Abbildung 84:** Lösungspolymerisation von TMS-HEMA in DMF ( $c = 1 \text{ mol/l}$ ). Logarithmische Auftragung des Umsatzes nach der Inhibierungsphase gegen die Zeit. ● = P(TMS-HEMA)-172,  $[AIBN] / [M] = 0.0010$ ,  $T = 84 \text{ °C}$ . □ = P(TMS-HEMA)-178,  $[AIBN] / [M] = 0.0025$ ,  $T = 70 \text{ °C}$ . Für alle Reaktionen beträgt  $[3] / [AIBN] = 1.5$ .

Das Eintreten der Verlangsamung hat zwei mögliche Ursachen: Erstens sinkt mit abfallender Monomerkonzentration die Wahrscheinlichkeit der Monomeranlagerung im Vergleich zum Kettenabbruch. Dies sollte sich besonders bei hohen Umsätzen bemerkbar machen. Zweitens nimmt die Konzentration der aktiven Zentren mit zunehmender Reaktionszeit ab. Zum leichteren Verständnis dieses Sachverhaltes hilft die Betrachtung des Selbstregulierungsmechanismus in Abbildung 81. Der in der radikalischen Polymerisation nicht vollständig zu unterdrückende Kettenabbruch durch Kombination oder Disproportionierung verbraucht jeweils zwei aktive Zentren, wobei zwei überschüssige Triazolinylnradikale **3** verbleiben. Formal zerfällt eines der beiden unter Bildung eines neuen aktiven Zentrums (Phenylradikal), während das andere als reversibles Terminierungsagens für das entstandene aktive Zentrum dient. So wird der Verlust zweier aktiver Zentren durch ein Neues nur partiell kompensiert. Im Ergebnis bedeutet dies die hier festgestellte Verlangsamung der Polymerisation und damit eine Verminderung der Kontrolle durch Triazolinylnyl **3** bei sehr hohen Umsätzen. Die sinkende Polymerisationsgeschwindigkeit macht sich im bei 84 °C durchgeführten Experiment P(TMS-HEMA)-172 nach 12 h bei Umsätzen über 57 % deutlich bemerkbar. Nach fünf weiteren Stunden ist der Umsatz nur um ebenfalls 5 % auf 62 % angestiegen (vgl. Tabelle 22). Die bei 70 °C durchgeführten Experimente P(TMS-HEMA)-164 und P(TMS-HEMA)-178 zeigen ein solches Verhalten erst nach über 20 h bei Umsätzen >80 %. Der bei höherer Temperatur schneller auftretende Verlust der Kontrolle erklärt sich durch die sinkende Halbwertszeit von **3**. Zusätzlich verschiebt sich das kontrollierende Gleichgewicht im gleichen Sinn in Richtung der aktiven Spezies und frei vorliegendem Triazolinylnyl **3**.

#### *VI.4.2. Die Abhängigkeit der Molekulargewichte vom Umsatz und die Molekulargewichtsverteilungen*

Neben einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung bezüglich des Monomerumsatzes steht die damit einhergehende, lineare Zunahme des Polymerisationsgrades als Kriterium für das Ausmaß der Kontrolle einer Polymerisation. Einige Ergebnisse der Polymerisation von TMS-HEMA mit Triazolinylnyl **3** als Additiv sind in Abbildung 85 gezeigt und werden hier besprochen. Wie in Abbildung 85 veranschaulicht, wird für keines der Experimente bei kleinen Umsätzen ein entsprechend geringes Molekulargewicht verzeichnet. Dies ist auf die Bildung weniger Ketten hohen Molekulargewichtes in der „unkontrollierten Phase“ der Experimente bei 100 °C zurückzuführen. Nach dieser ersten Polymerisationsphase steigen

die Kettenlängen mit dem Umsatz an. Für das bei 84 °C durchgeführte Experiment P(TMS-HEMA)-172 wird ein Molekulargewichtsanstieg bis zu einem Umsatz von 57 % verzeichnet. Bei höherem Umsatz steigt  $M_n$  nicht weiter an. Dies unterstreicht den Verlust der Kontrolle über die Polymerisation, was in Übereinstimmung mit der im vorigen Abschnitt gemachten Interpretation der Zeit-Umsatz-Entwicklung des Experimentes ist. Im Vergleich zu P(TMS-HEMA)-172 steigen die Molekulargewichte bei den Experimenten P(TMS-HEMA)-164 und P(TMS-HEMA)-178 aufgrund der höheren eingesetzten Konzentrationen von Initiator und Additiv schwächer an. Der Anstieg setzt sich hier bis zu Umsätzen über 80 % fort, was für die kontrollierende Wirkung von Triazolinyll **3** spricht.

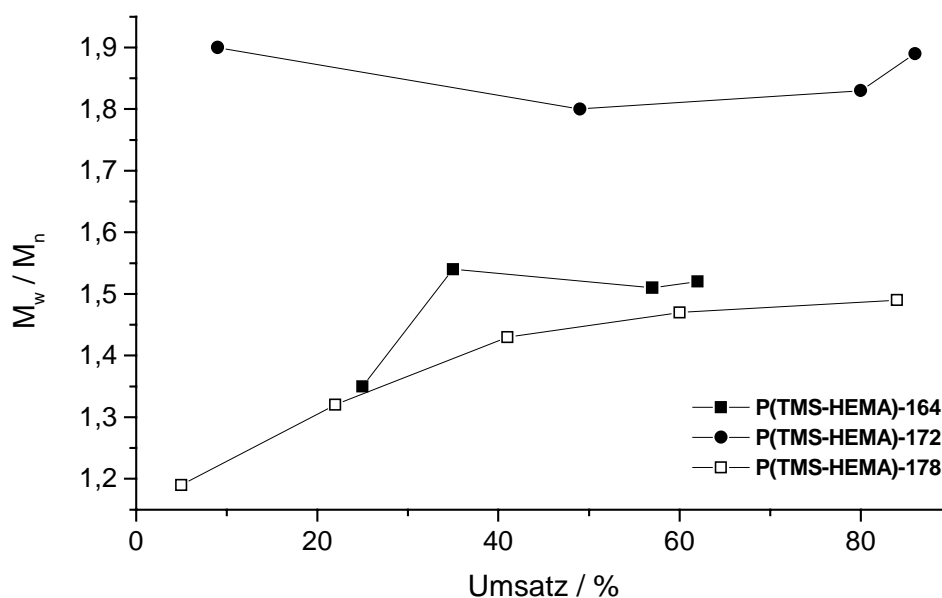


**Abbildung 85:** Lösungspolymerisation von TMS-HEMA in DMF ( $c = 1 \text{ mol/l}$ ). Entwicklung der Molekulargewichte mit dem Umsatz. • = P(TMS-HEMA)-172,  $[AIBN] / [M] = 0.0010$ ,  $T = 84 \text{ °C}$ . ■ und □ = P(TMS-HEMA)-172 und P(TMS-HEMA)-178, je  $[AIBN] / [M] = 0.0025$ ,  $T = 70 \text{ °C}$ . Für alle Reaktionen ist  $[3] / [AIBN] = 1.5$ .

Dieses Ergebnis stimmt ebenfalls mit der Deutung des Zeit-Umsatz-Verlaufs der Experimente überein. Die etwas unterschiedliche Entwicklung der Molekulargewichts-Umsatz-Beziehung bei diesen unter analogen Bedingungen durchgeführten Experimenten ist auf verschiedene mögliche Fehlerquellen zurückzuführen: Die erste ist die Einwaage der Reagentien, von denen die des Initiators am ungenauesten ist. Bei den hier durchgeführten Reaktionsansätzen wurden Initiator Mengen von etwa 5 mg ( $3 \cdot 10^{-5}$  mol/l) eingesetzt. Daraus resultiert bei einer Wägegenauigkeit von  $\pm 0.1$  mg und einer angenommenen Initiatoreffizienz von  $f = 0.5$  eine Abweichung der resultierenden Molekulargewichte von  $\pm 4$  %. Eine zweite Fehlerquelle ist die Bestimmung der Umsätze durch die recht unempfindliche Protonenresonanzspektroskopie. Die dritte Fehlerquelle beruht auf der hohen Hydrolyseempfindlichkeit von P(TMS-HEMA). Wie zuvor in Abschnitt V.8.4 festgestellt, beeinflussen die dabei frei werdenden Hydroxylgruppen das Laufverhalten der Polymere auf GPC-Säulen in entscheidendem Maße. So wird aufgrund des möglicherweise unterschiedlichen Wassergehaltes verschiedener Laufmittelchargen bei der GPC-Messung der beiden Versuchsserien P(TMS-HEMA)-164 und P(TMS-HEMA)-178 die quantitative Vergleichbarkeit der bestimmten Molekulargewichte erschwert. Die Steigung der Molekulargewichtszunahme bleibt jedoch für beide Versuche ähnlich.

Die Entwicklung der Polydispersität,  $M_w / M_n$ , mit dem Umsatz ist in Abbildung 86 aufgetragen. Wie in der vorhergehenden Diskussion dargelegt, scheint das Ausmaß der Kontrolle über die Polymerisation bei höherer Temperatur weniger ausgeprägt als bei niedrigerer Temperatur. Dies wird durch die Molekulargewichtsverteilungen der jeweils erhaltenen P(TMS-HEMA) bestätigt. Die bei einer Reaktionstemperatur von 84 °C isolierten P(TMS-HEMA)-172 besitzen durchweg Polydispersitäten von 1.80 – 1.90. Diese Werte entsprechen wie schon erwähnt annähernd den Molekulargewichtsverteilungen der P(TMS-HEMA)-194 aus den Referenzexperimenten ohne den Zusatz von Triazolinyll 3. Bei 70 °C hingegen resultieren Verteilungen zwischen 1.19 und 1.54, wobei im Verlauf der Polymerisation ein Anstieg beobachtet wird. Für ein mittels freier radikalischer Polymerisation dargestelltes Polymer liegt die theoretische untere Grenze der Polydispersität bei 1.5 (vgl. Abschnitt II.1.4). Damit zeigen die bei 70 °C durchgeführten Experimente eindeutig die kontrollierende Wirkung, die Triazolinyll 3 in der radikalischen Polymerisation von TMS-HEMA ausübt. Der leichte Anstieg der Polydispersitäten mit dem Umsatz wird zum Einen durch die Entstehung „toter“ Ketten erklärt, die aus den irreversiblen Abbruchreaktionen resultieren. Zum Anderen trägt

der zur Aufrechterhaltung der Konzentration an aktiven Spezies notwendige Selbstregulierungsmechanismus dazu bei, da er zur kontinuierlichen Initiierung neuer Ketten führt.



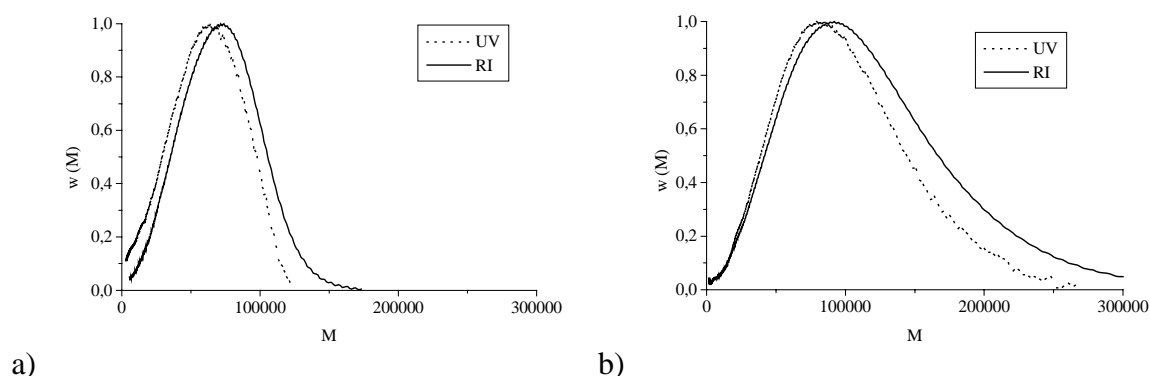
**Abbildung 86:** Lösungspolymerisation von TMS-HEMA in DMF. Entwicklung der Molekulargewichtsverteilungen mit dem Umsatz. ● = P(TMS-HEMA)-172,  $[AIBN] / [M] = 0.0010$ ,  $T = 84\text{ °C}$ . ■ und □ = P(TMS-HEMA)-172 und P(TMS-HEMA)-178, je  $[AIBN] / [M] = 0.0025$ ,  $T = 70\text{ °C}$ .

Neben der Erfüllung der kinetischen Kriterien für eine kontrollierte radikalische Polymerisation steht die auf dem kontrollierenden Gleichgewicht beruhende, schon in Abschnitt VI.2.2 angesprochene Endfunktionalisierung des Polymers mit Triazolinygruppen. Diese ermöglicht erst die Verwendung der hier synthetisierten P(TMS-HEMA) als Makroinitiatoren zur Initiierung eines zweiten Monomers. Die Beweise für den Einbau von Triazoliny **3** sind werden im folgenden Abschnitt gezeigt.

VI.4.3. *Nachweis der Endfunktionalisierung von Poly[(2-(trimethylsiloxy)ethyl)methacrylat] mit Triazolinyll 3*

P(TMS-HEMA), die durch AIBN initiierte, konventionelle radikalische Polymerisation hergestellt werden, weisen bei 270 nm keine Absorption auf und werden deshalb in der UV-Detektion bei dieser Wellenlänge in der Gelpermeationschromatographie nicht registriert. Dies wurde am Beispiel der Proben P(TMS-HEMA)-194 überprüft. P(TMS-HEMA), die unter Zusatz von Triazolinyll **3** synthetisiert wurden, zeigen hingegen ein schwaches UV-Signal. Dieses Ergebnis weist auf die Funktionalisierung der Polymere mit einer Triazolinyll-Endgruppe hin.

Das bei der UV-Detektion resultierende Elugramm ist jedoch im Vergleich zum RI-Signal der gleichen Probe zu größeren Elutionszeiten (kleineren Molekulargewichten) verschoben. Die Ursache dafür ist die Messung der Molekulargewichtsverteilung aller Ketten in der RI-Detektion, während das UV-Signal aufgrund der ausschließlichen Absorption der Endgruppen die Zahlenverteilung der funktionalisierten Ketten angibt. Aus der Zahlenverteilung der Ketten kann die Molekulargewichtsverteilung berechnet werden. In Abbildung 87 sind die sowohl aus der RI- als auch der UV-Detektion bestimmten Molekulargewichtsverteilungen zweier P(TMS-HEMA)-Proben nach verschiedenen Umsätzen im Vergleich gezeigt. Zum einfacheren Vergleich wurde die Ordinate jeweils normiert. Die annähernde Übereinstimmung der Signale bei den verschiedenen Detektionsmethoden ist als Beweis für die Funktionalisierung der Polymere mit Triazolinyll **3** zu werten.



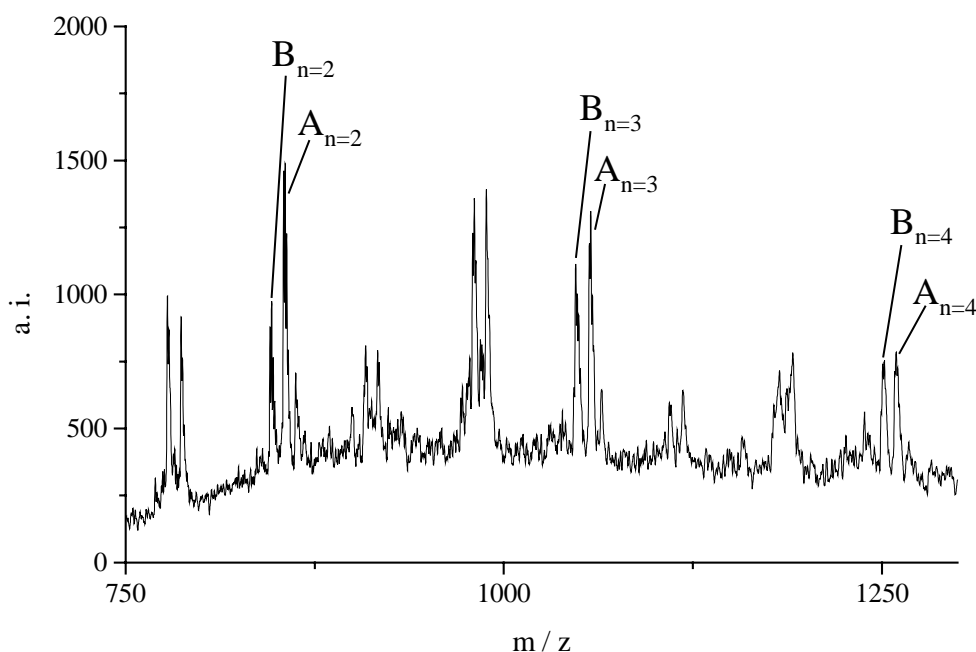
**Abbildung 87:** RI- und UV-Detektion zweier mit Zusatz von Triazolinyll **3** hergestellter P(TMS-HEMA) im Vergleich.

a) P(TMS-HEMA)-178-4 (22 % Umsatz)

b) P(TMS-HEMA)-178-7 (84 % Umsatz)

In der RI-Detektion werden sowohl bei 22 % als auch bei 84 % Umsatz etwas höhere Molekulargewichte als in der UV-Detektion festgestellt. Dies erscheint überraschend, da während der Reaktion durch irreversiblen Abbruch entstehende „tote“ Ketten sich mit zunehmendem Umsatz anreichern sollten. Deshalb sollte das RI- im Vergleich zum UV-Signal der potentiell wachsenden Ketten mit steigendem Umsatz immer weiter zu kleineren Molekulargewichten verschoben werden. Die Ursache hierfür ist nicht eindeutig. Eine mögliche Erklärung ist jedoch eine dominante Rolle des irreversiblen Abbruchs durch Rekombination der Ketten, obwohl dies für ein Methacrylatmonomer ungewöhnlich erscheint.

Einen weiteren Beweis für den Einbau der Triazolinygruppe liefert die MALDI-ToF-Massenspektrometrie. In Abbildung 88 ist das Spektrum von P(TMS-HEMA)-164-1 dargestellt, das durch Abbruch kurz nach Beendigung der Inhibierungsphase der Polymerisation



**Abbildung 88:** Ausschnitt des MALDI-ToF-MS von P(TMS-HEMA)-164-1, Solvent THF, Matrix Dithranol.

**Serie A:**  $C_6H_5-(TMS-HEMA)_n$ -Triazoliny

**Serie B:**  $NC-C-(CH_3)_2-(TMS-HEMA)_n$ -Triazoliny

erhalten wurde. Hier sind die Signale der Oligomerisationsgrade 2 bis 4 zu erkennen, welche

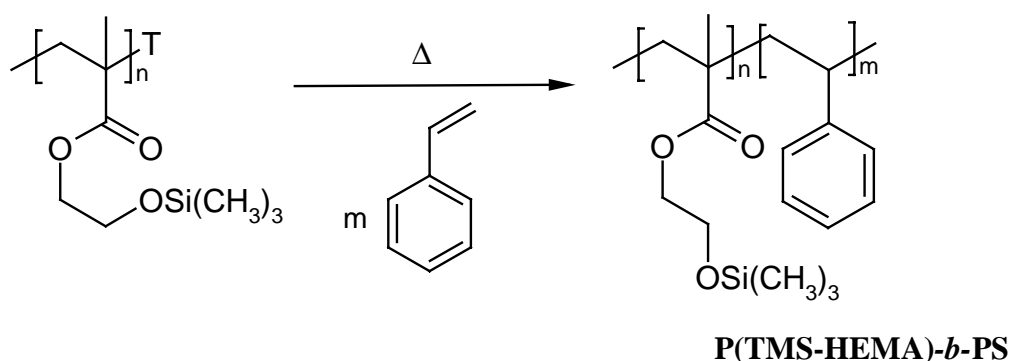
aus mehreren Serien bestehen. Die mit A und B bezeichneten Serien korrespondieren zu Molekülmassen, die Oligo-TMS-HEMA mit einer Triazolinylendgruppe und einer Phenyl- bzw. 2-Butyronitrilendgruppe entsprechen. Letztere stammt aus dem verwendeten Initiator, AIBN, während der Einbau von Phenylgruppen auf die initiierende Wirkung der aus dem Zerfall von Triazolinylradikalen entstandenen Phenylradikale zurückzuführen ist. Die detektierten Massen der Serien A und B zeigen keine Kationenanlagerung, sondern die Bildung von Radikalkationen. Diese Art der Ionisierung gründet auf der starken Absorption der Triazolinylendgruppen im Bereich der bei der UV-MALDI Messung verwendeten Laserwellenlänge von 337 nm ( $\lg \epsilon_{\text{Triazolinyl},337} = 3.7$ ). Ein Vergleich der simulierten Isotopenverteilungen für die Molekülkationen der Serien A und B mit den gemessenen Signalen zeigt, daß neben den vollständigen Molekülonen auch Spezies vorliegen, die ein Wasserstoffatom abstrahiert haben.

Die übrigen, in Abbildung 88 nicht näher bezeichneten Serien lassen sich zum einen auf andere Fragmentierungsprozesse<sup>194</sup> zurückführen. Auch in MALDI-ToF-Spektren von Polystyrol mit Triazolinylendgruppen wurden nicht näher zuzuordnende Signale beobachtet<sup>47</sup>, und bei Produkten aus Nitroxid kontrollierten Polymerisationen sind nur Fragmentionen, nicht aber die eigentlichen Nitroxid-terminierten Produkte zu verzeichnen<sup>195</sup>. Zum anderen werden in dem in Abbildung 88 dargestellten Massenspektrum Serien identifiziert, die sich auf die Abspaltung von Trimethylsilylgruppen aus den TMS-HEMA-Einheiten zurückführen lassen. Diese kann hydrolytisch bei der Probenpräparation mit Dithranol als Matrixsubstanz erfolgen, da es als phenolische Verbindung sauer reagiert.

Zur weiteren Überprüfung der Funktionalisierung der hier synthetisierten P(TMS-HEMA) mit Triazolinyll 3 dient ihre Eignung zur Initiierung eines zweiten Monomers. So soll die Verwendung dieser Substanzen als Makroinitiatoren im nächsten Abschnitt beschrieben werden.

## VI.5. Reinitiiierung von Poly[(2-(trimethylsiloxy)ethyl)methacrylat] mit Triazolinylendgruppe – Synthese von Blockcopolymeren mit Polystyrolsegment

Die unter Zusatz von Triazolinylnyl **3** dargestellten P(TMS-HEMA) wurden nun entsprechend Abbildung 89 zur Initiierung von Styrol in Substanz eingesetzt. Prinzipiell lässt sich die Reinitiiierung des P(TMS-HEMA) bei 70 °C durchführen, weil für seine Synthese auch in diesem Temperaturbereich gearbeitet wurde. Die mittels Triazolinylnyl **3** kontrollierte Polymerisation von Styrol erfolgt aufgrund der höheren Stabilität der reversibel gebildeten Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung am Kettenende in diesem Fall jedoch erst bei etwa 120 °C<sup>47</sup>, deshalb wurde auch hier bei dieser Temperatur polymerisiert.



**Abbildung 89:** Verwendung von P(TMS-HEMA) mit Triazolinylendgruppe als Makroinitiator zur Polymerisation von Styrol.

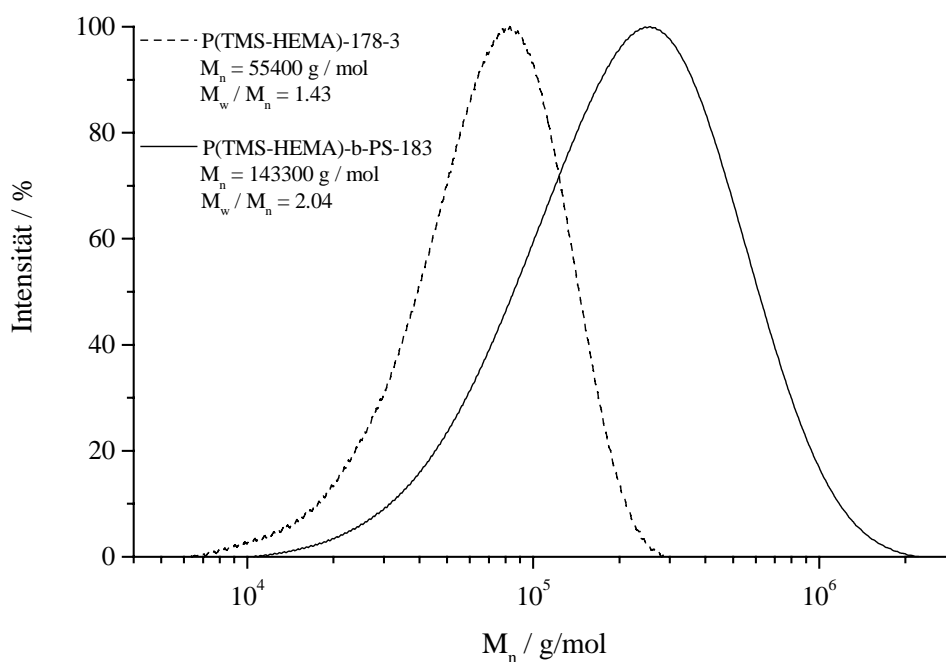
In Tabelle 23 sind die Molekulargewichte und Molekulargewichtsverteilungen sowohl der als Makroinitiatoren verwendeten P(TMS-HEMA) als auch der erhaltenen Blockcopolymeren mit Polystyrolsegment aufgeführt. In allen Fällen wird für das Blockcopolymer sowohl ein Molekulargewichtsanstieg im Vergleich zum ursprünglichem Homo-P(TMS-HEMA) als auch eine monomodale Verteilung des Molekulargewichtes beobachtet. Dies beweist Abbildung 90 am Beispiel der GPC-Messungen von P(TMS-HEMA)-*b*-PS-183 und dessen Initiatorblock P(TMS-HEMA)-178-3.

Der irreversible Kettenabbruch ist in der kontrollierten radikalischen Polymerisation nicht vollständig zu unterdrücken, so daß ein gewisser Anteil an „toten“ Ketten resultiert, der nicht zur Initiierung eines zweiten Monomers beiträgt. Folglich ist in der Verteilung des

Blockcopolymer P-183 auch ein Teil Homo-P(TMS-HEMA) enthalten, der jedoch aufgrund der monomodalen Verteilung ohne Schulter im Elugramm von P-183 gering ist (vgl. Abbildung 90).

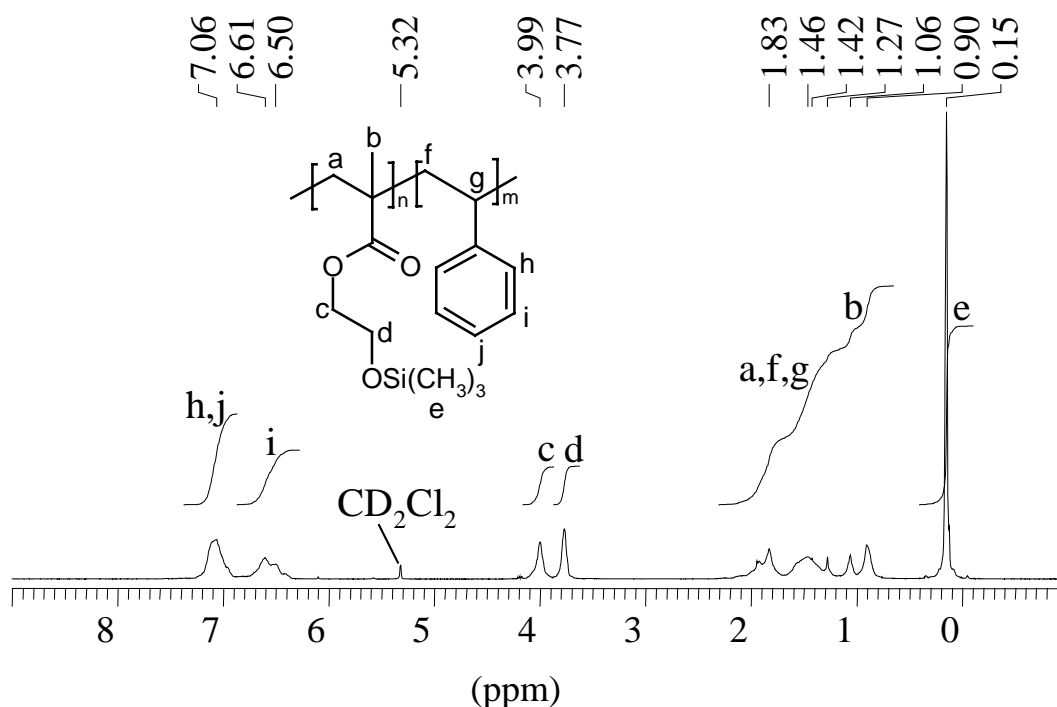
Ansatz	$M_n$ , P(TMS-HEMA) (g / mol)	$M_w / M_n$ P(TMS-HEMA)	$M_n$ , Blockcopolymer (g / mol)	$M_w / M_n$ Blockcopolymer	$t_{\text{Polym}}$ (h)
P-183	55400	1.43	143300	2.04	2
P-185	66000	1.42	113100	2.39	2
P-190/1	66000	1.42	91300	1.98	1

**Tabelle 23:** *P(TMS-HEMA)* und daraus resultierende *P(TMS-HEMA)-b-PS*.  $M_n$  und  $M_w / M_n$  bestimmt mittels GPC (Eluent DMF, Kalibrierung mit PS-Standards).



**Abbildung 90:** Molekulargewichtsverteilungen von *P(TMS-HEMA)-178-3* und daraus erhaltenem *P(TMS-HEMA)-b-PS-183* im Vergleich. Jeweils DMF-GPC mit Kalibrierung durch PS-Standards und RI-Detektion.

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von  $\text{P}(\text{TMS-HEMA})\text{-}b\text{-PS}$  ist in Abbildung 91 am einem Beispiel mit den Zuordnungen der Resonanzen zur Struktur gezeigt. Aus dem Verhältnis des Integrals über das Signal für die Methylengruppe in Nachbarschaft zur Trimethylsiloxygruppe bei  $\delta = 3.64 - 3.87$  ppm zum Integral der Resonanz für die in *meta*-Position zum Kettenrückgrat stehenden phenylischen Protonen bei  $\delta = 3.64 - 3.87$  ppm ergibt sich ein Blocklängenverhältnis von  $\text{P}(\text{TMS-HEMA}) / \text{PS}$  gleich  $1 / 1.4$ . Dies stimmt mit dem Blocklängenverhältnis überein, das aus dem Vergleich der mittels GPC bestimmten Molekulargewichte von Makroinitiator und Blockcopolymer berechnet wird.



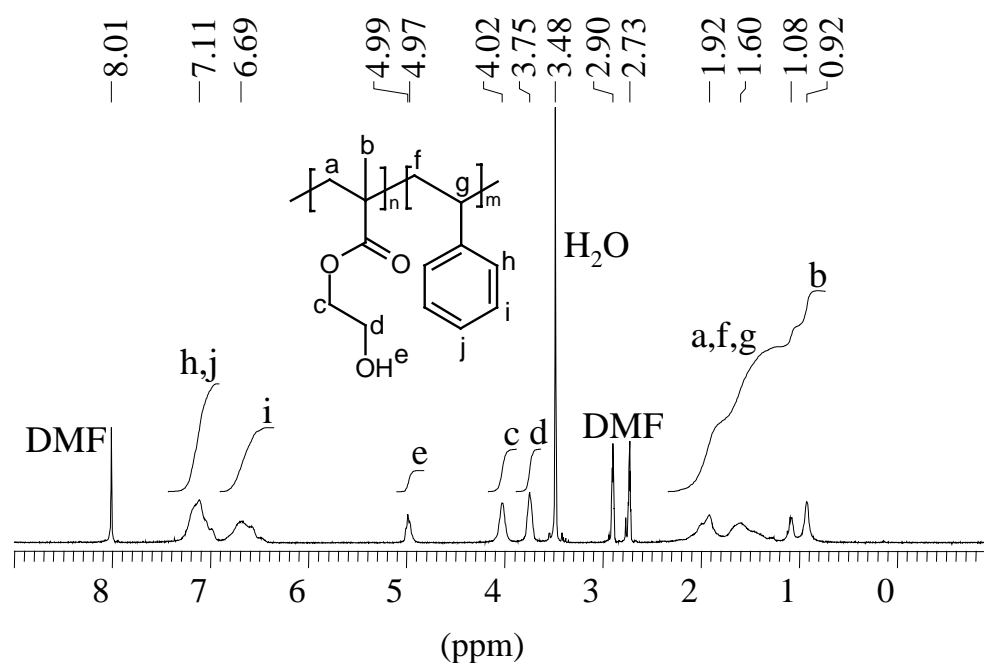
**Abbildung 91:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) von  $\text{P}(\text{TMS-HEMA})\text{-}b\text{-PS-185}$ .

In diesem Abschnitt hat sich die Eignung der mit Triazolinylnyl als Additiv dargestellten  $\text{P}(\text{TMS-HEMA})$  als Makroinitiatoren am Beispiel der Polymerisation von Styrol erwiesen. Das so hergestellte  $\text{P}(\text{TMS-HEMA})\text{-}b\text{-PS}$  wird in einem nachfolgend beschriebenen Hydrolyseschritt zu  $\text{P}(\text{HEMA})\text{-}b\text{-PS}$  umgesetzt.

## VI.6. Hydrolyse von Polystyrol-*b*-poly[(2-(trimethylsiloxy)ethyl)methacrylat]

Die Reaktionsbedingungen der Hydrolyse von Homo-P(TMS-HEMA) als Modellreaktion für die anschließende Hydrolyse eines korrespondierenden Blockcopolymers mit PDMS-Segment wurden bereits in Abschnitt V.8.4 beschrieben. Aus diesem Grund wird hier direkt die Hydrolyse des zuvor dargestellten P(TMS-HEMA)-*b*-PS-185 behandelt. Die Reaktion wurde in DMF bei Raumtemperatur in Gegenwart von wenig Salzsäure durchgeführt, und die Aufarbeitung fand gemäß Abschnitt VIII.13.11 statt.

Das in Abbildung 92 dargestellte <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des isolierten P(HEMA)-*b*-PS-186 zeigt kein Signal bei einer chemischen Verschiebung um  $\delta = 0$  ppm, was die quantitative Abspaltung der Trimethylsilylgruppen beweist. Anstelle dessen erscheint nun die Resonanz der



**Abbildung 92:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300 MHz, DMF) von P(HEMA)-*b*-PS.

entstandenen Hydroxylfunktion bei  $\delta = 4.99$  ppm. Ebenso wie beim nicht hydrolysierten Edukt wurde hier anhand des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums das Blocklängenverhältnis von P(HEMA) zu PS berechnet. Der so erhaltene Wert von 1 : 1.5 stimmt gut mit dem für die Vorstufe bestimmten Verhältnis von P(TMS-HEMA) : PS gleich 1 : 1.4 überein. Eine GPC-Messung in DMF als Eluent zeigt eine monomodale Verteilung mit einer Polydispersität von 2.37. Das

anhand einer PS-Kalibrierung erhaltene Molekulargewicht beträgt  $M_n = 117100$  g/mol. Dieser Wert ist höher als das in gleicher Weise bestimmte Molekulargewicht vor Abspaltung der Trimethylsilylgruppen ( $M_n = 113100$  g/mol), obwohl eigentlich eine Abnahme auf 89000 g/mol zu erwarten ist. Wie auch schon zuvor in Abschnitt V.8.4 angesprochen, gewinnen bei Polymeren mit freien Hydroxylfunktionen Aggregationsphänomene an Bedeutung. Deshalb ist hier die Molekulargewichtsbestimmung mittels GPC unsicher.

Mit dem gerade geschilderten Hydrolyseschritt ist ein neuer Syntheseweg zu P(HEMA)-*b*-PS abgeschlossen. Eine Bewertung der Ergebnisse findet im anschließenden Abschnitt statt.

## VI.7. Zusammenfassung des Kapitels

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, daß sich Triazolinyll 3 als Additiv zur kontrollierten radikalischen Polymerisation von (2-(Trimethylsiloxy)ethyl)methacrylat (TMS-HEMA) in Lösung eignet. Der Umsatz des Monomers mit der Zeit folgt bis zu hohen Umsätzen (>80 %) einer Kinetik erster Ordnung, und das Molekulargewicht nimmt mit dem Umsatz zu, wobei der Anstieg nicht streng linear verläuft. Die resultierenden Poly[(2-(trimethylsiloxy)ethyl)methacrylate] (P(TMS-HEMA)) weisen typische Verteilungen von  $M_w / M_n = 1.2 - 1.5$  auf. Die Funktionalisierung dieser Polymere mit der reversibel gebundenen Triazolinyllgruppe konnte analytisch durch MALDI-ToF-Massenspektrometrie und GPC (UV-Detektion) bestätigt werden. Einen weiteren Beweis für den Einbau der Triazolinyllgruppen liefert die Anwendbarkeit der P(TMS-HEMA) zur Polymerisation von Styrol unter Bildung von Blockcopolymeren, Polystyrol-*b*-poly[(2-(trimethylsiloxy)ethyl)methacrylat] (P(TMS-HEMA)-*b*-PS). Daraus wurde durch die einfache, hydrolytische Abspaltung der Trimethylsilylgruppen Poly[(2-hydroxyethyl)methacrylat]-*b*-polystyrol (P(HEMA)-*b*-PS) erhalten.

Somit wurde hier ein neuer Weg zum Aufbau von P(TMS-HEMA)-*b*-PS gefunden, welches zuvor nur durch die anionische Polymerisation zugänglich war. Die mit Hilfe der anionischen Polymerisation dargestellten Blockcopolymere sind bezüglich ihrer Molekulargewichtsverteilung ( $M_w / M_n = 1.1$ )<sup>142</sup> besser definiert als die hier dargestellten P(TMS-HEMA)-*b*-PS ( $M_w / M_n = 2.0$ ). Nachteile der anionischen Polymerisation sind jedoch die vergleichsweise hohen Anforderungen an die Reinheit der beteiligten Substanzen und gerade im Fall der Methacrylate die Einhaltung tiefer Reaktionstemperaturen zur Vermeidung von

Nebenreaktionen während der Polymerisation. Gleiches gilt für die Reinheitsanforderungen bei der Gruppen-Transfer-Polymerisation von TMS-HEMA<sup>164</sup>. Außerdem ist diese Methode im wesentlichen auf (meth-)acrylische Monomere beschränkt, so daß die Palette der durch sie zugänglichen Blockcopolymere das hier unter Einsatz von Triazolinyll **3** synthetisierte P(TMS-HEMA)-*b*-PS z. B. nicht mit einschließt. Die ATRP als alternative Methode zur Synthese der gleichen Substanz ist zwar nicht beschrieben, wohl aber möglich, da auf diese Weise sowohl Styrol<sup>134</sup> als auch TMS-HEMA (vgl. Kapitel V) polymerisiert werden können. Allen gerade diskutierten Synthesewegen ist die Schutzgruppentechnik gemeinsam, die erst nach der Abspaltung der Trimethylsilylgruppen zum anwendungsrelevanten Poly[(2-hydroxyethyl)methacrylat]-Segment führt. Im Gegensatz dazu ist nach Matyjaszewskis Ergebnissen zur ATR-Homopolymerisation von (2-Hydroxyethyl)methacrylat (HEMA) selbst<sup>146</sup> auch die direkte Synthese von P(HEMA)-*b*-PS mittels ATRP denkbar. Aufgrund der schwierigen Entfernbarkeit der Übergangsmetallkatalysatoren ist der praktische Nutzen der ATRP für Produkte auf Basis von HEMA jedoch eingeschränkt, kommen diese doch aufgrund ihrer hohen Biokompatibilität hauptsächlich für medizinische Anwendungen in Frage: Speziell über die antithrombotische Wirkung des amphiphilen Blockcopolymers Poly[(2-hydroxyethyl)methacrylat]-*b*-polystyrol (P(HEMA)-*b*-PS) ist in der Literatur berichtet worden<sup>196</sup>. Weiteres Anwendungspotential besteht in der Nutzung von Mikrogelen als Wirkstoffträger, welche durch Vernetzung der P(HEMA)-Blöcke mizellarer Lösungen des P(HEMA)-*b*-PS erhalten werden können<sup>163</sup>.

In den hier ausgeführten Experimenten zur kontrollierten radikalischen Polymerisation von TMS-HEMA wurden eine lange Inhibierungsphase und eine niedrige Polymerisationsrate beobachtet. Die Inhibierung könnte verkürzt werden, indem die Reaktion zu Beginn länger als zehn Minuten bei 100 °C geführt wird, damit der anfängliche Überschuß an Triazolinyll **3** schneller abgebaut wird. Die Polymerisationsgeschwindigkeit sollte sich durch Arbeiten in höher konzentrierter Lösung des Monomers oder durch Arbeiten in Substanz erhöhen lassen. Des weiteren ist die Verwendung der P(TMS-HEMA) mit Triazolinyllfunktion zur Initiierung anderer Monomere als Styrol ein interessantes Ziel, um weitere Blockcopolymere zu erhalten.

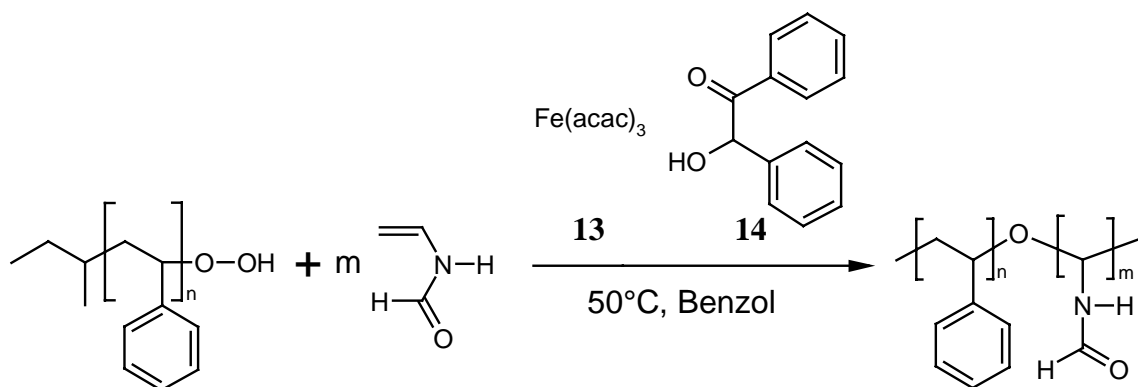
Zusammenfassend stellt die TMS-HEMA-Polymerisation mit Triazolinyll **3** als kontrollierendes Agens eine neue Route zu P(HEMA) und dessen Blockcopolymeren dar. Sie besitzt den Vorteil der einfachen Durchführbarkeit einer radikalischen Polymerisation und

benötigt im Gegensatz zur ATRP keine Schwermetallkatalysatoren, was unter dem Aspekt der hauptsächlich medizinischen Anwendungen solcher Substanzen von Interesse ist.

## VII. Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die Synthese und die Charakterisierung verschiedener Blockcopolymerer beschrieben, wobei die Einbeziehung radikalischer Polymerisationsmechanismen den konzeptionellen Kern ausmachte. Mit einer auf die jeweilige Kombination von Monomeren zugeschnittenen Syntheseroute gelang die Verknüpfung von Segmenten, die mittels der herkömmlich zur Synthese von Blockcopolymeren genutzten ionischen Mechanismen nur mit hohem Aufwand oder gar nicht zu verbinden sind. Neben dem Aufbau der Blockcopolymerer bildete die chemische Variation eines ihrer Segmente unter Erhalt amphiphiler Strukturen einen weiteren wichtigen Aspekt, da sie erhebliches Potential für die Anwendung als Stabilisatoren in der Emulsions- oder Dispersionspolymerisation besitzen.

Die hier im ersten synthetischen Abschnitt bearbeitete Problemstellung war die Synthese eines amphiphilen Blockcopolymerers mit Poly(N-vinylformamid)-Segment. N-Vinylformamid (VFA) bietet den einfachsten Zugang zu Poly(vinylamin) (P(VAm)), welches u. a. als wichtiger Hilfsstoff bei der Papierherstellung dient und dessen Produkte als Substituenten für Substanzen auf Basis von Acrylsäure dienen können. Während statistische Copolymerer von VFA in Kombination mit hydrophoben Monomeren beschrieben wurden, sind dessen amphiphile Blockcopolymerer unbekannt. Dies bewog zur erstmaligen Darstellung von Polystyrol-*b*-Poly(N-vinylformamid) (PS-*b*-P(VFA)) mit PS als hydrophobem und P(VFA) als hydrophilem Block. Die Schwierigkeit, daß sich VFA nur durch freie radikalische Polymerisation zu hohen Molekulargewichten umsetzen läßt, führte zu einem Syntheseverfahren, bei dem eine Transformation des Mechanismus verwendet wurde: Im ersten Schritt wurden durch anionische Polymerisation und geeignete Abbruchreaktionen Polystyrolmakroinitiatoren mit Azo- bzw. Hydroperoxidfunktion erzeugt. Ihr Einsatz in der freien radikalischen Polymerisation von VFA im zweiten Schritt führte zur angestrebten Kombination der Blöcke, wie in Abbildung 93 am Beispiel der Redoxinitiierung mit Polystyrolhydroperoxid (PSOOH) gezeigt.



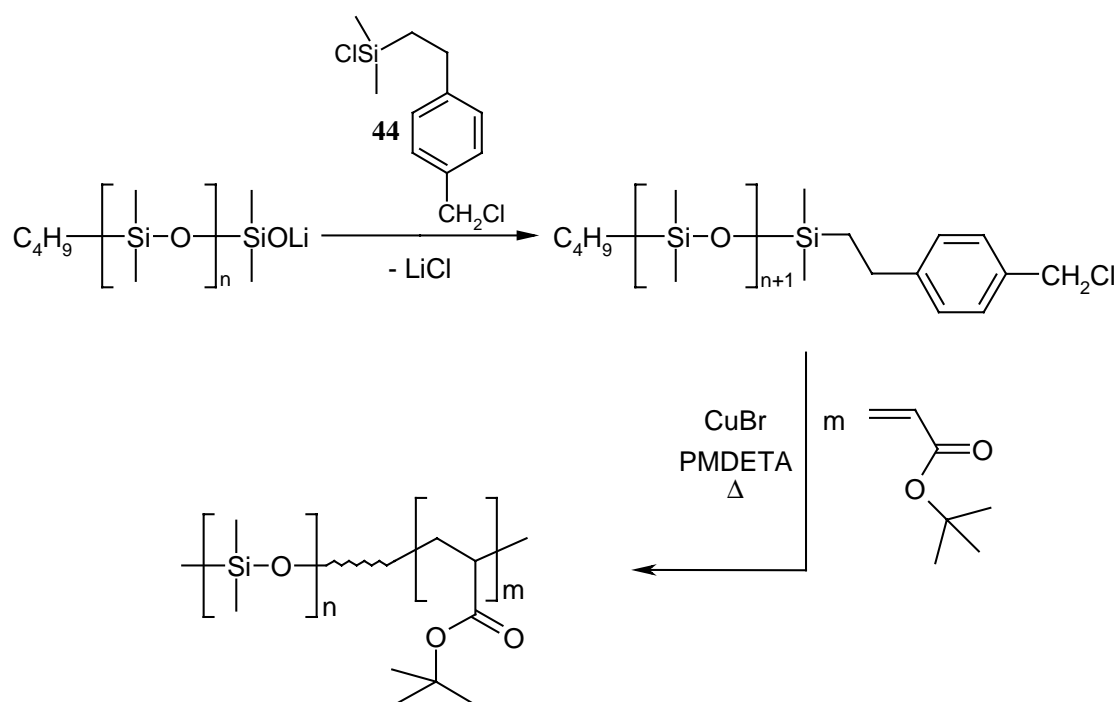
**Abbildung 93:** Redoxpolymerisation von *N*-Vinylformamid (VFA) mit Polystyrylhydroperoxid (PSOOH) als Initiator.

Die bei der freien radikalischen Polymerisation auftretenden Übertragungsreaktionen und Initiatoreffizienzen  $< 1$  verursachten auch die Bildung der entsprechenden Homopolymere. Der Vergleich mit der Polymerisation von Methylmethacrylat (MMA) läßt schließen, daß gerade VFA eine sehr ausgeprägte Neigung zu Übertragungsreaktionen besitzt. Durch ein extraktives Aufarbeitungsverfahren gelang die Abtrennung der Homopolymere vom PS-*b*-P(VFA) und dessen Charakterisierung.

Im darauf folgenden Abschnitt stand die Synthese von Blockcopolymeren mit einem Segment von Poly(dimethylsiloxan) (PDMS) und einem polaren Segment im Mittelpunkt. PDMS zeichnet sich zum einen durch seine große Hydrophobie aus. Zum anderen ist es mit Ausnahme einiger fluorierter Substanzen das einzige in überkritischem Kohlendioxid lösliche Polymer. So stellen die angestrebten Strukturen sowohl potentielle Emulgatoren in wäßrigem Medium als auch Dispergatoren in überkritischem Kohlendioxid dar.

In Modellversuchen wurde zunächst die Atom-Transfer-Radikal-Polymerisation (ATRP) von (2-(Trimethylsiloxy)ethyl)methacrylat (TMS-HEMA) und *t*-Butylacrylat (*t*-BuA) als Bausteine für den polaren Block etabliert. Der Aufbau entsprechender Blockcopolymeren mit PDMS-Segment erfolgte in zwei Schritten (vgl. Beispiel in Abbildung 94): Zuerst wurde PDMS durch anionische Polymerisation von Hexamethylcyclotrisiloxan ( $D_3$ ) und Abbruch mit 1-(Dimethylchlorsilyl)-2-(chlormethylphenyl)ethan (**44**) dargestellt. Die auf diese Weise eingeführte Benzylchlorid-Endgruppe diente als Initiatorfunktion für die ATRP der genannten (meth-)acrylischen Monomere.

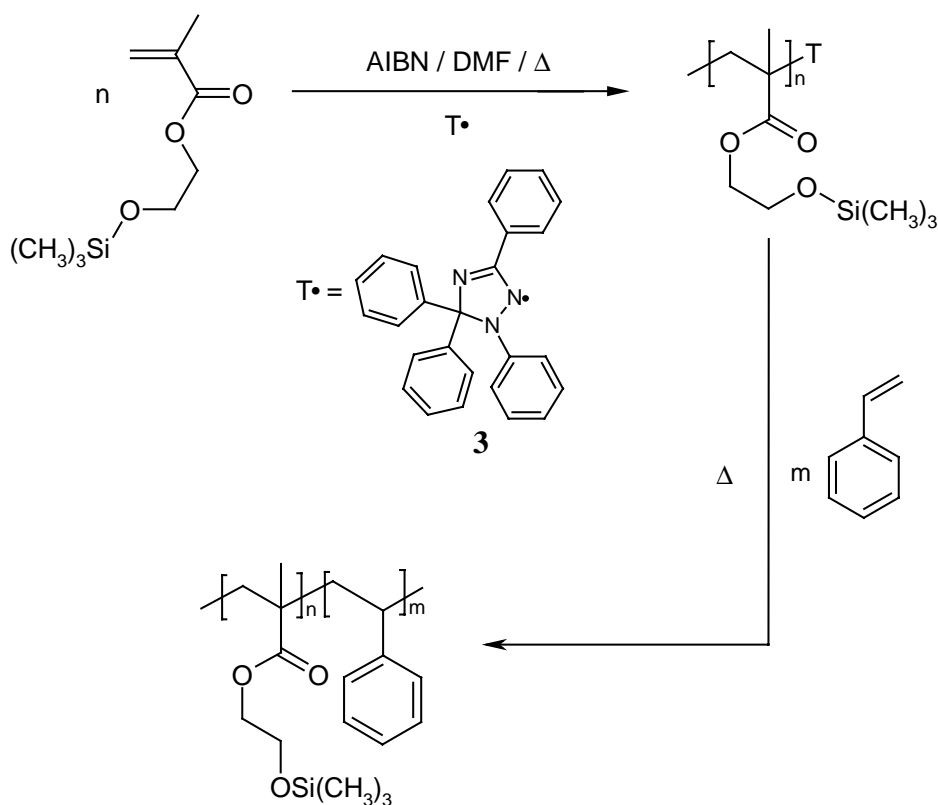
Die Synthese der so erhaltenen Blockcopolymeren, PDMS-*b*-P(*t*-BuA) und PDMS-*b*-P(TMS-HEMA), ist prinzipiell auch über zwei anionische Polymerisationsschritte denkbar, ist bisher jedoch nicht beschrieben worden. Die hier angewendete Makroinitiatorroute mit einem ATRP-Schritt für die (meth-)acrylischen Monomere erweist sich hingegen als erfolgreich.



**Abbildung 94:** Synthese von PDMS-*b*-P(*t*-BuA) durch Transformation des Mechanismus von anionischer Polymerisation zu ATRP.

PMDETA = Pentamethyldiethylentriamin

Die Partikel-stabilisierende Wirkung von PDMS-*b*-P(*t*-BuA) in der Dispersionspolymerisation von N-Vinylpyrrolidon (VP) in überkritischem Kohlendioxid bewies die postulierten amphiphilen Eigenschaften der hier dargestellten Blockcopolymeren in diesem Medium. Die passende Auswahl der (meth-)acrylischen Komponenten ermöglichte des Weiteren deren polymeranaloge Umwandlung unter Erhalt von Strukturen, die auch in Wasser ausgeprägte Amphiphilie zeigen. Diese Umwandlungen gelangen durch die pyrolytische Abspaltung der *t*-Butylgruppen aus PDMS-*b*-P(*t*-BuA) und die hydrolytische Entfernung der Trimethylsilylgruppen aus PDMS-*b*-P(TMS-HEMA) unter Erhalt von PDMS-Poly(acrylsäure) (PDMS-*b*-PAS) bzw. PDMS-*b*-Poly[(2-Hydroxyethyl)methacrylat] (PDMS-*b*-P(HEMA)).



**Abbildung 95:** Darstellung von  $P(\text{TMS-HEMA})\text{-}b\text{-PS}$  durch Triazolinyll **3** kontrollierte radikalische Polymerisation.

Im letzten Abschnitt der Arbeit gelang die völlige Substitution der bekannten, anionischen Syntheseroute zu Poly[(2-(trimethylsilyloxy)ethyl)methacrylat]- $b$ -Polystyrol ( $P(\text{TMS-HEMA})\text{-}b\text{-PS}$ ) gemäß Abbildung 95 durch ein Verfahren zur kontrollierten radikalischen Polymerisation. Beim hier vorgestellten, alternativen Syntheseweg wurden zunächst Triazolinyllradikale **3** als Agentien zur Kontrolle der mit 2,2'-Azobis(isobutyronitril) (AIBN) initiierten Polymerisation von TMS-HEMA überprüft. Dazu dienten kinetische Kriterien, wie der Monomerverbrauch nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung und das Ansteigen der Molekulargewichte mit dem Umsatz, welche eine kontrollierte von einer herkömmlichen radikalischen Polymerisation unterscheiden. Neben der Erfüllung dieser Kriterien zeigten die resultierenden  $P(\text{TMS-HEMA})$  engere Molekulargewichtsverteilungen als die in „unkontrollierten“ Referenzversuchen erhaltenen Produkte. Die dem postulierten Mechanismus der Triazolinyll-unterstützten Polymerisation zugrunde liegende, reversible Terminierung der Makromoleküle ist essentiell für die anschließende Polymerisation eines zweiten

Monomers. Diese Funktionalisierung konnte mittels MALDI-ToF-Massenspektrometrie und GPC-Messungen (UV-Detektion der Triazolinylendgruppen) bewiesen werden. Die anschließende Umsetzung von Styrol führte zur Bildung der Zielsubstanz, P(TMS-HEMA)-*b*-PS. Durch anschließende Hydrolyse wurde weiter zu Poly(dimethylsiloxan)-*b*-Poly[(2-hydroxyethyl)methacrylat] (PDMS-*b*-P(HEMA)) umgesetzt, über dessen außergewöhnlich gute anti-thrombotische Eigenschaften berichtet wurde.

Die engen Molekulargewichtsverteilungen analoger, anionisch dargestellter Polymerisate wurden mit der hier angewendeten Methode zwar nicht erreicht, die erzielten Ergebnisse bestätigen jedoch eindrucksvoll die Leistungsfähigkeit von Triazolinylnyl als kontrollierendes Agens in der radikalischen Polymerisation.

Die in der vorliegenden Arbeit gezeigten Wege zum Aufbau von Blockcopolymeren geben Beispiele für die auf diesem Gebiet bestehenden Möglichkeiten unterschiedlicher Methoden zur radikalischen Polymerisation. Das hohe Potential der kontrollierten radikalischen gegenüber der freien radikalischen Polymerisation wird bei einer direkten Gegenüberstellung der hier durchgeführten Experimente deutlich: So führt der Einsatz von Polystyrolmakroinitiatoren für die im Fall von N-Vinylformamid als Monomer einzig gangbare, freie radikalische Polymerisation nur zu mäßigen Erträgen an Blockcopolymeren. Irreversible Abbruchreaktionen sind als Hauptursache dafür anzusehen. Im Unterschied dazu bestätigt sich deren wesentlich geringere Rolle bei den ferner untersuchten Methoden zur kontrollierten radikalischen Polymerisation (ATRP, Triazolinylnyl als Gegenradikal) an bis zu quantitativen Blockcopolymerausbeuten, bezogen auf den eingesetzten Makroinitiator. So erweist sich die kontrollierte radikalische Polymerisation hier an den Beispielen von *t*-BuA und TMS-HEMA als wertvolles Instrument zur Erweiterung der Möglichkeiten in der Synthese von Blockcopolymeren, die auf ionischem Wege bei Beteiligung solcher Vinylmonomere mit polaren funktionellen Gruppen problematisch ist.

## VIII. Experimenteller Teil

### VIII.1. Allgemeine experimentelle Bedingungen

Schutzgas:

Für Arbeiten unter Inertbedingungen wurde Argon verwendet, welches durch Überleiten über Trockentürme und einen BTS-Katalysator von Feuchtigkeit und Sauerstoffspuren gereinigt wurde.

Lösungsmittel:

Die verwendeten Lösungsmittel wurden destillativ und falls erforderlich nach Standardvorschrift gereinigt.

Reagenzien und Monomere:

Ausgangsverbindungen wurden, wenn nicht anders beschrieben, in den jeweils kommerziell erhältlichen Qualitäten verwendet. Die Reinigung der Monomere ist an den entsprechenden Stellen beschrieben.

Schmelz- und Siedepunkte:

Die angegebenen Schmelzpunkte sind nicht korrigiert und wurden in offenen Kapillaren gemessen. Die Siedepunkte sind ebenfalls nicht korrigiert, sie wurden bei der Destillation der jeweiligen Substanz bestimmt.

### VIII.2. Instrumentelle Analytik

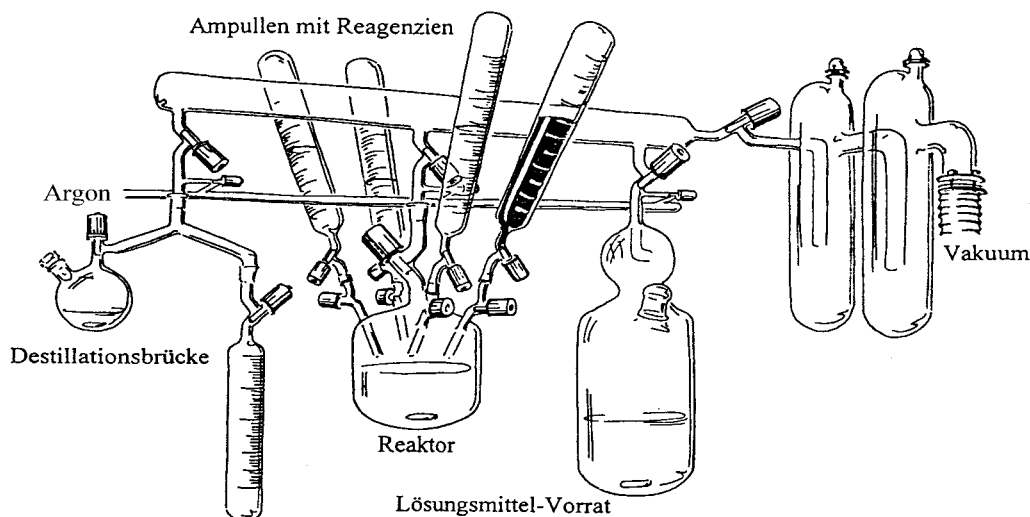
$^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren: Bruker AMX 300 (300 MHz und 75 MHz)

Massenspektren: VG Trio 2000 EI (Elektronenstoßionisation)  
Bruker Reflex I (MALDI-ToF)  
Bruker Reflex II (MALDI-ToF)  
ZAB2-SE-FPD (Felddesorption)

UV-Spektren:	Perkin Elmer Lamda 9
IR-Spektren:	Nicolet FT-IR 320 (KBr-Preßlinge)
Schmelzpunktbestimmung:	Büchi Schmelzpunktapparatur
Thermogravimetrie (TGA):	Mettler TG 50
DSC:	Mettler DSC 30 (10 K / min)
Gelpermeationschromatographie:	a) in Tetrahydrofuran Fluß: 1 ml / min, 25 °C SDV-Gel-Säulen, Porenweite 500, 10 <sup>4</sup> , 10 <sup>6</sup> Å b) in Toluol Fluß: 1 ml / min, 25 °C SDV-Gel-Säulen, Porenweite 500, 10 <sup>4</sup> , 10 <sup>6</sup> Å c) in Dimethylformamid Fluß: 1 ml / min, 60 °C SDV-Gel-Säulen, Porenweite 10 <sup>3</sup> , 10 <sup>4</sup> , 10 <sup>6</sup> Å d) in Wasser mit NaN <sub>3</sub> (w = 0.0005) Fluß: 0.8 ml / min, 25 °C Säulen: TSK 3000PWXL, 5000PWXL, 6000PWXL (Toso-Haas)
SEM:	LEO EM912

### VIII.3. Anionische Polymerisation

Zur Reinigung, Aufbewahrung und Verwendung der Chemikalien für die anionische Polymerisation kamen Borosilikatglasgeräte mit Teflonventilen (ROTAFLO<sup>®</sup>) zur Anwendung (vgl. Abbildung 96). Diese wurden unter Vakuum (Diffusionspumpenstand mit Dreh-



**Abbildung 96:** Aufbau einer Vakuumapparatur zur anionischen Polymerisation.

schieberpumpe zur Erzeugung des Vorvakuums, Alcatel) ausgeheizt. Flüssigkeiten wurden nach der Reinigung und Entgasen mittels der „Gefrier-Auftau“-Technik kryodestilliert. Feststoffe wurden im Argongegenstrom eingefüllt und nach Evakuieren des Gefäßes für deren weitere Verwendung Lösungen hergestellt. Reaktionsmischungen wurden entweder in einer Inertgaskammer oder über geeignete Glasverbindungsstücke mit ROTAFLO<sup>®</sup>-Ventil unter Vakuum hergestellt.

#### VIII.3.1. Reinigung der Monomere

##### Styrol:

Styrol wird durch Destillation über Fluorenyllithium gereinigt. Hierzu werden 1 g Fluoren unter Argon im Kochkolben einer Destillationsbrücke vorgelegt, 30 ml Cyclohexan einkondensiert und die Lösung mit 3 ml *n*-Butyllithium ( $c = 1,4 \text{ mol/l}$  in Hexan) versetzt. Die Bildung des Fluorenyllithiums wird durch eine intensive Gelbfärbung der Lösung angezeigt und ist nach drei Stunden Rühren bei Raumtemperatur vollständig. Nun werden das

Lösungsmittel im Vakuum vollständig abgezogen und im Argongegenstrom etwa 100 ml Styrol zugegeben. Die Mischung färbt sich nun dreckig orange und wird 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird dreimal entgast und anschließend das Styrol in eine Ampulle überdestilliert.

Hexamethylcyclotrisiloxan ( $D_3$ ):

$D_3$  wird zunächst sublimiert. Dazu wird es in einem Sublimator unter Argon mit einer Spatelspitze Calciumhydrid bei ca. 50 °C aufgeschmolzen. Die sich abscheidenden Kristalle werden abgekratzt und können in einer Flasche unter Argon mit etwas Calciumhydrid darin aufbewahrt werden.

Unmittelbar vor Gebrauch wird  $D_3$  frisch destilliert. In den Kochkolben einer Destillationsbrücke werden im Argongegenstrom Calciumhydrid und zuvor sublimiertes  $D_3$  eingefüllt. Anschließend wird evakuiert und auf ca. 80 °C erhitzt, so daß das  $D_3$  aufschmilzt und in eine Ampulle kryodestilliert werden kann. Dabei sollte die Brücke öfters mit dem Heißluftfön erhitzt werden, damit  $D_3$  nicht an der Wandung kondensiert. Das frisch gereinigte  $D_3$  wird nun mit Cyclohexan zu einer Lösung ( $w = 0,5$ ) verdünnt.

VIII.3.2. *Darstellung von Polystyrylanion*

*n*-Butyllithiumlösung in *n*-Hexan ( $c = 1,4 \text{ mol/l}$ ) wird, je nach gewünschtem Molekulargewicht des Polystyrols, mit der vielfachen Stoffmenge Styrol umgesetzt. Dazu wird in einer Ampulle eine Lösung des frisch gereinigten Monomers in Cyclohexan hergestellt ( $c = 8 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ ) und in der Inertgaskammer mit der *n*-Butyllithiumlösung versetzt. Nach dem Verschließen der Ampulle wird die Reaktionsmischung sofort etwa eine Minute lang geschüttelt, wobei sie sich orangerot verfärbt (Bildung des Styrylanions). Anschließend wird 12 h auf dem Schütteltisch geschüttelt. Das fertige Polystyrylanion kann nun weiter umgesetzt werden.

VIII.3.3. *Modifizierung des lebenden Kettenendes ausgehend von Polystyrylanion mit 1,1-Diphenylethen (15)*

**15** wird an der Hochvakuumlinie mit etwas Butyllithiumlösung ( $c = 1,4 \text{ mol/l}$  in *n*-Hexan) versetzt. Das *n*-Hexan wird abgezogen, anschließend das 1,1-Diphenylethen (**15**)

kryodestilliert und dann davon in einer Ampulle eine etwa 1 molare Lösung in Cyclohexan hergestellt. In der Inertgaskammer wird von dieser Lösung eine Menge entsprechend 2.5 Stoffmengenäquivalenten **15** bezüglich der lebenden Polystyrylanionen zu diesen gegeben. Die Rotfärbung der Reaktionsmischung wird daraufhin etwas tiefer. Nach 1 d bei Raumtemperatur auf dem Schütteltisch ist die Reaktion vollständig, und das modifizierte Polystyrylanion kann mit einem Abbruchreagenz versehen werden.

#### VIII.3.4. *Poly(dimethylsiloxan)olat*

Zunächst wird der Initiator hergestellt, wobei anfangs nur 10 % der gesamten Einsatzmenge an  $D_3$  (d. h. 1 g bei 10 g Endmenge) verwendet werden. Zur Lösung des gereinigten  $D_3$  in Cyclohexan ( $w = 0,5$ ) wird nach gewünschtem Molekulargewicht des Endproduktes der stöchiometrische Bruchteil der Endmenge  $D_3$  an *n*-Butyllithiumlösung ( $c = 1,4 \text{ mol / l}$ ) gegeben. Die Ampulle mit der Reaktionsmischung wird auf dem Schütteltisch durchmischt. Nach 12 h bei Raumtemperatur ist das Präpolymere fertig.

Anschließend werden die restlichen 90 %  $D_3$ -Lösung zur Initiatorlösung gegeben und mit 150 Vol% THF als Promoter versetzt. Die Mischung wird weitere 4 h auf dem Schütteltisch durchmischt. Das Poly(dimethylsiloxan)olat ist nun fertig und kann mit einem Abbruchreagenz versetzt werden.

### VIII.4. Endfunktionalisierung von Polymeranionen

#### VIII.4.1. *Darstellung von Polystyrolhydroperoxid (PSOOH) durch Abbruch von Polystyrylanion mit elementarem Sauerstoff*<sup>85</sup>

##### *In Lösung (PSOOH-031):*

Die Apparatur hierzu besteht aus einem 500 ml Dreihalskolben an der Vakuumlinie, versehen mit einem Gasein- und auslaßstück (Anfertigung) und einer Ampulle. Die Ampulle enthält Polystyrylanion (etwa 1 mmol), dessen Kettenende mit 1,1-Diphenylethylen **15** modifiziert ist und dem eine Lösung von 0.5 ml N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin (TMEDA) in 2 ml THF zugesetzt wurde. Der Gaseinlaß ist mit einer Sauerstoffflasche ( $O_2$  2.5) verbunden, der Gasauslaß mit einem Überdruckventil. Der Sauerstoff wird zur Reinigung über Kaliumhydroxid geleitet.

Im Dreihalskolben werden 100 ml THF eindestilliert, auf  $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt und 15 min Sauerstoff durchgeleitet. Anschließend wird die Ampulle geöffnet, so daß die Lösung mit dem roten Polystyrylanion langsam in den Kolben fließt. Dabei findet augenblickliche Entfärbung statt. Die Mischung wird auf etwa 50 ml eingengt, das Polymer in Methanol ausgefällt, abgesaugt und getrocknet.

*In fester Phase(PSOOH-051):*

Eine fertige Ampulle mit Polystyrylanion wird an der Vakuumlinie gefriergetrocknet. Danach wird der orangefarbene Polymerschaum kurz Dämpfen von THF ausgesetzt. Weiterhin wird Sauerstoff eingeleitet, wobei ein Farbumschlag von orange nach weiß stattfindet. Nun wird etwas Methanol zum Polymer kondensiert und dann in feuchtem THF aufgenommen. Das Polymer wird in Methanol gefällt, abgesaugt und getrocknet.

Der Peroxidgehalt der hier synthetisierten Initiatoren erfolgt durch iodometrische Bestimmung<sup>86</sup>. Dabei werden alle Lösungen 15 min mit Argon gespült und die Titrations unter Argon ausgeführt. Zunächst stellt man frische, wäßrige Lösungen von Natriumthiosulfat ( $c = 1\text{ mol/l}$ ) und Kaliumiodid ( $c = 3.6\text{ mol/l}$ ) ein. Pro Bestimmung werden je 0.5 g des Analyten und Dicyclohexyl-18-Krone-6 in 15 ml Toluol und 5 ml Eisessig gelöst. Diese Lösung wird 3.3 ml der Kaliumjodidlösung versetzt und 30 min im Dunkeln gerührt. Anschließend gibt man 15 ml Wasser hinzu und titriert die gelbe Lösung mit der Natriumthiosulfatlösung bis zur Entfärbung. Vor der Durchführung der Titration empfehlen sich Blind- und Referenzversuche, z. B. mit Benzoylperoxid, da der Endpunkt sehr schwer zu erkennen ist. Die Ergebnisse sind in Abschnitt IV.7.2, Tabelle 5 zusammengestellt. Die weitere Charakterisierung eines Polystyrols ist am Beispiel von PS-042 in Abschnitt VIII.7.1 beschrieben.

VIII.4.2. *Darstellung von Polystyrolazoinitiatoren (PS-Azo) durch Abbruch von Polystyrylanion mit 2,2-Azobisisobutyronitril<sup>87,88</sup>*

In einer Ampulle stellt man aus AIBN, welches frisch aus Diethylether umkristallisiert wurde, eine Lösung in Cyclohexan ( $c = 10^{-2}\text{ mol/l}$ ) her. Davon wird eine Menge entsprechend mindestens einem Äquivalent der lebenden Kettenenden zur Lösung des Polystyrylanions gegeben. Die Zugabe kann auch invers erfolgen. Die vorher orangerote Lösung ist nun

fahlgelb. Weiterhin wird auf ein Drittel des Ausgangsvolumens eingengt, in Methanol ausgefällt, abgesaugt und getrocknet.

**Elementaranalyse:**

gef. Stickstoffgehalt in %: 0,93

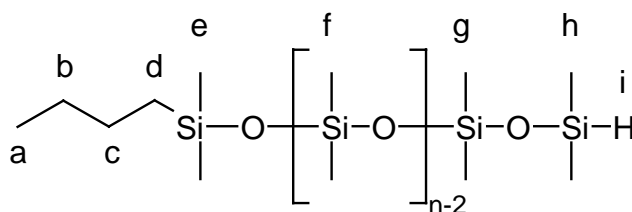
calc. Stickstoffgehalt in %: 1,23 (Substitution der Nitrilgruppe)

1,73 (Addition an die Nitrilgruppe)

**MALDI-ToF-MS** (Dithranol, THF, Ag<sup>+</sup>): vgl. Diskussion in Abschnitt IV.7.3

Die weitere Charakterisierung eines Polystyrols ist am Beispiel von PS-042 in Abschnitt VIII.7.1 beschrieben.

VIII.4.3. *α-Butyl-ω-(dimethyl)silylpoly(dimethylsiloxan) (PDMS-H)-145*



Eine Lösung des entsprechenden Poly(dimethylsiloxan)olats wird bei Raumtemperatur zu zwei Äquivalenten frisch destilliertem Dimethylchlorsilan gegeben. Anschließend wird noch 2 h gerührt. Lösungsmittel und überschüssiges Abbruchreagenz werden im Vakuum abgezogen, wobei ein weißer Niederschlag entsteht. Das Rohprodukt wird über eine Umkehrfritte D4 filtriert und über Nacht bei 40 °C und 10<sup>-2</sup> mbar getrocknet. Es wird ein klares, farbloses Öl erhalten. Die Funktionalisierung des Kettenendes und die Ausbeute sind nahezu quantitativ.

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum** (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

δ<sub>H</sub> [ppm]: 4.74-4.68 (m, 1H, H<sub>i</sub>), 1.35-1.27 (4H, H<sub>b</sub>, H<sub>c</sub>), 0.92-0.87 (bt, 3H, H<sub>a</sub>), 0.59-0.53 (m, 2H, H<sub>d</sub>), 0.11 (s, 496H, H<sub>e</sub>, H<sub>f</sub>, H<sub>g</sub>; s, 6H, H<sub>h</sub>)

**$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum** (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

$\delta_{\text{C}}$  [ppm]: 26.9 ( $\text{C}_b$ ), 26.0 ( $\text{C}_c$ ), 18.4 ( $\text{C}_d$ ), 14.1 ( $\text{C}_a$ ), 1.8 – -0.9 ( $\text{C}_e$ ,  $\text{C}_f$ ,  $\text{C}_g$ ,  $\text{C}_h$ )

**MALDI-ToF-MS** (Dithranol, THF,  $\text{Li}^+$ ):

Homologe Reihe mit Repeatingeinheit  $m/z_{\text{calc.}} = 74$ ,  $m/z_{\text{gef.}} = 74$ . Das Maximum liegt bei  $m/z = 4646$ , dies entspricht genau dem Polymerisationsgrad 61.

**GPC** (PDMS-Kalibrierung, Toluol, RI-Detektion):

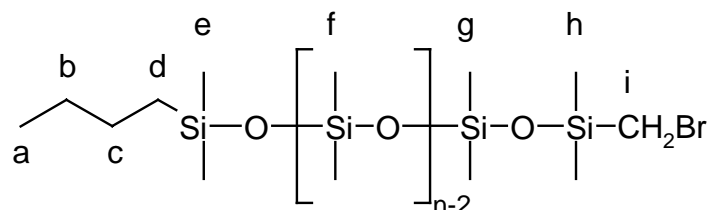
$M_{n,\text{theor.}} = 6000 \text{ g/mol}$ ,  $M_{n,\text{gef.}} = 5300 \text{ g/mol}$ ,  $D = 1.11$

**TGA / DSC** (Heizrate 10 K / min):

Quantitativer Abbau in einer Stufe, beginnend bei 300 °C und maximal bei 480 °C.

$T_g = -126 \text{ °C}$ ,  $T_m = -89 \text{ °C}$

VIII.4.4.  *$\alpha$ -Butyl- $\omega$ -brommethyl(dimethyl)silylpoly(dimethylsiloxan) (PDMS-Br)-144*



Eine Lösung des entsprechenden Poly(dimethylsiloxan)olats wird bei Raumtemperatur innerhalb von 30 min zu zwei Äquivalenten frisch destilliertem (Brommethyl)-dimethylchlorosilan (**45**) getropft. Anschließend wird noch 2 h gerührt. Lösungsmittel und überschüssiges Abbruchreagenz werden im Vakuum abgezogen, wobei ein weißer Niederschlag entsteht. Das Rohprodukt wird über eine Umkehrfritte D4 filtriert und über Nacht bei 40 °C und  $10^{-2}$  mbar getrocknet. Es wird ein klares, farbloses Öl erhalten. Die Funktionalisierung des Kettenendes und die Ausbeute sind quantitativ.

**$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum** (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

$\delta_{\text{H}}$  [ppm]: 2.47 (s, 2H,  $\text{H}_i$ ), 1.34-1.27 (m, 4H,  $\text{H}_b$ ,  $\text{H}_c$ ), 0.91-0.86 (t,  $^3J = 7.01 \text{ Hz}$ , 3H,  $\text{H}_a$ ), 0.58-0.52 (m, 2H,  $\text{H}_d$ ), 0.24 (s, 6H,  $\text{H}_h$ ), 0.09 (s, 426H,  $\text{H}_e$ ,  $\text{H}_f$ ,  $\text{H}_g$ )

<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

δ<sub>C</sub> [ppm]: 26.9 (C<sub>b</sub>), 26.0 (C<sub>c</sub>), 18.4 (C<sub>d</sub>), 17.8 (C<sub>i</sub>), 14.0 (C<sub>a</sub>), -0.9-1.8 (C<sub>e</sub>, C<sub>f</sub>, C<sub>g</sub>, C<sub>h</sub>)

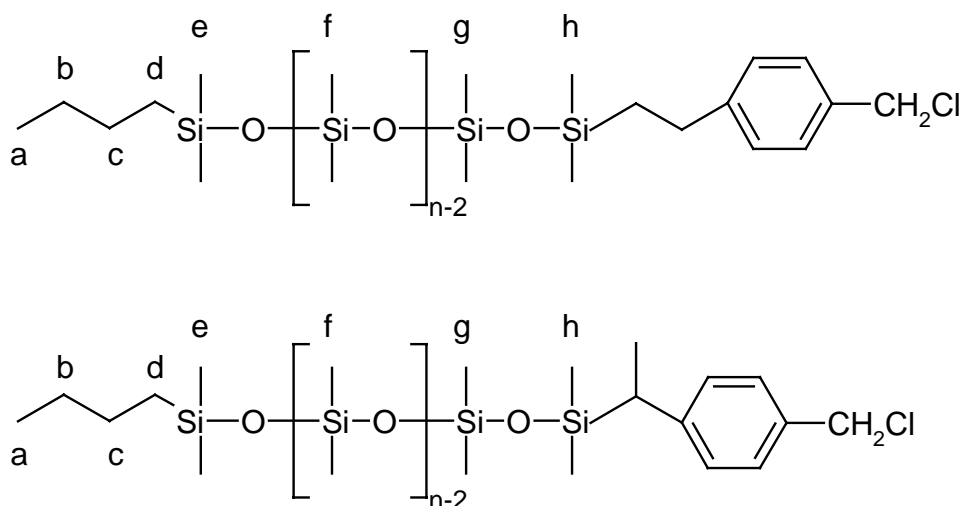
**MALDI-ToF-MS** (Dithranol, THF, Li<sup>+</sup>):

Homologe Reihe mit Repetiereinheit  $m/z_{\text{calc.}} = 74$ ,  $m/z_{\text{gef.}} = 74$ . Das Maximum liegt bei  $m/z = 4962$ , dies entspricht genau dem Polymerisationsgrad 64.

**GPC** (PDMS-Kalibrierung, Toluol, RI-Detektion):

$M_{n,\text{theor.}} = 4500$  g / mol,  $M_{n,\text{gef.}} = 5300$  g / mol,  $D = 1.10$

VIII.4.5. *α*-Butyl-ω-((*p,m*-Chlormethyl)phenyl)ethyl dimethylsilyl poly(dimethylsiloxan) (PDMS-Cl)-145 (Hier sind der Einfachheit halber nur die *p*-Isomere gezeigt)<sup>132</sup>



Eine Lösung des korrespondierenden Poly(dimethylsiloxan)olats wird bei Raumtemperatur innerhalb von 30 min zu zwei Äquivalenten frisch destilliertem (Chlordimethylsilyl)-(*p,m*-chlormethylphenyl)ethan (**44**) getropft. Anschließend wird noch 2 h gerührt. Die Lösungsmittel werden im Vakuum abgezogen, wobei ein weißer Niederschlag entsteht, der über eine Umkehrfritte D4 abfiltriert wird. Das Rohprodukt wird dreimal mit dem entsprechenden Volumen Methanol gewaschen. (Dabei wird aufgrund der Viskosität des Polysiloxans am besten nach der Separation die Methanolphase mit einer Pipette abgesaugt). Das so gereinigte Produkt wird über Nacht bei 40 °C und 10<sup>-2</sup> mbar getrocknet. Es wird ein klares, farbloses Öl erhalten. Funktionalisierung des Kettenendes und Ausbeute sind annähernd quantitativ.

**$^1\text{H-NMR-Spektrum}$  (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):**

$\delta_{\text{H}}$  [ppm]: 7.31-7.08 (m, 4H,  $\text{H}_{\text{Aryl}}$ ), 4.58, 4.57 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 2.71-2.64 (m, 2H,  $\text{C}_{\text{Aryl-CH}_2}$ ), 2.25-2.20 (m, 1H,  $\text{C}_{\text{Aryl-CH}}$ ), 1.53-1.30 (m, 4H,  $\text{H}_b$ ,  $\text{H}_c$  und 3H,  $\text{C-CH}_3$ ), 0.95-0.88 (m, 2H,  $\text{Si-CH}_2$ ), 0.91-0.87 (t,  $^3J = 6.89$  Hz, 3H,  $\text{H}_a$ ), 0.58-0.53 (m, 2H,  $\text{H}_d$ ), 0.09 (s, 472H, ( $\text{H}_e$ ,  $\text{H}_f$ ,  $\text{H}_g$ ,  $\text{H}_h$ ))

 **$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$  (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):**

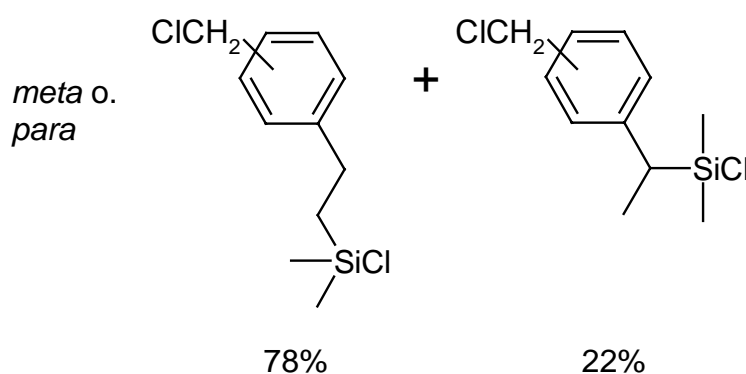
$\delta_{\text{C}}$  [ppm]: 146.5-125.2 ( $\text{C}_{\text{Aryl}}$ ), 47.0 ( $\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 32.0, 31.9 ( $\text{C-CH}_3$ ), 29.7, 29.6 ( $\text{C}_{\text{Aryl-CH}_2}$ ), 26.9 ( $\text{C}_b$ ), 26.0 ( $\text{C}_c$ ), 20.7 ( $\text{Si-CH}_2$ ), 18.4 ( $\text{C}_d$ ), 14.7 ( $\text{C}_{\text{Aryl-C}_{\text{tert.}}}$ ), 14.1 ( $\text{C}_a$ )

**MALDI-ToF-MS** (Dithranol, THF,  $\text{K}^+$ ):

Homologe Reihe mit Repetiereinheit  $m/z_{\text{calc.}} = 74$ ,  $m/z_{\text{gef.}} = 74$ . Das Maximum liegt bei  $m/z = 4832$ , dies entspricht mit einer Abweichung von einer Masseneinheit dem Polymerisationsgrad 61.

**GPC** (PDMS-Kalibrierung, Toluol, RI-Detektion):

$M_{n,\text{theor.}} = 6000$  g / mol,  $M_{n,\text{gef.}} = 5100$  g / mol,  $D = 1.11$

**VIII.4.6. Synthese von (Chlordimethylsilyl)-((*p,m*-chlormethyl)phenyl)ethan (**44**)<sup>132</sup>**


Zunächst wird eine Lösung von 15 mg Hexachloroplatinsäure-Hexahydrat in 0.6 ml THF hergestellt. 0.2 ml dieser Lösung werden in frisch destilliertem Vinylbenzylchlorid **43** (*p,m*-Isomerengemisch, 10.74 g, 0.07 mol) unter Inertbedingungen suspendiert. Nach einer Stunde Rühren tropft man zu der gelben Suspension in drei Portionen Chlordimethylsilan (9.2 ml, 0.08 mol). Bei jeder Zugabe verschwindet die gelbe Farbe der Reaktionsmischung,

und nachdem sie wieder auftaucht, erfolgt die nächste Zugabe. Danach läßt man über Nacht rühren, fügt am nächsten Tag noch einmal 0.15 ml der Katalysatorlösung zu und rührt noch für 2 h bei 70 °C. Anschließend wird das überschüssige Chlordimethylsilan im Vakuum entfernt und das Reaktionsprodukt (11.41 g) durch Vakuumdestillation über eine 10 cm Vigreuxkolonne isoliert (Sdp. 87 °C bei 10<sup>-2</sup> mbar). Ausbeute: 66 % d. Th. eines Isomerenmisches von 1-(Chlordimethylsilyl)-2-(*p,m*-chlormethylphenyl)ethan (**44a**) und 1-(Chlordimethylsilyl)-2-(*p,m*-chlormethylphenyl)ethan (**44b**).

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum** (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

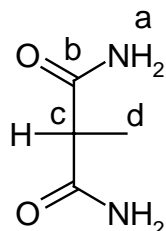
δ<sub>H</sub> [ppm]: 7.48-7.14 (m, 4H, H<sub>Aryl</sub>), 4.60 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Cl), 2.88-2.74 (m, 2H, C<sub>Aryl</sub>-CH<sub>2</sub>), 2.52-2.43 (m, 1H, C<sub>Aryl</sub>-CH), 1.50-1.46 (m, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 1.25-1.18 (m, 2H, Si-CH<sub>2</sub>), 0.46 (s, 6H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum** (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

δ<sub>C</sub> [ppm]: 145.1, 144.9, 144.0, 143.9 (C<sub>Aryl</sub>-CH<sub>2</sub>Cl), 138.2, 138.1, 135.7, 135.1 (4C, C<sub>Aryl</sub>-C), 129.2-126.9 (12C, C<sub>Aryl</sub>-H), 46.9-46.7 (4C, -CH<sub>2</sub>Cl), 32.0, 31.9 (C-CH<sub>3</sub>), 29.3, 29.2 (C<sub>Aryl</sub>-CH<sub>2</sub>), 21.2 (Si-CH<sub>2</sub>), 14.7, 14.6 (C<sub>Aryl</sub>-C<sub>tert.</sub>), 1.7 -0.4 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)

## VIII.5. Synthese von 3-[1,1-Dicyanoethyl]azo]benzoesäure (**21**)

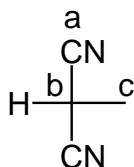
### VIII.5.1. Darstellung von Methylmalonsäurediamid **23**<sup>98</sup>



Methylmalonsäurediethylester **22** (50 ml, 0.29 mol) wird mit Ammoniaklösung (70 ml, w = 0.25) zwei Tage bei Zimmertemperatur gerührt. Der gebildete Niederschlag wird abfiltriert und mit wenig Diethylether gewaschen. Das farblose Pulver wird im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 20.2 g, 0.17 mol, 57 % d. Th. Methylmalonsäurediamid **23**.

**Schmelzpunkt:**

208 °C

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum** (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): $\delta_{\text{H}}$  [ppm]: 7.26 (s, 2H, H<sub>a</sub>), 6.99 (s, 2H, H<sub>a</sub>), 3.08 (q, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz, 1H, H<sub>c</sub>), 1.17 (d, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz, 3H, H<sub>d</sub>)**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum** (75 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): $\delta_{\text{C}}$  [ppm]: 172.6 (C<sub>b</sub>), 46.7 (C<sub>c</sub>), 15.0 (C<sub>d</sub>)**EI-Massenspektrum:**m/e 116.1 (M<sup>+</sup>)**Elementaranalyse:**C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gef.: C 41.3 % H 7.0 % N 24.1 % (ber.: C 41.4 % H 6.9 % N 24.1 %)**VIII.5.2. Darstellung von Methylmalonsäuredinitril **19****<sup>98</sup>

In einer Destillationsapparatur mit Etherbrücke werden Methylmalonsäurediamid **23** (14.8 g, 0.13 mol) und Phosphor(V)-oxid (60.0 g, 0.42 mol) unter Argon gut vermischt und anschließend unter Vakuum (10<sup>-2</sup> mbar) bei 100 °C – 180 °C zur Reaktion gebracht, wobei die Temperatur langsam erhöht wird. Das Produkt sublimiert in der mit flüssigem Stickstoff gekühlten Vorlage in Form farbloser Nadeln. Ausbeute: 6.90 g, 0.09 mol, 67 % d. Th. Methylmalonsäuredinitril **19**.

**Schmelzpunkt:**

36 °C

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum** (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): $\delta_{\text{H}}$  [ppm]: 3.86 (q, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, 1H, H<sub>b</sub>), 1.73 (d, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, 1H, H<sub>c</sub>)

**$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum** (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

$\delta_{\text{C}}$  [ppm]: 114.0 ( $\text{C}_a$ ), 17.5 ( $\text{C}_b$ ), 17.2 ( $\text{C}_c$ )

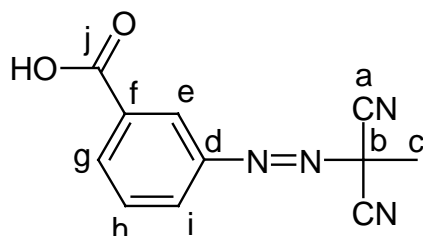
**EI-Massenspektrum:**

$m/e$  80.1 ( $\text{M}^+$ )

**Elementaranalyse:**

$\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$  gef.: C 59.9 % H 5.0 % N 34.9 % (ber.: C 60.0 % H 5.0 % N 35.0 %)

VIII.5.3. *Darstellung von 3-[1,1-Dicyanoethyl]azo]benzoesäure (21)*<sup>97</sup>



Zunächst werden drei Lösungen angesetzt:

Lösung I: 3-Aminobenzoesäure **24** (10.28 g, 75.0 mmol) werden in einer Mischung aus 160 ml Wasser und 21 ml konzentrierter Salzsäure gelöst, auf 0 °C gekühlt und mit 100 g Eis versetzt.

Lösung II: Natriumnitrit (10.73 g, 78.2 mmol) werden mit 15 g Eis versetzt und in 65 ml Wasser gelöst.

Lösung III: In einem 2 l-Zweihalskolben mit KPG-Rührer und 500 ml-Tropftrichter wird Methylmalonsäuredinitril **19** (6.00 g, 75.0 mmol) in 100 ml Ethanol gelöst, mit einer Lösung von 75.5 g Natriumacetat in 170 ml Wasser verdünnt und auf 0 °C gekühlt.

Lösung II wird vorsichtig zu Lösung I gegeben, so daß 0 °C nicht überschritten werden. Das entstandene Gemisch wird durch den Tropftrichter unter kräftigem Rühren zu Lösung III getropft, wobei die Temperatur ebenfalls unterhalb von 0 °C gehalten wird. Es wird 1 h bei 0 °C und weitere 0.5 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei das gelbe Produkt ausfällt. Dieses wird anschließend abgesaugt, in 130 ml Wasser suspendiert und mit 130 ml Diethylether überschichtet. Die wäßrige Phase wird unter kräftigem Schütteln solange mit

konzentrierter Salzsäure versetzt, bis die Azoverbindung vollständig in der organischen Phase gelöst ist. Diese wird isoliert, zweimal mit Wasser gewaschen und mit über Natriumsulfat getrocknet. Der Ether wird bei Raumtemperatur abgezogen und der Rückstand bei  $10^{-2}$  mbar getrocknet. Die als gelbes Pulver vorliegende 3-[1,1-Dicyanoethyl]azo]benzoesäure (**21**) wird bei  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  gelagert. Ausbeute: 12.55g, 55 mmol, 73 % d. Th.

**$^1\text{H-NMR-Spektrum}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta_{\text{H}}$  [ppm]: 8.29 (s, 1H,  $\text{H}_e$ ), 8.21 (dq, 1H,  $\text{H}_g$ ), 8.12 (dq, 1H,  $\text{H}_i$ ), 7.75 (t, 1H,  $\text{H}_h$ ), 2.20 (s, 1H,  $\text{H}_c$ )

**$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$**  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

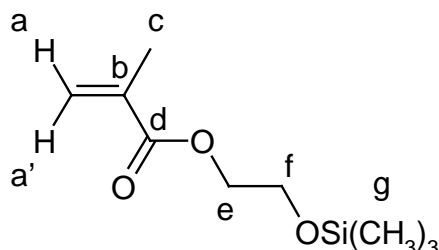
$\delta_{\text{C}}$  [ppm]: 170.6 ( $\text{C}_j$ ), 149.7 ( $\text{C}_d$ ), 134.9 ( $\text{C}_g$ ), 130.9 ( $\text{C}_f$ ), 129.9 ( $\text{C}_i$ ), 128.7 ( $\text{C}_h$ ), 125.4 ( $\text{C}_e$ ), 112.5 ( $\text{C}_a$ ), 63.4 ( $\text{C}_b$ ), 24.8 ( $\text{C}_c$ )

**Elementaranalyse:**

$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2$  gef.: C 57.9 % H 3.5 % N 24.6 % (ber.: C 57.8 % H 3.5 % N 24.5 %)

## VIII.6. Einführung der Trimethylsilylgruppe in verschiedene Monomere

### VIII.6.1. (2-(Trimethylsilyloxy)ethyl)methacrylat (TMS-HEMA)<sup>142</sup>



(2-Hydroxyethyl)methacrylat (12.1 ml, 0.10 mol) werden unter Inertbedingungen in 250 ml Diethylether gelöst, mit Triethylamin (16.7 ml, 0.12 mol) versetzt und auf 0 °C abgekühlt. Die Mischung wird unter Rühren bei dieser Temperatur langsam mit Chlortrimethylsilan (14.0 ml, 0.11 mol) versetzt und unter Erwärmung auf Raumtemperatur über Nacht gerührt. Der entstandene Niederschlag wird über eine Umkehrfritte D3 filtriert. Ein Großteil des Lösungsmittels wird im Vakuum entfernt und ggf. nochmals filtriert. Das erhaltene Rohprodukt wird durch Vakuumdestillation gereinigt, wobei 77 mmol TMS-HEMA als farblose Flüssigkeit erhalten werden. Ausbeute: 77 % d. Th.

#### Siedepunkt:

43 °C (0.08 mbar)

#### <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):

$\delta_{\text{H}}$  [ppm]: 6.14 (m, 1H, H<sub>a</sub>), 5.21 (m, 1H, H<sub>a</sub>), 4.11 (t, <sup>3</sup>J = 5.0 Hz, 2H, H<sub>e</sub>), 3.53 (t, <sup>3</sup>J = 5.0 Hz, 2H, H<sub>f</sub>), 1.82 (s, 3H, H<sub>c</sub>), 0.03 (s, 9H, H<sub>g</sub>)

#### <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (75 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):

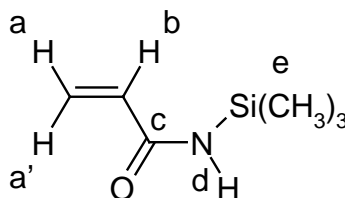
$\delta_{\text{C}}$  [ppm]: 166.9 (C<sub>d</sub>), 136.9 (C<sub>b</sub>), 125.1 (C<sub>a</sub>), 66.0 (C<sub>e</sub>), 60.9 (C<sub>f</sub>), 18.4 (C<sub>c</sub>), -0.5 (C<sub>g</sub>)

#### EI-Massenspektrum:

m/e 203.0 (M<sup>+</sup>)

#### Elementaranalyse:

C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>Si gef.: C 53.0 % H 8.7 % (ber.: C 53.4 % H 9.0 %)

VIII.6.2. *N*-(Trimethylsilyl)acrylamid (TMS-AAm)<sup>148</sup>

Acrylamid (7.1 g, 0.10 mol) und Triethylamin (16.7 ml, 0.12 mol) werden in 100 ml trockenem Toluol unter Inertbedingungen gelöst und im Eisbad auf 0 °C abgekühlt. Die Mischung wird unter Rühren bei dieser Temperatur langsam mit Chlortrimethylsilan (14.0 ml, 0.11 mol) versetzt und unter Erwärmung auf Raumtemperatur über Nacht gerührt. Der entstandene Niederschlag wird über eine Umkehrfritte D3 filtriert. Der Rückstand wird verworfen und das Filtrat im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Die verbleibende, weiße Masse wird in möglichst wenig Hexan bei 40 °C gelöst und nochmals über eine Umkehrfritte D3 filtriert. Das Filtrat wird über Nacht bei 0 °C belassen, die entstandenen Kristalle abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Es werden 12.6 g TMS-AAm als weiße Nadeln erhalten. Ausbeute: 88 % d.Th.

**Schmelzpunkt:**

58 °C

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum** (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):

$\delta_{\text{H}}$  [ppm]: 6.24 (dd, <sup>3</sup>J = 17.1 Hz, <sup>2</sup>J = 1.9 Hz, 1H, H<sub>a</sub>), 5.97 (dd, <sup>3</sup>J = 17.1 Hz, <sup>3</sup>J = 10.2 Hz, 1H, H<sub>b</sub>), 5.55-5.27 (bs, 1H, H<sub>d</sub>), 5.23 (dd, <sup>3</sup>J = 17.1 Hz, <sup>2</sup>J = 1.9 Hz, 1H, H<sub>a</sub>), 0.22 (s, 9H, H<sub>e</sub>)

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum** (75 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):

$\delta_{\text{C}}$  [ppm]: 170.2 (C<sub>c</sub>), 133.0 (C<sub>b</sub>), 126.1 (C<sub>a</sub>), -0.7 (C<sub>e</sub>)

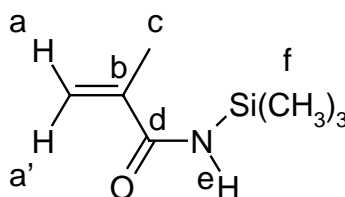
**EI-Massenspektrum:**

Fragmente (m/e): 143 (M<sup>+</sup>), 128 (M<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>), 75 (HO=Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sup>+</sup>, 73 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sup>+</sup>

**Elementaranalyse:**

C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>NOSi gef.: C 50.8 % H 9.0 % N 9.8 % (ber.: C 50.3 % H 9.2 % N 9.8 %)

VIII.6.3. *N*-(Trimethylsilyl)methacrylamid (TMS-MAAm)



Die Synthese dieser Substanz erfolgt analog der Darstellung von *N*-(Trimethylsilyl)acrylamid im vorhergehenden Abschnitt. Aussehen: Weiße Nadeln; Ausbeute: 86 % d. Th.

**Schmelzpunkt:**

65 °C

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum** (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):

$\delta_{\text{H}}$  [ppm]: 5.43 (m, 1H, H<sub>a</sub>), 5.40-5.04 (bs, 1H, H<sub>e</sub>), 4.99 (m, 1H, H<sub>a</sub>), 1.79 (m, 3H, H<sub>c</sub>), 0.23 (s, 9H, H<sub>e</sub>)

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum** (75 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):

$\delta_{\text{C}}$  [ppm]: 172.7 (C<sub>d</sub>), 141.8 (C<sub>b</sub>), 119.0 (C<sub>a</sub>), 18.8 (C<sub>c</sub>) -0.7 (3C, C<sub>e</sub>)

**EI-Massenspektrum:**

Fragmente (m/e): 157 (M<sup>+</sup>), 142 (M<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>), 116 (M<sup>+</sup> - H<sub>2</sub>C=C-CH<sub>3</sub>), 75 (HO=Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sup>+</sup>, 73 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sup>+</sup>

**Elementaranalyse:**

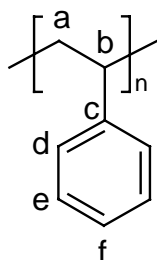
C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>NOSi gef.: C 54.0 % H 9.2 % N 8.3 % (ber.: C 53.4 % H 9.6 % N 8.9 %)

## VIII.7. Freie radikalische Homopolymerisation

Styrol wird für die radikalische Polymerisation durch Vakuumdestillation über Calciumhydrid gereinigt. Andere Monomere werden ebenfalls durch Vakuumdestillation gereinigt. Vor der Polymerisation werden alle Reaktionsansätze dreimal entgast. Der Abbruch der

Polymerisation erfolgt jeweils durch Abschrecken der Reaktionsmischung in flüssigem Stickstoff, woraufhin das Polymer ausgefällt wird.

VIII.7.1. *Darstellung von Polystyrol (PS)-042 durch Redoxpolymerisation von Styrol mit Cumolhydroperoxid **12** / Eisen(III)-acetylacetonat **13** / Benzoin **14** als Initiatorsystem*



Es wird eine Lösung von **12** (76.1 mg, 0.50 mmol) in 5 ml Benzol hergestellt und entgast. In einem 50 ml Schlenkrohr werden **13** (3 mg,  $8.2 \cdot 10^{-6}$  mol), **14** (106 mg, 0.05 mmol) und Styrol (10.0 ml, 87 mmol) in 15 ml Benzol gelöst und entgast. Die beiden Lösungen werden vereinigt, entgast und 65 h bei 50 °C gerührt. Nach Reaktionsabbruch wird das Produkt aus der klaren, orangefarbenen Lösung in 200 ml Methanol ausgefällt, abgesaugt, mit Methanol gewaschen und über Nacht bei  $10^{-1}$  mbar und 70 °C, getrocknet. Es werden 3.38 g PS-042 erhalten. Umsatz: 37 %.

**$^1\text{H-NMR-Spektrum}$**  (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

$\delta_{\text{H}}$  [ppm]: 7.48-7.30 (3H,  $\text{H}_d$ ,  $\text{H}_f$ ), 7.30-6.12 (2H,  $\text{H}_e$ ), 2.55-0.45 (3H,  $\text{H}_a$ ,  $\text{H}_b$ )

**$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$**  (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

$\delta_{\text{C}}$  [ppm]: 146.1-145.3 ( $\text{C}_c$ ), 128.0 (2C,  $\text{C}_e$ ), 127.6 (2C,  $\text{C}_d$ ), 125.6 ( $\text{C}_f$ ), 46.4-40.4 ( $\text{C}_a$ ), 40.3 ( $\text{C}_b$ )

**GPC** (PS-Kalibrierung, THF, RI-Detektion):

$M_{n,\text{gef.}}$  = 16700 g / mol,  $D = 1.98$

**TGA / DSC** (Heizrate 10 K / min):

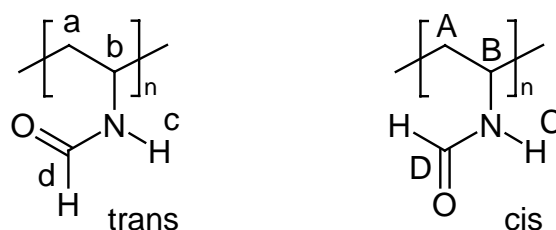
Quantitativer Abbau in einer Stufe von 150 °C bis 480 °C, beginnend bei 150°

$T_g = 95 \text{ °C}$

**Elementaranalyse:**

$(C_8H_8)_n$  gef.: C 92.2 % H 7.8 % (ber.: C 92.3 % H 7.7 %)

VIII.7.2. *Darstellung von Poly(N-vinylformamid) (P(VFA))-044 durch Redoxpolymerisation von N-Vinylformamid mit Cumolhydroperoxid **12** / Eisen(III)-acetylacetonat **13** / Benzoin **14** als Initiatorsystem*



Die Reaktion wird analog VIII.7.1 durchgeführt. Das entstehende P(VFA) fällt im Verlauf der Polymerisation aus. Nach Abbruch der Reaktion wird der entstandene Niederschlag abgesaugt, mit Benzol gewaschen und in Wasser aufgenommen. Dann wird in Aceton ausgefällt, erneut abgesaugt und wieder in Wasser aufgenommen. Nach Gefriertrocknung wird das P(VFA) als weißer Schaum erhalten. Die Ausbeute und das mittels GPC bestimmte Molekulargewicht sind in Abschnitt IV.6.1, Tabelle 1 angegeben. Die weitere Analytik von N-Vinylformamid ist im folgenden Abschnitt am Beispiel von P(VFA)-097 zusammengefaßt.

VIII.7.3. *Darstellung von Poly(N-vinylformamid) (P(VFA))-097 durch radikalische Polymerisation von N-Vinylformamid mit Azobiscyanvaleriansäure*

Azobiscyanvaleriansäure (358 mg, 1.27 mmol) wird in 150 ml Wasser gelöst und weiter N-Vinylformamid (15.0 ml, 0.21 mol) hinzu gegeben. Nach Entgasen wird die Mischung 0.75 h bei 75 °C polymerisiert. Nach Abbruch der Polymerisation wird das P(VFA) in 1.5 l Aceton ausgefällt, abgesaugt, wieder in Wasser aufgenommen und zur Gefriertrocknung gebracht. Es werden 4.30 g P(VFA)-097 erhalten. Umsatz: 28 %. Die Ergebnisse ähnlicher Versuche sind in Abschnitt IV.6.2, Tabelle 2 angegeben.

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum** (300 MHz, D<sub>2</sub>O, Natriumtrimethylsilylpropionat-d<sub>4</sub> als Standard):

δ<sub>H</sub> [ppm]: 8.46-7.91 (1H, H<sub>d</sub>), 7.91-7.54 (1H, H<sub>D</sub>), 4.29-3.63 (1H, H<sub>b</sub>), 3.63-3.32 (1H, H<sub>B</sub>),  
2.41-1.24 (2H, H<sub>A</sub>, H<sub>a</sub>)

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum** (75 MHz, D<sub>2</sub>O, Natriumtrimethylsilylpropionat-d<sub>4</sub> als Standard):

δ<sub>C</sub> [ppm]: 169.8-169.6 (C<sub>D</sub>), 166.3 (C<sub>d</sub>), 50.7-49.7 (C<sub>B</sub>), 45.4-44.8 (C<sub>b</sub>), 43.1-40.3 (C<sub>A</sub>, C<sub>a</sub>)

**GPC** (Kalibrierung mit Poly(ethylenoxid)-Standards, wässrig, RI-Detektion):

M<sub>n,gef.</sub> = 26200 g / mol, D = 3.50

**TGA / DSC** (Heizrate 10 K / min):

Unter 100 °C Verlust von Wasser, nachfolgend Abbau in drei Stufen:

1. 170-300 °C 35 % Masseverlust
2. 300-390 °C 15 % Masseverlust
3. 390-520 °C 14 % Masseverlust

Bei 600 °C sind noch 30 % der ursprünglichen Masse vorhanden.

T<sub>g</sub> = 153 °C

**Elementaranalyse:**

(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>NO)<sub>n</sub> gef.: C 49.7 % H 8.1 % N 19.4 % (ber.: C 50.7 % H 7.1 % N 19.7 %)

Der etwas zu hohe Wert für Wasserstoff und die etwas zu niedrigen Gehalte an Kohlenstoff und Stickstoff lassen sich mit der Hygroskopie des Polymers erklären.

**IR-Spektrum (KBr):**

[cm<sup>-1</sup>]: ν(N-H) 3460, 3260, 3051, ν(C<sub>ges.</sub>-H) 2920, ν(C=O) 1676, δ(R<sub>2</sub>NH) 1536, δ (C<sub>ges.</sub>-H)  
1442

#### VIII.7.4. *Dispersionspolymerisation von N-Vinylpyrrolidon in überkritischem Kohlendioxid*

Ein 60 ml Rührautoklav (Medimex, 1.4980 Stahllegierung) mit N-Vinylpyrrolidon (4 g, 36 mmol), AIBN (50 mg, 0,3 mmol) und 40 mg des Blockcopolymers PDMS-*b*-P(*t*-

BuA)-143 (Synthese vgl. Abschnitt VIII.11.1) wird dreimal entgast und mit Kohlendioxid gefüllt. Zur Polymerisation wird die Reaktionsmischung gerührt und komprimiert. Dazu wird Kohlendioxid zunächst mit einer HPLC-Pumpe (Jasco, HP 880) bis zu einem Druck von 70 bar eingeleitet und die Mischung auf 80 °C aufgeheizt. Bei dieser Temperatur wird der Druck auf 250 bar erhöht, und die Bedingungen werden für 8 h beibehalten. Nach der Reaktion wird der Autoklav auf Raumtemperatur abgekühlt (< 5 K / min) und der Druck abgelassen (< 2 bar / min). Es werden 3.3 g Poly(N-vinylpyrrolidon) (P(VP)) erhalten, Umsatz 83 %. Die Polymerpartikel werden ohne weitere Behandlung mittels SEM charakterisiert (vgl. Abschnitt V.9).

### VIII.8. Homopolymerisation nach dem Mechanismus der Atom-Transfer-Radikalpolymerisation (ATRP)

Die Arbeitstechnik entspricht der in Abschnitt VIII.7 geschilderten Vorgehensweise zur freien radikalischen Polymerisation. Die Polymerisationen wurden entweder in Substanz oder in Lösung bei Monomerkonzentrationen von ca. 2 mol / l durchgeführt. Es wurde mit Benzylchlorid **40** oder 2-Brompropionitril **41** und Kupfer(I)-chlorid oder Kupfer(I)-bromid als Initiator sowie mit 2,2'-Bipyridin (BIPY) oder Pentamethylethylentriamin (PMDETA) als Liganden gearbeitet. Die jeweiligen Bedingungen sind den folgenden Tabellen zu entnehmen.

Auf diese Weise dargestellte Polymere werden mit THF als Lösungs- und Laufmittel über 4 cm Aluminiumoxid filtriert, um die Kupfersalze und die Liganden abzutrennen. Dann werden sie vom Lösungsmittel befreit, in Benzol aufgenommen und zur Gefriertrocknung gebracht.

#### VIII.8.1. Versuche zur Polymerisation verschiedener Stickstoff enthaltender Monomere

Es wurde versucht, unter folgenden Bedingungen zu polymerisieren:

- a) TMS-Am (Darstellung vgl. Abschnitt VIII.6.2) in Xylol 1 d bei 90 °C, dann 17 h bei 130 °C.

Monomer	<b>40</b>	CuCl	BIPY
11.9 mmol	0.09 mmol	0.18 mmol	0.18 mmol

b) TMS-MAAm (Darstellung vgl. Abschnitt VIII.6.3) in Toluol 4 d bei 90 °C, dann 2 d bei 105 °C.

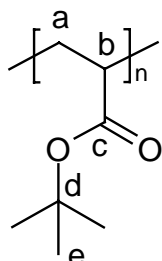
Monomer	<b>40</b>	CuCl	BIPY
15.9 mmol	0.06 mmol	0.12 mmol	0.12 mmol

c) N-Vinylpyrrolidon (frisch destilliert) in Substanz 12 h bei 90 °C

Monomer	<b>40</b>	CuBr	PMDETA
15.9 mmol	0.06 mmol	0.12 mmol	0.12 mmol

Protonenresonanzspektren von im Verlauf der Versuche gezogenen Proben zeigten keine Umsätze. Die Monomere lagen unverändert vor.

### VIII.8.2. Darstellung von Poly (*t*-butylacrylat) (*P*(*t*-BuA))-131



*t*-Butylacrylat wird zunächst durch Vakuumdestillation über Calciumhydrid gereinigt. Dann wird es in Substanz bei 90 °C 8 h polymerisiert. Es wurden verschiedene Zusammensetzungen des Initiatorgemisches getestet. Die Daten in folgender Tabelle geben nur ein Beispiel:

Monomer	<b>41</b>	CuBr	PMDETA
31.2 mmol	0.16 mmol	0.16 mmol	0.32 mmol

Nach Aufarbeitung werden 1.60 g *P*(*t*-BuA)-131 erhalten. Umsatz: 80 %

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum** (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

δ<sub>H</sub> [ppm]: 2.40 - 2.05 (1H, H<sub>b</sub>), 1.93-1.20 (2H, H<sub>a</sub>), 1.44 (9H, H<sub>e</sub>)

**$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum** (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

$\delta_{\text{C}}$  [ppm]: 174.6 - 174.3 ( $\text{C}_\text{c}$ ), 80.7 ( $\text{C}_\text{d}$ ), 42.8 – 42.1 ( $\text{C}_\text{b}$ ), 37.8 – 37.5 ( $\text{C}_\text{a}$ ), 28.3 ( $\text{C}_\text{e}$ )

**GPC** (PS-Kalibrierung, THF, RI-Detektion):

$M_{\text{n,gef.}}$  = 18800 g / mol,  $D$  = 1.34

**TGA / DSC** (Heizrate 10 K / min):

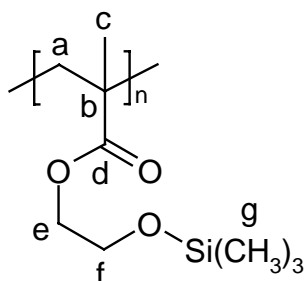
Abbau beginnend bei 130 °C. Erste Stufe nach 45 % Gewichtsverlust, entsprechend der Abspaltung der *t*-Butylgruppe, dann weiterer Abbau bis zu 93 % bei 600 °C.

$T_{\text{g}}$  = 38 °C

**Elementaranalyse:**

$(\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2)_\text{n}$  gef.: C 65.6 % H 9.3 % (ber.: C 65.6 % H 9.3 %)

VIII.8.3. *Darstellung von Poly[(2-(trimethylsiloxy)ethyl)methacrylat] (P(TMS-HEMA))-142*



Zur Polymerisation von frisch destilliertem TMS-HEMA wird folgende Zusammensetzung verwendet:

Monomer	<b>41</b>	CuBr	PMDETA
15.6 mmol	0.11 mmol	0.11 mmol	0.22 mmol

Es wird in Substanz 1 h bei 80 °C polymerisiert. Die Reaktionsmischung ist dann annähernd fest. Nach Aufarbeitung werden 1.21 g P(TMS-HEMA)-142 erhalten. Umsatz: 82 %.

**$^1\text{H-NMR-Spektrum}$**  (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):

$\delta_{\text{H}}$  [ppm]: 4.42-3.90 (2H,  $\text{H}_e$ ), 3.88-3.38 (2H,  $\text{H}_f$ ), 2.65-1.87 (2H,  $\text{H}_a$ ), 1.75-0.80 (3H,  $\text{H}_c$ ), 0.16(s, 9H,  $\text{H}_g$ )

**$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$**  (75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):

$\delta_{\text{C}}$  [ppm]: 177.7-176.6 ( $\text{C}_d$ ), 66.2 ( $\text{C}_e$ ), 60.5-60.3 ( $\text{C}_f$ ), 55.4-53.4 ( $\text{C}_b$ ), 46.4-45.5 ( $\text{C}_a$ ), 19.6-17.8 ( $\text{C}_c$ ), -0.4 ( $\text{C}_g$ )

**GPC** (PS-Kalibrierung, Toluol, RI-Detektion):

$M_{n,\text{gef.}}$  = 19900 g / mol,  $D$  = 1.15

**TGA / DSC** (Heizrate 10 K / min):

Quantitativer Abbau in einer Stufe von 180 °C – 430 °C.

$T_g$  = 10 °C

**Elementaranalyse:**

$(\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_3\text{Si})_n$  gef.: C 53.6 % H 7.3 % (ber.: C 53.4 % H 9.0 %)

## **VIII.9. Kontrollierte radikalische Polymerisation mit Triazolinyll 3 als Additiv – Kinetik der Polymerisation von (2-(Trimethylsiloxy)-ethyl)methacrylat**

Es wird eine Lösung von frisch destilliertem TMS-HEMA der Konzentration  $c = 1 \text{ mol / l}$  in trockenem DMF hergestellt. Die Lösung wird mit AIBN als Initiator versetzt, wobei die Initiatorkonzentration bezüglich des Monomers 0.1 mol % - 1.0 mol % beträgt. Weiterhin werden 1.5 Äquivalente Triazolinyll **3** bezogen auf die Initiatorstoffmenge zugesetzt. Nachdem die Reagenzien vollständig gelöst sind, wird die Lösung auf mehrere Schlenkrohre verteilt und diese jeweils dreimal entgast. Anschließend wird zunächst für zehn Minuten bei 100 °C gerührt und dann die Polymerisation bei 80 °C weitergeführt. Die einzelnen Mischungen werden durch Eintauchen in flüssigen Stickstoff sukzessive nach bestimmten Zeiträumen abgebrochen. Nach dem Auftauen jeder Mischung wird eine Probe von 0.1 ml entnommen, mit 0.5 ml deuteriertem DMF versetzt und mittels  $^1\text{H-NMR-Spektroskopie}$  untersucht. Die Bestimmung der Umsätze erfolgt, wie in Abschnitt VI.4 beschrieben ist. Der

jeweils verbliebene Rest der Reaktionsmischung wird im Ölpumpenvakuum von verbliebenen flüchtigen Rückständen befreit. Die Molekulargewichte der Proben werden mittels GPC (Eluent DMF) bestimmt. Die so erhaltenen Ergebnisse der kinetischen Untersuchungen sind in Kapitel VI zusammengefaßt und diskutiert. Die analytischen Daten von P(TMS-HEMA) sind bereits im vorhergehenden Abschnitt aufgeführt.

### **VIII.10. Blockcopolymere durch freie radikalische Polymerisation**

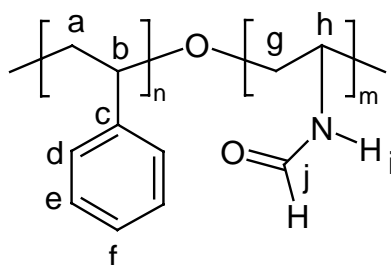
Die Arbeitstechnik für die in diesem Kapitel durchgeführten Experimente entspricht entspricht der in Abschnitt VIII.7 geschilderten Beschreibung.

#### *VIII.10.1. Kettenverlängerung von Polystyrolhydroperoxid (PSOOH)-031 mit Styrol (Versuch PS-055)*

PSOOH-031 (274 mg,  $M_n = 3300$  g / mol, entsprechend maximal  $8.29 \cdot 10^{-5}$  mol Peroxofunktionen) werden in 5 ml Benzol gelöst und entgast. In einem 50 ml Schlenkrohr werden Eisen(III)-acetylacetonat (0.5 mg,  $1.4 \cdot 10^{-6}$  mol), Benzoin (17.6 mg,  $8.3 \cdot 10^{-5}$  mol) und Styrol (5.0 ml, 44 mmol) in 5 ml Benzol gelöst und entgast. Die beiden Lösungen werden vereinigt, entgast und 75 h bei 50 °C gerührt. Nach Reaktionsabbruch wird das Produkt aus der klaren orangefarbenen Lösung in 100 ml Methanol ausgefällt, abgesaugt, mit Methanol gewaschen und über Nacht bei  $10^{-1}$  mbar und 70 °C getrocknet. Es werden 348 mg weißes Polymer erhalten. Umsatz: 6 %

Die Analytik von Polystyrol ist am Beispiel von PS-042 in Abschnitt VIII.7.1 besprochen. Die ausführliche Diskussion des GPC-Resultates der hier vorliegenden Probe findet in Abschnitt IV.8.1 statt.

VIII.10.2. *Synthese von Polystyrol-b-poly(N-vinylformamid) (PS-b-P(VFA))-137 durch redoxinitiierte Polymerisation von VFA mit Polystyrolhydroperoxid (PSOOH)-31 als Initiator und Aufarbeitung inklusive gravimetrischer Auswertung*



PSOOH-031 (620 mg,  $M_n = 3300$  g / mol, entsprechend maximal  $1.9 \cdot 10^{-4}$  mol Peroxofunktionen) werden in 10 ml Benzol gelöst und entgast. In einem 50 ml Schlenkrohr werden Eisen(III)-acetylacetonat **13** (1.0 mg,  $2.8 \cdot 10^{-6}$  mol), Benzoin **14** (39.8 mg,  $1.9 \cdot 10^{-4}$  mol) und VFA (10.0 ml, 143 mmol) in 10 ml Benzol gelöst und entgast. Die beiden Lösungen werden vereinigt, entgast und 75 h bei 50 °C gerührt. Das Produkt fällt während der Reaktion aus. Nach Abbruch der Polymerisation wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Zur Abtrennung des Restmonomers ohne Verlust sämtlicher makromolekularer Bestandteile wird in Aceton aufgenommen und abfiltriert. Der Rückstand wird getrocknet (70 °C,  $10^{-1}$  mbar, 12 h). Dann wird zunächst das darin enthaltene Homopolystyrol durch Soxhlet-Extraktion abgetrennt, getrocknet und zur Auswaage gebracht (588 mg). Zur Entfernung von entstandenem Homo-P(VFA) wird der verbliebene Rückstand in Wasser aufgeschlämmt und nach Ultrazentrifugation (15000 U / min, 3 h) der Überstand abpipettiert. Dieser Vorgang wird insgesamt viermal durchgeführt. Sowohl die vereinigten Extrakte als auch der am Ende verbliebene Rückstand des Blockcopolymer werden nach Trocknung zur Auswaage gebracht. Es resultieren 716 mg Homo-P(VFA) und 164 mg PS-*b*-P(VFA)-137. Die gravimetrische Auswertung und die Bestimmung des Blocklängenverhältnisses sind in Abschnitt IV.8.3 besprochen.

**$^1\text{H-NMR-Spektrum}$**  (300 MHz, DMSO- $d_6$ , 90 °C):

$\delta_{\text{H}}$  [ppm]: 8.30-7.71 (1H,  $\text{H}_i$ ), 7.70-6.32 (6H,  $\text{H}_j$ ,  $\text{H}_d$ ,  $\text{H}_f$ ,  $\text{H}_e$ ), 4.12-3.20 (1H,  $\text{H}_h$ ), 2.21-1.23 (4H,  $\text{H}_a$ ,  $\text{H}_g$ )

**$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum** (75 MHz, DMSO- $d_6$ , 90 °C):

$\delta_{\text{C}}$  [ppm]: 163.5, 160.3 ( $\text{C}_j$ ), 144.7 ( $\text{C}_c$ ), 127.6 (2C,  $\text{C}_e$ ), 126.9 (2C,  $\text{C}_d$ ), 125.2 ( $\text{C}_f$ ), 45.7, 41.9 ( $\text{C}_h$ ), 41.4 ( $\text{C}_g$ )

**TGA / DSC** (Heizrate 10 K / min):

Unter 100 °C Verlust von Wasser, nachfolgender Abbau von 180 °C – 600 °C bis auf 30 % der ursprünglichen Masse.

$T_g = 145$  °C

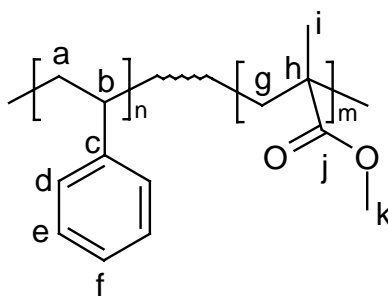
**IR-Spektrum** (KBr):

[ $\text{cm}^{-1}$ ]:  $\nu(\text{N-H})$  3460, 3260, 3051,  $\nu(\text{C}_{\text{ges.}}\text{-H})$  2920,  $\nu(\text{C=O})$  1676,  $\delta(\text{R}_2\text{NH})$  1536,  $\delta(\text{C}_{\text{ges.}}\text{-H})$  1442,  $\delta(\text{C-H, monosubst. Aromat})$  700

**UV-Spektrum:**

$\lambda_{\text{max}} = 261$  nm

VIII.10.3. *Synthese von Polystyrol-*b*-poly(methylmethacrylat) (PS-*b*-PMMA)-136 durch Polymerisation von Methylmethacrylat mit Polystyrolazoinitiator (PS-Azo)-050*



In einem 50 ml Schlenkrohr wird PS-Azo-050 (1.4 g) in Toluol gelöst. Nach Zugabe von Methylmethacrylat und Entgasen wird 40 h bei 70 °C polymerisiert. Nach Abbruch der Reaktion wird die Mischung in Methanol ausgefällt, der Niederschlag abgesaugt und getrocknet. Nach Auswaage des Polymers wird das Homo-PS mit Cyclohexan 3 d im Soxhlet extrahiert. Der Extrakt wird eingengt, in Methanol gefällt, getrocknet und ausgewogen. Der verbliebene Rückstand wird 3 d mit Acetonitril extrahiert. Der nun verbliebene Rückstand ist das PS-*b*-PMMA. Aus dem Extrakt fällt beim Abkühlen Polymer aus, das abgesaugt wird. Es

besteht ebenfalls aus PS-*b*-PMMA. Das Filtrat wird vom Lösungsmittel befreit und als Homo-PMMA identifiziert. Die gravimetrische Auswertung und die Bestimmung des Blocklängenverhältnisses sind in Abschnitt IV.8.2 besprochen. Sonstige analytische Daten von PS-*b*-PMMA-136:

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum** (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

δ<sub>H</sub> [ppm]: 7.26-6.86 (3H, H<sub>d</sub>, H<sub>f</sub>), 6.78-6.32 (2H, H<sub>e</sub>), 3.88-3.27 (3H, H<sub>k</sub>), 2.30-1.30 (4H, H<sub>b</sub>, H<sub>g</sub>, H<sub>a</sub>), 1.28-0.52 (3H, H<sub>i</sub>)

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum** (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

δ<sub>C</sub> [ppm]: 177.0-175.1 (C<sub>j</sub>), 146.1-145.3 (C<sub>c</sub>), 128.0 (2C, C<sub>e</sub>), 127.6 (2C, C<sub>d</sub>), 125.6 (C<sub>f</sub>), 53.9-50.0 (C<sub>g</sub>), 51.2 (C<sub>k</sub>), 46.4-40.4 (2C, C<sub>a</sub>, C<sub>h</sub>), 40.3 (C<sub>b</sub>), 21.8-17.8 (C<sub>i</sub>)

**GPC** (PS-Kalibrierung, THF, RI-Detektion):

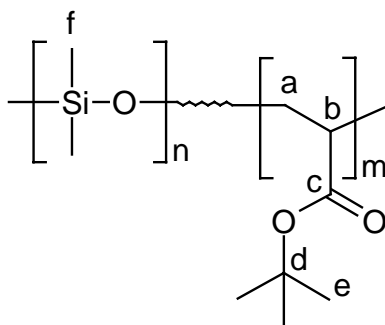
M<sub>n,gef.</sub> = 243000 g / mol, D = 3.47

#### VIII.10.4. *Synthese von Polystyrol-*b*-poly(N-vinylformamid) (PS-*b*-P(VFA)) durch Polymerisation von N-Vinylformamid mit Polystyrolazoinitiator (PS-Azo)-022*

In einem 100 ml Schlenkkolben werden 0.5 g PS-Azo-022 (M<sub>n,0</sub> = 7300 g / mol) in 15 ml Toluol gelöst, N-Vinylformamid (2,5 ml, 36 mmol) dazu gegeben und die Mischung entgast. Es wird 150 min bei 80 °C - 100 °C polymerisiert. Nach Abbruch der Polymerisation wird das Homo-PS mit Toluol im Soxhlet extrahiert. Der Extrakt wird vom Lösungsmittel befreit und zur Auswaage gebracht. Der Rückstand wird über Nacht bei 10<sup>-1</sup> mbar getrocknet und in Wasser aufgenommen. Die schleimige Aufschlämmung wird 3 h bei 15000 U / min ultrazentrifugiert. Der Überstand enthält das lösliche Homo-PVFA und wird abpipettiert. Der Rückstand wird wieder in Wasser aufgeschlämmt und der Trennvorgang durch Zentrifugation noch dreimal wiederholt. Die vereinigten Überstände werden, ebenso wie der zuletzt erneut in Wasser aufgeschlämmte Rückstand, gefriergetrocknet. Die Charakterisierung eines PS-*b*-P(VFA) ist in Abschnitt VIII.10.2 ausführlich beschrieben und die gravimetrische Auswertung wird in Abschnitt IV.8.4 diskutiert.

## VIII.11. Blockcopolymere durch ATRP

### VIII.11.1. Darstellung von Poly(dimethylsiloxan)-*b*-poly(*t*-butylacrylat) (PDMS-*b*-P(*t*-BuA))-143



Polymerisation und Aufarbeitung werden analog zur Homopolymerisation von *t*-Butylacrylat (vgl. Abschnitt VIII.8.2) durchgeführt. Anstelle von 2-Brompropionitril **41** verwendet man als Initiator Chlorbenzyl-terminiertes PDMS-Cl-113 (vgl. Abschnitt VIII.4.5). Die Polymerisationsdauer beträgt 14 h bei 90 °C. Folgende Tabelle zeigt die Zusammensetzung der Mischung:

Monomer	PDMS-Cl-113	CuBr	PMDETA
31.2 mmol	0.16 mmol	0.16 mmol	0.32 mmol

Nach Aufarbeitung werden 2.98 g PDMS-*b*-P(*t*-BuA)-143 erhalten. Umsatz: 59 %

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum** (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

δ<sub>H</sub> [ppm]: 2.40-2.05 (1H, H<sub>b</sub>), 1.93-1.20 (2H, H<sub>a</sub>), 1.43 (9H, H<sub>e</sub>), 0.08 (6H, H<sub>f</sub>)

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum** (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

δ<sub>C</sub> [ppm]: 174.6-174.3 (C<sub>c</sub>), 80.7 (C<sub>d</sub>), 42.8–42.1 (C<sub>b</sub>), 37.8 und 36.3 (C<sub>a</sub>), 28.3 (C<sub>e</sub>), 1.2 (C<sub>f</sub>)

**GPC** (PS-Kalibrierung, Toluol, RI-Detektion):

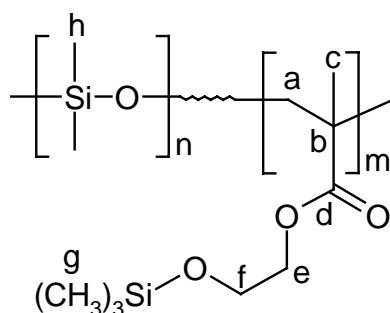
M<sub>n,gef.</sub> = 38400 g / mol, D = 1.52.

**TGA / DSC** (Heizrate 10 K / min):

Abbau beginnend bei 150 °C. Erste Stufe nach 53 % Gewichtsverlust, in etwa entsprechend der Abspaltung der *t*-Butylgruppe, dann weiterer Abbau bis zu 91 % bei 900 °C.

$T_{g, \text{PDMS-Block}} = -133 \text{ °C}$ ,  $T_{g, \text{P}(t\text{-BuA})\text{-Block}} = 43 \text{ °C}$

VIII.11.2. Darstellung von *Poly(dimethylsiloxan)-b-poly[(2-(trimethylsiloxy)ethyl)methacrylat]* (PDMS-*b*-P(TMS-HEMA))-158

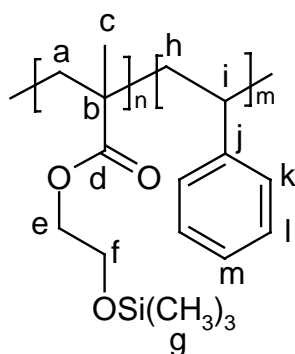


Polymerisation und Aufarbeitung werden analog zur Homopolymerisation von TMS-HEMA durchgeführt (vgl. Abschnitt VIII.8.3). Anstelle von 2-Brompropionitril **41** verwendet man als Initiator Chlorbenzyl-terminiertes PDMS (vgl. VIII.4.5). Die Polymerisationsdauer beträgt 1.5 h bei 80 °C. Folgende Tabelle zeigt die Zusammensetzung der Mischung:

Monomer	PDMS-Cl-113	CuBr	PMDETA
13.0 mmol	0.10 mmol	0.10 mmol	0.20 mmol

Nach Aufarbeitung werden 1.87 g Polymer erhalten (Umsatz: 56 %). Die Substanz liefert in der GPC ein bimodales Elugramm. Es ist noch PDMS-Cl-113 Initiatorblock im Polymer enthalten, womit das PDMS-*b*-P(TMS-HEMA)-158 nicht rein vorliegt. Die Substanz wird in dieser Form weiter verwendet, da die Verunreinigung für die weitere Umsetzung nicht störend ist und sich nach dem späteren Hydrolyseschritt (vgl. Abschnitt VIII.13.10) einfacher entfernen läßt.

### VIII.12. Blockcopolymerie durch Triazolinyll 3 kontrollierte radikalische Polymerisation – Darstellung von Polystyrol-*b*-poly[(2-(trimethylsiloxy)ethyl)methacrylat] (P(TMS-HEMA)-*b*-PS)-185



P(TMS-HEMA) mit Triazolinyllfunktion, das dargestellt wurde wie in Abschnitt VIII.9 beschrieben ist, wird in Styrol gelöst und nach Entgasen bei 120 °C gerührt. Nach dem Abbruch der Polymerisation durch Eintauchen in flüssigen Stickstoff und Auftauen der jeweiligen Probe wird das Restmonomer im Vakuum entfernt. Dazu wird die Probe mehrere Male in THF aufgelöst und wieder getrocknet sowie anschließend über Nacht bei 70 °C und  $10^{-1}$  mbar getrocknet. Im folgenden ist die Analytik von Blockcopolymer P(TMS-HEMA)-*b*-PS-185 angegeben, welches aus Makroinitiator P(TMS-HEMA)-178-6 hervorgeht (vgl. Abschnitt VI.5).

**$^1\text{H-NMR-Spektrum}$**  (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

$\delta_{\text{H}}$  [ppm]: 7.50-6.88 (3H,  $\text{H}_k, \text{H}_m$ ), 6.88-6.30 (2H,  $\text{H}_l$ ), 4.28-3.89 (2H,  $\text{H}_e$ ), 3.89-3.40 (2H,  $\text{H}_f$ ), 2.38-0.65 (8H,  $\text{H}_a, \text{H}_c, \text{H}_h, \text{H}_i$ ), 0.15(s, 9H,  $\text{H}_g$ )

**$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$**  (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

$\delta_{\text{C}}$  [ppm]: 177.6-176.9 ( $\text{C}_d$ ), 145.9 ( $\text{C}_j$ ), 128.5 ( $\text{C}_l$ ), 128.1 ( $\text{C}_k$ ), 126.1 ( $\text{C}_m$ ), 66.3 ( $\text{C}_e$ ), 60.4 ( $\text{C}_f$ ), 45.6-45.2 ( $\text{C}_a$ ), 40.8 ( $\text{C}_h$ ), 19.1-17.2 ( $\text{C}_c$ ), -0.3 ( $\text{C}_g$ )

Die Resonanz von  $\text{C}_b$  ist vom Lösungsmittelsignal um  $\delta = 53.8$  ppm verdeckt. Ein sehr breites und flaches Signal von  $\delta = 48.0$ -41.0 ppm ist  $\text{C}_i$  zuzuordnen.

**GPC** (PS-Kalibrierung, DMF, RI-Detektion):

$M_{n,gef.} = 113100 \text{ g/mol}$ ,  $D = 2.39$

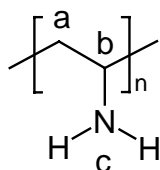
**TGA / DSC** (Heizrate 10 K / min):

Quantitativer Abbau in drei, nicht deutlich zu trennenden Stufen, beginnend bei 190 °C und endend bei 480 °C.

Es wird eine Glasstufe,  $T_g = 84 \text{ °C}$  beobachtet.

### VIII.13. Polymeranaloge Umsetzungen

VIII.13.1. *Darstellung von Poly(vinylamin) (P(VAm))-099 durch Hydrolyse von Poly(N-vinylformamid) (P(VFA))-097<sup>101</sup>*



P(VFA) (4.00 g, 5.63 mmol Formamideinheiten) werden im 100 ml Schlenkkolben in 35 ml Wasser gelöst. Natriumhydroxid (2.50 g, 6.20 mmol) werden in 15 ml Wasser gelöst. Die die Lösungen enthaltenden Kolben werden je dreimal mit der Membranpumpe evakuiert und wieder mit Argon versetzt. Die Natronlauge wird in den Kolben mit der P(VFA)-Lösung injiziert, 0,2 ml konz. Ammoniaklösung hinzu gegeben und 15 h bei 60 °C gerührt. Anschließend wird die Reaktionsmischung in Dialyseschlauch Spectrapor 6 MWCO 1000 gefüllt und 3 d gegen entsalztes Wasser dialysiert, das täglich zweimal gewechselt wird (je 2 l). Das Dialysat wird verworfen und der Rückstand wird zur Gefriertrocknung gebracht. Anschließend wird er weiter über Nacht bei  $10^{-1}$  mbar über Phosphor(V)-oxid getrocknet. Es verbleiben 2.05 g P(VAm) als weißer Schaum. Ausbeute: 82 % d. Th.

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum** (300 MHz, CD<sub>3</sub>OD):

$\delta_H$  [ppm]: 3.25-2.91 (1H, H<sub>b</sub>), 1.90-1.15 (1H, H<sub>a</sub>), 8.59 Resonanz des Formiations, welches trotz Dialyse noch zu 2 % im Produkt vorhanden ist.

**$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum** (75 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):

$\delta_{\text{C}}$  [ppm]: 47.6-47.4 ( $\text{C}_b$ ), 46.8-45.2 ( $\text{C}_a$ ), 170.3 Resonanz des Formiations.

**Elementaranalyse:**

$(\text{C}_2\text{H}_5\text{N})_n$  gef.: C 49.8 % H 11.9 % N 27.8 % (ber.: C 55.8 % H 11.7 % N 32.5 %)

Ein Grund für die Abweichungen vom theoretischen Wert ist die Hygroskopie des Polymers. Des weiteren läßt sich der Befund mit dem im Produkt verbliebenen Formiat erklären (vgl.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum).

**GPC:** Siehe Diskussion in Abschnitt IV.10

**TGA / DSC** (Heizrate 10 K / min):

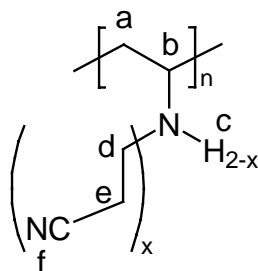
Unter 100 °C Verlust von Wasser, nachfolgend Abbau in einer Stufe von 120 bis 600 °C. Bei 600 °C sind noch 30 % der ursprünglichen Masse vorhanden.

$T_g = -6$  °C

**IR-Spektrum (KBr):**

$[\text{cm}^{-1}]$ :  $\nu(\text{N-H})$  3437,  $\nu(\text{C}_{\text{ges.}}-\text{H})$  2922,  $\delta(\text{RNH}_2)$  1590,  $\delta(\text{C}_{\text{ges.}}-\text{H})$  1438

VIII.13.2. *Darstellung von Poly[3-(vinylamino)propionitril] 28 durch Polyaddition von Acrylnitril 26 an Poly(vinylamin) (P(VAm))-062<sup>102</sup>*



$$1 \leq x \leq 2$$

In einem 100 ml Rundkolben werden P(VAm) (0.40 g, 9,29 mmol Aminoheiten) in 40 ml Isopropanol gelöst, mit frisch destilliertem Acrylnitril **26** (61.2 ml, 929 mmol) versetzt und 24 h refluxiert. Dann wird die Reaktionsmischung am Rotationsverdampfer weitgehend eingengt, in Aceton gelöst und in THF gefällt. Der Überstand wird vom klumpigen

Niederschlag abdekantiert und der Rückstand über Nacht bei  $10^{-1}$  mbar und  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  getrocknet. Es werden 1.09 g **28** erhalten. Eine prozentuale Ausbeute lässt sich nicht angeben, da der Substitutionsgrad des Polymers mit Propionitrilgruppen nicht genau zu bestimmen ist.

**$^1\text{H-NMR-Spektrum}$**  (300 MHz, DMF- $d_7$ ):

$\delta_{\text{H}}$  [ppm]: 4.33-2.15 (2H,  $\text{H}_d$ ), (1H,  $\text{H}_b$ ), (2H,  $\text{H}_e$ ), 2.15-0.50 (2H,  $\text{H}_a$ )

**$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$**  (75 MHz, DMF- $d_7$ ):

$\delta_{\text{C}}$  [ppm]: 121.0, 120.6 ( $\text{C}_f$ ), 52.5, 55.0 ( $\text{C}_b$ ), 46.7, 42.8 ( $\text{C}_d$ ), 40.4, 37.0 ( $\text{C}_a$ ), 19.6, 18.6 ( $\text{C}_e$ )

**Elementaranalyse:**

Annahme einer Propionitrilgruppe pro Aminogruppe des eingesetzten P(VAm).

( $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2$ ) $_n$  gef.: C 62.1 % H 8.0 % N 24.8 % (ber.: C 62.5 % H 8.4 % N 29.1 %)

**GPC** (PS-Kalibrierung, DMF, RI-Detektion):

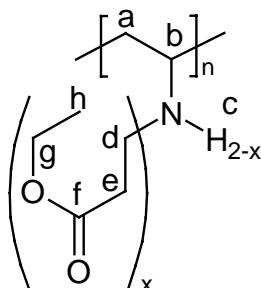
$M_{n,\text{gef.}} = 165000\text{ g/mol}$ ,  $D = 2.19$

**TGA / DSC** (Heizrate 10 K / min):

90 % Abbau in zwei Stufen. Erste Stufe 52 % von  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis  $275\text{ }^{\circ}\text{C}$  und zweite Stufe 38 % von  $275\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

$T_g = 42\text{ }^{\circ}\text{C}$

VIII.13.3. *Darstellung von Poly[3-(vinylamino)propionsäureethylester] **29** durch Polyaddition von Ethylacrylat **27** an Poly(vinylamin) (P(VAm))-062<sup>102</sup>*



$$1 \leq x \leq 2$$

In einem 100 ml Rundkolben werden P(VAm) (0.20 g, 4,65 mmol Aminoeinheiten) in 20 ml Isopropanol gelöst, mit frisch destilliertem Ethylacrylat **27** (10.1 ml, 92.9 mmol) versetzt und 24 h bei 50 °C gerührt. Dann wird die Reaktionsmischung am Rotationsverdampfer weitgehend eingeeengt, der Rückstand in 10 ml THF aufgenommen und in 80 ml kaltem Petrolether ausgefällt. Der Überstand wird vom klumpigen Niederschlag abdekantiert und der Rückstand über Nacht bei 10<sup>-1</sup> mbar und 50 °C getrocknet. Es werden 0.75 g transparentes, leicht gelbes, klebriges Polymer erhalten. Eine prozentuale Ausbeute lässt sich nicht angeben, da der Substitutionsgrad des Polymers mit Ethylpropionatgruppen nicht genau zu bestimmen ist.

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ<sub>H</sub> [ppm]: 4.26-3.74 (2H, H<sub>g</sub>), 3.20-2.50 (1H, H<sub>b</sub>, 2H, H<sub>d</sub>), 2.50-2.05 (2H, H<sub>e</sub>), 1.85-0.70 (2H, H<sub>a</sub>), 1.19 (3H, H<sub>h</sub>)

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ<sub>C</sub> [ppm]: 172.3 (C<sub>f</sub>), 60.1 (C<sub>g</sub>), 54.6, 52.3 (C<sub>b</sub>), 45.7 (C<sub>d</sub>), 41.0, 36.5 (C<sub>a</sub>), 35.2, 34.6 (C<sub>e</sub>), 14.2 (C<sub>h</sub>)

**Elementaranalyse:**

Annahme einer Ethylpropionatgruppe pro Aminogruppe des eingesetzten P(VAm).

(C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>)<sub>n</sub> gef.: C 58.9 % H 8.9 % N 7.7 % (ber.: C 58.7 % H 9.2 % N 9.8 %)

**GPC** (PS-Kalibrierung, DMF, RI-Detektion):

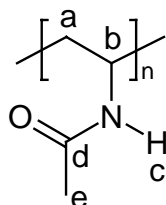
M<sub>n,gef.</sub> = 103000 g / mol, D = 1.70

**TGA / DSC** (Heizrate 10 K / min):

93 % Abbau in zwei Stufen. Erste Stufe 70 % von 100 °C bis 275 °C und zweite Stufe 23 % von 275 °C bis 500 °C.

T<sub>g</sub> = -16 °C

VIII.13.4. Darstellung von Poly(*N*-vinylacetamid) (P(VAcAm))-102 durch Acetylierung von Poly(vinylamin) (P(VAm))-099



In einem 50 ml Schlenkkolben unter Inertgasatmosphäre wird P(VAm) (0.10g, 2.33 mmol Aminoeinheiten) in 7.5 ml Eisessig unter Rühren bei 40 °C gelöst. Dann werden Pyridin (0.67 ml, 8.29 mmol) und Acetylchlorid (0.50 ml, 6.99 mmol) hinzugegeben, worauf sofort viel weißer Niederschlag entsteht. Dieser ist nach 3 d Rühren bei gleicher Temperatur wieder fast verschwunden. Dann wird 1 ml Wasser hinzugegeben und noch 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Es wird in 250 ml Aceton ausgefällt. Der Niederschlag wird in Wasser aufgenommen und 5 d dialysiert (täglich 2 l Wasser). Nach anschließender Gefriertrocknung und weiterer Trocknung über Nacht bei 10<sup>-1</sup> mbar und 40 °C werden 107 mg P(VAcAm)-102 erhalten. Ausbeute: 54 % d. Th.

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum** (300 MHz, CD<sub>3</sub>OD):

δ<sub>H</sub> [ppm]: 4.20-3.70 (1H, H<sub>b</sub>), 2.12-1.74 (1H, H<sub>e</sub>), 1.74-1.30 (2H, H<sub>a</sub>)

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum** (75 MHz, CD<sub>3</sub>OD):

δ<sub>C</sub> [ppm]: 172.7 (C<sub>d</sub>), 45.3-44.8 (C<sub>b</sub>), 42.2-39.0 (C<sub>a</sub>), 23.0 (C<sub>e</sub>)

**Elementaranalyse:**

(C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>NO)<sub>n</sub> gef.: C 51.5 % H 10.0 % N 15.7 % (ber.: C 56.5 % H 8.3 % N 16.5 %)

**GPC:** Siehe Diskussion in Abschnitt IV.10

**TGA / DSC** (Heizrate 10 K / min):

Abbau in einer Stufe von 200-520 °C. Bei 600 °C sind noch 20 % der ursprünglichen Masse vorhanden.

T<sub>g</sub> = 192 °C

**IR-Spektrum (KBr):**

[ $\text{cm}^{-1}$ ]:  $\nu(\text{N-H})$  3460, 3270, 3090,  $\nu(\text{C}_{\text{ges.}}-\text{H})$  2920,  $\nu(\text{C=O})$  1660,  $\delta(\text{R}_2\text{NH})$  1556,  $\delta(\text{C}_{\text{ges.}}-\text{H})$  1438

*VIII.13.5. Versuch zur Darstellung von Polystyrol-*b*-poly(vinylamin) (PS-*b*-P(VAm)) durch Hydrolyse von Polystyrol-*b*-poly(*N*-vinylformamid) (PS-*b*-P(VFA))*

Die Durchführung erfolgt analog der Hydrolyse des Homo-P(VFA)-097 in Abschnitt VIII.13.1, wobei die Mischung hier während der gesamten Reaktion inhomogen ist. Aus 0.60 g PS-*b*-P(VFA) werden 0.40 g PS-*b*-P(VAm) als weißer Schaum erhalten. Es handelt sich um ein Teilhydrolysat, weshalb keine Angabe einer Ausbeute erfolgt.

**IR-Spektrum (KBr):**

[ $\text{cm}^{-1}$ ]:  $\nu(\text{N-H})$  3385,  $\nu(\text{C}_{\text{ges.}}-\text{H})$  2920,  $\nu(\text{C=O})$  1676,  $\delta(\text{RNH}_2)$  1580,  $\delta(\text{C}_{\text{ges.}}-\text{H})$  1442,  $\delta(\text{C-H, monosubst. Aromat})$  700

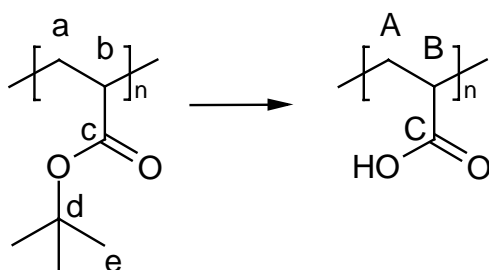
*VIII.13.6. Versuch zur Darstellung von Polystyrol-*b*-poly(*N*-vinylacetamid) (PS-*b*-P(VAcAm)) durch Acetylierung von Polystyrol-*b*-poly(vinylamin) PS-*b*-P(VAm)*

Die Durchführung erfolgt analog der Acetylierung des Homo-P(VAm) in Abschnitt VIII.13.4, wobei hier während der gesamten Reaktion eine inhomogene Mischung vorliegt. Aus 0.18 g PS-*b*-P(VAm) resultieren 0.17 g PS-*b*-P(VAm) als weißer Schaum.

**IR-Spektrum (KBr):**

[ $\text{cm}^{-1}$ ]:  $\nu(\text{N-H})$  3491, 3275, 3082,  $\nu(\text{C}_{\text{ges.}}-\text{H})$  2920,  $\nu(\text{C=O})$  1673,  $\delta(\text{R}_2\text{NH})$  1548,  $\delta(\text{C}_{\text{ges.}}-\text{H})$  1442,  $\delta(\text{C-H, monosubst. Aromat})$  700

VIII.13.7. Darstellung von Poly(acrylsäure) (PAS)-167 durch Pyrolyse von Poly(*t*-butylacrylat) (P(*t*-BuA))-131



Wie in Abschnitt VIII.8.2 beschrieben dargestelltes P(*t*-BuA)-131 (0.2 g) wird in einem 50 ml Schlenkkolben für 12 h bei  $10^{-2}$  mbar auf 220 °C getempert. Es wird Gasentwicklung beobachtet. Das Produkt wird in DMF (mit 5 % Wasser) gelöst und anschließend wieder vom Lösungsmittel befreit. In quantitativer Ausbeute werden 115 mg PAS, welche noch 4-8 % der anfänglich vorhandenen tert.-Butylgruppen trägt, erhalten.

**$^1\text{H-NMR-Spektrum}$**  (300 MHz, DMF- $d_7$ , 70 °C):

$\delta_{\text{H}}$  [ppm]: 2.71-2.23 (2H,  $\text{H}_{\text{B}}$ ,  $\text{H}_{\text{b}}$ ), 2.15-0.80 (4H,  $\text{H}_{\text{A}}$ ,  $\text{H}_{\text{a}}$ ), 1.50 (9H,  $\text{H}_{\text{e}}$ )

Bei  $\delta = 7.23$  ppm ist ein wenig intensives Signal zu verzeichnen, für das keine Zuordnung gemacht werden kann.

**$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$**  (75 MHz, DMF- $d_7$ ):

$\delta_{\text{C}}$  [ppm]: 176.6 ( $\text{C}_{\text{C}}$ ), 175.7-174.5 ( $\text{C}_{\text{c}}$ ), 80.8 ( $\text{C}_{\text{d}}$ ), 42.2–41.7 ( $\text{C}_{\text{B}}$ ,  $\text{C}_{\text{b}}$ ), 37.7–36.6 ( $\text{C}_{\text{A}}$ ,  $\text{C}_{\text{a}}$ ), 28.1 ( $\text{C}_{\text{e}}$ )

Bei  $\delta = 128.9$  ppm ist eine wenig intensive Resonanz zu verzeichnen, für die keine Zuordnung gemacht werden kann.

**GPC** (PS-Kalibrierung, DMF, RI-Detektion):

$M_{\text{n,gef.}} = 76000$  g / mol,  $D = 1.45$

**TGA / DSC** (Heizrate 10 K / min):

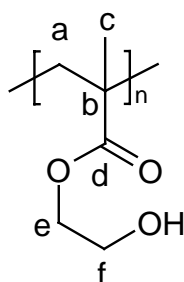
50 °C – 110 °C Gewichtsverlust von 2 %, mutmaßlich Wasser. Von 140 °C bis 600 °C kontinuierlicher Abbau bis auf 11 % der Einwaage.

$T_{\text{g}} = 108$  °C

**Elementaranalyse:**

$(C_3H_4O_2)_n$  gef.: C 50.7 % H 7.1 % (ber.: C 50.0 % H 5.6 %)

VIII.13.8. *Synthese von Poly[(2-hydroxyethyl)methacrylat] (P(HEMA))-163 durch Hydrolyse von Poly[(2-(trimethylsiloxy)ethyl)methacrylat] (P(TMS-HEMA))-139<sup>142</sup>*



P(TMS-HEMA)-139 (0.2 g) werden in 5 ml THF gelöst. Die Lösung wird unter Rühren bei Raumtemperatur mit Salzsäure (0.3 ml,  $c = 1.5 \text{ mol/l}$ ) versetzt, worauf sofort weißer Niederschlag entsteht. Nach 20 Minuten Rühren wird die Reaktionsmischung in 50 ml Wasser geschüttet und dekantiert. Der verbleibende, klumpige Rückstand wird in 20 ml Methanol gelöst. Die Lösung wird auf 5 ml eingengt und das enthaltene P(HEMA) in 50 ml Diethylether ausgefällt. Nach Filtration über Glasfiliertiegel D4 wird noch einmal umgefällt, dekantiert und getrocknet. Es werden 90 mg P(HEMA)-163 erhalten. Ausbeute: 70 % d. Th.

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum** (300 MHz, CD<sub>3</sub>OD):

$\delta_H$  [ppm]: 4.45-3.95 (2H, H<sub>e</sub>), 3.95-3.58 (2H, H<sub>f</sub>), 2.55-1.55 (2H, H<sub>a</sub>), 1.55-0.65 (3H, H<sub>c</sub>)

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum** (75 MHz, CD<sub>3</sub>OD):

$\delta_C$  [ppm]: 179.7-178.6 (C<sub>d</sub>), 67.7 (C<sub>e</sub>), 60.7-60.6 (C<sub>f</sub>), 55.6-53.4 (C<sub>b</sub>), 48.7-46.1 (C<sub>a</sub>), 19.8-17.8 (C<sub>c</sub>)

**GPC** (PS-Kalibrierung, DMF, RI-Detektion):

$M_{n,gef.} = 143000 \text{ g/mol}$ ,  $D = 1.41$

**TGA / DSC** (Heizrate 10 K / min):

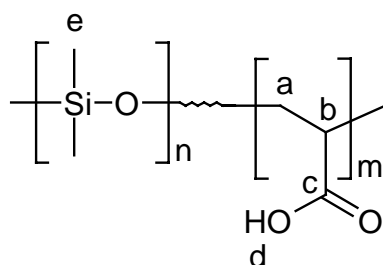
Quantitativer Abbau in einer Stufe, beginnend bei 200 °C und maximal bei 550 °C.

$T_g = 108 \text{ °C}$

**Elementaranalyse:**

$(C_6H_{10}O_3)_n$  gef.: C 53.7 % H 7.6 % (ber.: C 55.4 % H 7.7 %)

VIII.13.9. Darstellung von Poly(dimethylsiloxan)-*b*-Poly(acrylsäure) (PDMS-*b*-PAS)-177 durch Pyrolyse von Poly(dimethylsiloxan)-*b*-poly(*t*-butylacrylat) (PDMS-*b*-P(*t*-BuA))-143



Das in Abschnitt VIII.11.1 beschriebene PDMS-*b*-P(*t*-BuA)-143 (347 mg) wird in einem 50 ml Schlenkkolben für 14 h bei  $10^{-2}$  mbar bei 220 °C getempert. Es wird Gasentwicklung beobachtet, nach deren Beendigung 213 mg PDMS-*b*-PAS-177 erhalten werden.

**$^1\text{H-NMR-Spektrum}$**  (300 MHz, DMF- $d_7$ ):

$\delta_H$  [ppm]: 13.3-11.7 und 4.3-3.0 (1H,  $H_d$ ), 2.65-2.13 (1H,  $H_b$ ), 2.10-1.05 (2H,  $H_a$ ), 0.13 (6H,  $H_e$ )

**$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$**  (75 MHz, DMF- $d_7$ ):

$\delta_C$  [ppm]: 176.7 ( $C_c$ ), 42.3–41.7 ( $C_b$ ), 37.0 ( $C_a$ ), 1.39 ( $C_e$ )

**GPC** (PS-Kalibrierung, DMF, RI-Detektion):

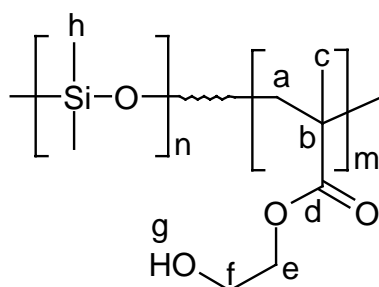
$M_{n,gef.} = 55500 \text{ g / mol}$ ,  $D = 1.64$

**TGA / DSC** (Heizrate):

40 °C – 70 °C, 0.6 % Masseverlust mutmaßlich Wasser. 7 % Abbau von 100 °C – 170 °C und 73 % Abbau von 170 °C – 600 °C.

$T_g = 99 \text{ °C}$ .

VIII.13.10. *Synthese von Poly(dimethylsiloxan)-b-poly[(2-hydroxyethyl)methacrylat] (PDMS-b-P(HEMA))-170 durch Hydrolyse von Poly(dimethylsiloxan)-b-poly[(2-(trimethylsiloxy)ethyl)methacrylat] (PDMS-b-P(TMS-HEMA))-159*



Wie in Abschnitt VIII.11.2 beschrieben, dargestelltes PDMS-*b*-P(TMS-HEMA)-159 (1.04 g, enthält PDMS-Homopolymer), wird in 25 ml THF gelöst. Die Lösung wird unter Rühren bei Raumtemperatur mit Salzsäure (1.5 ml,  $c = 1.5 \text{ mol/l}$ ) versetzt, worauf sofort weißer Niederschlag entsteht. Nach 20 min Rühren wird trübe Suspension mit verd. Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert. Nach Entfernen des THF am Rotationsverdampfer wird die Mischung in 50 ml Wasser aufgenommen und über ein Faltenfilter filtriert. Der Rückstand wird in 30 ml Methanol gelöst, auf 10 ml eingengt und das enthaltene PDMS-*b*-P(HEMA) in 100 ml Petrolether 40/60 ausgefällt. Nach erneuter Filtration über Faltenfilter wird das verbliebene Polymer anschließend für 6 h in einer Soxhlet-Apparatur mit Petrolether extrahiert. Die vereinigten Petroletherphasen sowie der Rückstand werden getrocknet und zur Auswaage gebracht. Aus den Petroletherphasen werden 135 mg PDMS ( $M_n = 5900 \text{ g/mol}$ ,  $D = 1.10$ ) erhalten. Den Rückstand bilden 390 mg PDMS-*b*-P(HEMA)-170.

**$^1\text{H-NMR-Spektrum}$**  (300 MHz, DMF- $d_7$ ):

$\delta_{\text{H}}$  [ppm]: 5.30-4.70 (1H,  $H_g$ ), 4.35-3.87 (2H,  $H_e$ ), 3.87-3.60 (2H,  $H_f$ ), 2.42-1.45 (2H,  $H_a$ ), 1.45-0.51 (3H,  $H_c$ ), 0.13 (6H,  $H_h$ )

**$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$**  (75 MHz, DMF- $d_7$ ):

$\delta_{\text{C}}$  [ppm]: 178.4-177.4 ( $C_d$ ), 67.1 ( $C_e$ ), 59.9 ( $C_f$ ), 54.7-52.1 ( $C_b$ ), 46.3-45.3 ( $C_a$ ), 19.4-17.2 ( $C_c$ ), 1.4 ( $C_h$ )

**GPC** (PS-Kalibrierung, DMF, RI-Detektion):

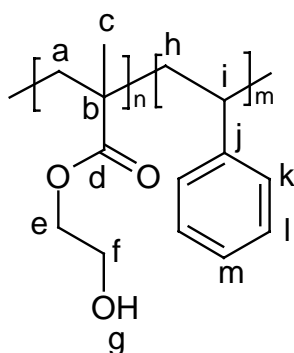
$M_{n,gef.} = 133800 \text{ g/mol}$ ,  $D = 1.67$

**TGA / DSC** (Heizrate 10 K / min):

Abbau in drei Stufen. Erste Stufe 7 % von 115 °C – 210 °C, zweite Stufe 82 % von 230 °C – 435 °C und dritte Stufe 10 % Abbau von 435 °C – 550 °C

Kein eindeutiges  $T_g$  detektierbar.

VIII.13.11. *Synthese von Poly[(2-hydroxyethyl)methacrylat]-b-polystyrol (P(HEMA)-b-PS)-186 durch Hydrolyse von Poly[(2-(trimethylsiloxy)ethyl)methacrylat]-b-polystyrol (P(TMS-HEMA)-b-PS)-185*



374 mg des zuvor in Abschnitt 0 beschriebenen P(TMS-HEMA)-b-PS-185 werden in 15 ml DMF gelöst und mit Salzsäure (1.5 ml,  $c = 1.5 \text{ mol/l}$ ) versetzt. Nach 20 min Rühren wird mit im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Das Polymer wird mit Diethylether gerührt, filtriert und der Rückstand getrocknet. Es werden 221 mg P(HEMA)-b-PS-186 isoliert.

**$^1\text{H-NMR-Spektrum}$**  (300 MHz, DMF- $d_7$ ):

$\delta_H$  [ppm]: 7.48-6.91 (3H,  $H_k, H_m$ ), 6.91-6.37 (2H,  $H_l$ ), 5.15-4.85 (1H,  $H_g$ ), 4.23-3.88 (2H,  $H_e$ ), 3.88-3.60 (2H,  $H_f$ ), 2.52-1.28 (5H,  $H_a, H_h, H_i$ ), 1.28-0.65 (3H,  $H_c$ )

**$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$**  (75 MHz, DMF- $d_7$ ):

$\delta_C$  [ppm]: 178.4-177.4 ( $C_d$ ), 146.1-145.7 ( $C_j$ ), 128.7 ( $C_l$ ), 128.2 ( $C_k$ ), 126.3 ( $C_m$ ), 67.1 ( $C_e$ ), 59.9 ( $C_f$ ), 54.6-52.4 ( $C_b$ ), 45.6-45.2 ( $C_a$ ), 41.0 ( $C_h$ ), 18.9-15.4 ( $C_c$ )

Die Resonanz von  $C_i$  wird nicht detektiert.

**GPC** (PS-Kalibrierung, DMF, RI-Detektion):

$M_{n,gef.} = 117100 \text{ g / mol}$ ,  $D = 2.37$

**TGA / DSC** (Heizrate 10 K / min):

Quantitativer Abbau, beginnend bei 200 °C und endend bei 510 °C.

$T_g = 99 \text{ °C}$

## IX. Literaturverzeichnis

- <sup>1</sup> M. Morton; Anionic Polymerization: Principles and Practice; Academic Press; New York (1983).
- <sup>2</sup> I. W. Hamley; The Physics of Block Copolymers; 1<sup>st</sup> ed.; Oxford University Press, Inc.; New York (1998).
- <sup>3</sup> F. S. Bates; Science **251**, 898 (1991).
- <sup>4</sup> Der Hildebrand-Löslichkeitsparameter  $\delta$  ist definiert als Quadratwurzel der kohäsiven Energiedichte:  $\delta = (E / V)^{1/2}$ . V ist das Molvolumen des reinen Solvents und E ist die Verdampfungsenergie.  $\delta$  ist eine wichtige Größe zur Vorhersage von Löslichkeiten (auch zweier Polymere ineinander). Ausführliche Herleitungen verschiedener Löslichkeitsparameter sind gegeben in: C. M. Hansen; Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook; CRC Press; New York (2000).
- <sup>5</sup> R.-J. Roe, D. Rigby; Advances in Polymer Science **82**, 103 (1987).
- <sup>6</sup> P. Gaillard, M. Ossenbach-Suater, G. Riess; Makromol. Chem. Rapid Commun. **1**, 771 (1980).
- <sup>7</sup> Encyclopedia of Polymer Science and Engineering; ed.: H. F. Mark; 2<sup>nd</sup> ed.; Vol. 2; p. 398; Wiley-Interscience; New York (1985).
- <sup>8</sup> Z. Tuzar, P. Kratochvil; Adv. Colloid Interface Sci. **6**, 201 (1976).
- <sup>9</sup> T. F. Tadros, F.A. Waite; Brit. UK Pat. Appl. 2,026,341 (an Imperial Chemical Industries, Ltd.) (1980).
- <sup>10</sup> I. R. Schmolka in „Polymers for Controlled Drug Delivery“; ed. P.J. Tarcha; CRC Press; Boston (1991).
- <sup>11</sup> L. G. Lundstedt, I. R. Schmolka in Block and Graft Copolymerization; ed. R. J. Ceresa; Vol. 2; John Wiley & Sons Inc.; New York (1976).
- <sup>12</sup> W.-D. Hergeth, P. Bloß, F. Biedenweg, P. Abendroth, K. Schmutzler, S. Wartewig; Makromol. Chem. **191**, 2949 (1990).
- <sup>13</sup> H. G. Elias; Makromoleküle; Bd. 1; fünfte Aufl.; Hüthig und Wepf Verlag; Heidelberg (1990).

- 
- <sup>14</sup> A. Noshay, J. E. Mc Grath; *Block Copolymers: Overview and Critical Survey*; Academic Press; New York (1977).
- <sup>15</sup> E. J. Goethals; *Telechelic Polymers: Synthesis and Applications*; CRC Press, Inc. (1989).
- <sup>16</sup> I. Yilgör, J. E. McGrath; *Polysiloxane Copolymers in Adv. in Polym. Sci.* **86**; Springer Verlag; Berlin Heidelberg (1988).
- <sup>17</sup> M. Szwarc; *Carbanions, Living Polymers and Electron Transfer Process*; Wiley Interscience; New York (1968).
- <sup>18</sup> J. P. Kennedy, B. Ivan; *Designed Polymers by Carbocationic Macromolecular Engineering: Theory and Practice*; Hanser; München (1991).
- <sup>19</sup> T. Higashimura, S. Aoshima, M. Sawamoto; *Macromol. Chem., Macromol. Symp.* **13/14**, 457 (1988).
- <sup>20</sup> O. W. Webster, W. R. Hertler, D. Y. Sogah, W. B. Farnham, T. V. Rajanbu; *J. Am. Soc.* **105**, 5706 (1983).
- <sup>21</sup> G. C. Eastmond, O. W. Webster in *New Methods of Polymer Synthesis*; ed.: J. R. Ebdon; p. 22; Blackie & Sons; New York (1991).
- <sup>22</sup> *Ring Opening Polymerization – Kinetics, Mechanisms and Synthesis*; ed.: J. E. McGrath; ACS Symposium Series; 187<sup>th</sup>; St. Louis, Mo; (1985).
- <sup>23</sup> A. Echte; in *Handbuch der technischen Polymerchemie*; 1. Aufl., VCH; Weinheim (1993).
- <sup>24</sup> A. E. Woodward, G. Smets; *J. Polym. Sci.* **17**, 51 (1955).
- <sup>25</sup> G. S. Anand, H. G. Stahl, W. Heitz; *Makromol. Chem.* **183**, 1685 (1982).
- <sup>26</sup> I. Piirma, L. H. Chou; *J. Appl. Polym. Sci.* **24**, 2051 (1979).
- <sup>27</sup> J. C. Brosse, J. C. Lenain, G. Legeay; *J. Appl. Polym. Sci. Polym. Symp.* **36**, 177 (1981).
- <sup>28</sup> *Controlled/Living Radical Polymerization – Progress in ATRP, NMP and RAFT*; ACS Symposium Series 768; ed.: K. Matyjaszewski (2000).
- <sup>29</sup> D. H. Richards; *Br. Polym. J.* **12**, 89 (1980).
- <sup>30</sup> F. Schue in *New Methods of Polymer Synthesis*; ed.: J. R. Ebdon; p. 107; Blackie & Sons; New York (1991).
- <sup>31</sup> Y. Yagci, M. K. Mishra in *Macromolecular Design: Concepts and Practice* ed.: M. K. Mishra; p. 391; *Polymer Frontiers International* (1994).

- 32 B. Vollmert; Grundriß der makromolekularen Chemie; Bd. 1; Vollmert Verlag; Karlsruhe (1988).
- 33 G. Odian; Principles of Polymerization; 3<sup>rd</sup> ed.; John Wiley & Sons; New York (1992).
- 34 G. V. Schulz; Z. phys. Chem. **B43**, 25 (1939).
- 35 Mc Grath, (Hrsg.) Anionic Polymerisation, Kinetics, Mechanism and Synthesis; ACS Symposium Series 166 (1981).
- 36 A. Hirao; M. Hayashi; Acta Polym. **50**, 219 (1999).
- 37 B. Vollmert; Grundriß der makromolekularen Chemie; Bd. 3; Vollmert Verlag; Karlsruhe (1988).
- 38 M. Szwarc; M. Van Beylen; Ionic Polymerization and Living Polymers; Chapman & Hall; New York (1993).
- 39 T. Fukuda, A. Goto, K. Ohno; Macromol. Rapid Commun. **21**, 151 (2000).
- 40 A. Bledzki, H. Balard, D. Braun; Makromol. Chem. **182**, 3195 (1981).
- 41 D. Braun, S. Steinhauer-Beißer; Angew. Makromol. Chem. **239**, 43 (1996).
- 42 G. Moad, E. Rizzardo, D. H. Solomon; Polym. Bull. **6**, 589 (1982).
- 43 D. H. Solomon, E. Rizzardo, P. Cacioli; U. S. Patent 4,581,429 (1986).
- 44 N. A. Listigovers, M. K. Georges, P. G. Odell, B. Keoshkerian; Macromolecules **29**, 8992 (1996).
- 45 D. Colombani, M. Steenbock, M. Klapper, K. Müllen; Macromol. Rapid Commun. **18**, 243 (1997).
- 46 M. Steenbock, M. Klapper, K. Müllen; Macromol. Chem. Phys. **199**, 763 (1998).
- 47 M. Steenbock; Dissertation; Mainz (1998).
- 48 T. Otsu, M. Yoshida, T. Tazaki; Makromol. Chem. Rapid Commun. **3**, 133 (1982).
- 49 E. Rizzardo et al.; Macromol. Symp. **143**, 291-307 (1999).
- 50 J.-S. Wang, K. Matyjaszewski; J. Am. Chem. Soc. **117**, 5614 (1995).
- 51 J.-S. Wang, K. Matyjaszewski; Macromolecules **28**, 7572 (1995).
- 52 M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura; Macromolecules **28**, 1721 (1995).
- 53 Y. Kotani, M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto; Macromolecules **29**, 6979 (1996).
- 54 P. Kurtz, H. Disselnkötter; Ger. Offenl. 1,228,246 und 1,224,304 (an Bayer) (1965).
- 55 P. Kurtz, H. Disselnkötter; Liebigs Ann. Chem. **764**, 69 (1972).

- <sup>56</sup> H. Jensen, E. Schmidt, M. Mitzlaff, J. Cramer, R. Pistovius, R. Pietsch, K. Dehmer; U. S. Pat. 4,322,271 (an Hoechst) (1982).
- <sup>57</sup> A. Oftring, E. Hahn, R. Fikentscher; U. S. Pat. 4,670,591 (an BASF) (1987).
- <sup>58</sup> F. Brunnmüller, M. Kroener, W. Götze; Eur. Patent 0,184,074 (an BASF) (1986).
- <sup>59</sup> D. J. Dawson, K. M. Otteson; U. S. Pat. 4,490,557 (an Dynapol) (1984).
- <sup>60</sup> R. K. Pinschmidt Jr., W. L. Renz, W. E. Carroll, K. Yacoub, J. Drescher, A. F. Nordquist, N. Chen; J. M. S. – Pure Appl. Chem. **A34**(10), 1885 (1997).
- <sup>61</sup> Technisches Merkblatt über N-Vinylformamid; Mitsubishi Kasei.
- <sup>62</sup> R. K. Pinschmidt Jr., D. J. Sagl; Polyvinylamine in Polymeric Materials Encyclopedia; ed.: J. C. Salamone; p. 7095; CRC Press New York (1996).
- <sup>63</sup> M. L. Hallensleben; Ullmann's Encyclopedia of Polymer Science and Engineering; 5<sup>th</sup> ed.; ed.: B. Elvers, S. Hawkins, G. Schulz; Vol. A21, p. 752; (1992).
- <sup>64</sup> W. E. Hanford, H. B. Stevenson; U. S. Pat. 2,365,340 (an E. I. DuPont) (1944).
- <sup>65</sup> D. D. Reynolds, W. O. Kenyon; J. Am. Chem. Soc. **69**, 911 (1947).
- <sup>66</sup> H. J. Tanaka; J. Polym. Sci. Part B; **16**, 87 (1978).
- <sup>67</sup> R. Hart; Makromol. Chem. **32**, 51 (1959).
- <sup>68</sup> H. Uyama, H. Kato, S. Kobayashi; Polym. J. **26**, 858 (1994).
- <sup>69</sup> R. Hart; J. Polym. Sci. **29**, 629 (1958).
- <sup>70</sup> W. Storck, G. Manecke; Makromol. Chem. **110**, 207 (1967).
- <sup>71</sup> D. J. Dawson, R. D. Gless, R. E. Wingard Jr.; J. Am. Chem. Soc. **98**, 5996 (1976).
- <sup>72</sup> R. W. Stackman, R. H. Summerville; Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. **24**, 242 (1985).
- <sup>73</sup> C. G. Overberger, S. Kikiyotani; J. Polym. Sci. Chem. Ed. **21**, 525 (1983).
- <sup>74</sup> D. J. Dawson, P. J. Brock; U. S. Pat. 4,393,174 (an Dynapol) (1983).
- <sup>75</sup> S. Spange, A. Madl, U. Eismann, J. Utecht; Macromol. Rapid Com. **18**, 1075 (1997).
- <sup>76</sup> A. Madl, S. Spange, T. Waldbach, E. Anders, N. Mahr; Macromol. Chem. Phys. **200**, 1495 (1999).
- <sup>77</sup> R. Fikentscher, M. Kroener; Offenlegungsschrift DE 4,030,380 (1992).
- <sup>78</sup> Interne Mitteilung C. Troccon; Max-Planck-Institut für Polymerforschung; Mainz; voraussichtliche schriftliche Quelle: Dissertation (2001).
- <sup>79</sup> A. Negele, M. Rübenacker, J. Utecht, H. Meixner; Offenlegungsschrift DE 196,51,243 (1998).

- 80 A. Bledzki, D. Braun, W. Menzel, K. Titzschkau; *Makromol. Chem.* **184**, 745 (1983).
- 81 D. Braun, H. Cherdrón, W. Kern; *Praktikum der makromolekularen organischen Chemie* dritte Aufl.; S. 178; Hüthig Verlag, Heidelberg (1979).
- 82 F. A. Bovey; *High Resolution NMR of Macromolecules*; Academic Press; New York (1972).
- 83 M. Morton; *Anionic Polymerization: Principles and Practice*; Academic Press, New York, London (1983).
- 84 A. Hirao, M. Hayashi; *Acta Polym.* **50**, 219 (1999).
- 85 J. M. Catala, J. F. Broscato, E. Franta, J. Brossas in *Anionic Polymerization: Kinetics, Mechanisms and Synthesis*; ed. J. E. McGrath; ACS Symposium Series **166**, 483 (1981).
- 86 R. P. Quirk, W. C. Chen; *J. Polym. Chem.: Polym. Chem. Ed.* **22**, 2993 (1984).
- 87 Y. Vinchon, R. Reeb, G. Riess; *Eur. Polym. J.* **12**, 317 (1976).
- 88 G. Riess, R. Reeb. *Polym. Prep.* **21**, 55 (1980).
- 89 M. Szwarc; *Nature* **178**, 1168 (1956).
- 90 L. J. Fetters, E. M. Firer; *Polymer* **18**, 306 (1977).
- 91 J. Franck, J. Rabinowitch; *Trans. Faraday Soc.* **30**, 120 (1934).
- 92 C. Walling; *Free Radicals in Solution*; S. 565 ff; John Wiley & Sons, Inc; New York; (1957).
- 93 *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*; ed. M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh; 4. überarb. Aufl.; Stuttgart; Thieme (1991).
- 94 O. Nuyken, L. Dyckerhoff, R. Kerber; *Angew. Makromol. Chem.* **143**, 11 (1986).
- 95 R. Kollfrath, O. Nuyken, B. Voit; *Polym. Prepr.* **37**(2), 407 (1996).
- 96 O. Nuyken, L. Dyckerhoff, H. Schuster, R. Kerber; *Makromol. Chem.* **184**, 2251 (1983).
- 97 R. Kerber, O. Nuyken; *Makromol. Chem.* **164**, 183 (1973).
- 98 B. B. Corson, R. W. Scott, C. E. Vose; *Org. Synth., Coll. Vol.* **2**, 379 (1943).
- 99 Die Zerfallskonstante der ähnlichen Verbindung 3-[(1,1-Dicyanoethyl)azo]styrol bei 60 °C wurde bestimmt zu  $2,5 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ . (R. Kerber, O. Nuyken, M. Dorn; *Makromol. Chem.* **179**, 1803 (1979).
- 100 *Polymer Handbook*; ed. J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke; 4<sup>th</sup> ed.; p.II-84; Wiley-Interscience (1999).

- <sup>101</sup> R. J. Badesso, A. F. Nordquist, R. K. Pinschmidt Jr., D. J. Sagl in *Hydrophilic Polymers*; ed.: E. Glass; ACS Wahington (1995).
- <sup>102</sup> T. Fischer, W. Heitz; *Macromol. Chem. Phys.* **195**, 679 (1994).
- <sup>103</sup> *Römpp Lexikon – Chemie*; 10. Aufl.;Hrsg.: J. Falbe, M. Regitz; Thieme Verlag Stuttgart (1996).
- <sup>104</sup> C. Eaborn; *Organosilicon Compounds*; Butterworths Sci. Publ.; London (1960).
- <sup>105</sup> E. G. Rochow; *Silicon and Silicones*; Springer Verlag; Berlin Heidelberg (1987).
- <sup>106</sup> P. F. Bruins; *Silicone Technology*; Wiley; New York (1970).
- <sup>107</sup> W. Lynch; *Handbook of Silicon Rubber Fabrication*; Van Nostrand and Reinhold; New York (1978).
- <sup>108</sup> C. Friedel, J. M. Crafts; *Liebigs Ann. Chem.* **136**, 302 (1865).
- <sup>109</sup> C. Friedel, A. Ladenburg; *Liebigs Ann. Chem.* **159**, 259 (1871).
- <sup>110</sup> F. S. Kipping; *Proc. Royal Soc. [London]; Ser A* **159**, 139 (1937).
- <sup>111</sup> E. G. Rochow; U S. Pat. 2,380,995 (to General Electric Co.) (1941).
- <sup>112</sup> R. Müller; German (East) Pat. 5,348 (1942).
- <sup>113</sup> I. Yilgör, J. E. McGrath; *Polysiloxane Copolymers in Adv. in Polym. Sci.* **86**; Springer Verlag; Berlin Heidelberg (1988).
- <sup>114</sup> A. Noshay, J. E. Mc Grath; *Block Copolymers: Overview and Critical Survey*; Academic Press; New York (1977).
- <sup>115</sup> *Block Copolymers*; ed.: D. C. Allport, W. H. Janes; Halstead Press; New York (1972).
- <sup>116</sup> H. Burell; *Solubility Parameter Values in Polymer Handbook*; ed.: J. Brandrup, E. H. Immergut; 2<sup>nd</sup> ed.; p IV 337; John Wiley; New York (1975).
- <sup>117</sup> D. Tyagi, G. L. Wilkes, I. Yilgör, J. E. McGrath; *Polym. Bull.* **8**, 543 (1982).
- <sup>118</sup> D. Tyagi, I. Yilgör, J.E. McGrath, G. L. Wilkes; *Polymer* **25**, 1807 (1984).
- <sup>119</sup> J. L. Kendall, D. A. Canelas, J. L. Lang, J. M. DeSimone; *Chem. Rev.* **99**(2), 543 (1999).
- <sup>120</sup> D. A. Canelas, J. M. DeSimone; *Macromolecules*, **30**, 5673 (1997).
- <sup>121</sup> G. Riess, G. Hurtrez, P. Bahadur; *Block Copolymers in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*; ed: H. F. Mark; 2nd ed.; Vol 2, p. 324; John Wiley & Sons (1985).
- <sup>122</sup> A. K. Sha'aban et al.; *Polym. Prep.* **24**(2), 130 (1983).

- <sup>123</sup> P. Chaumont, G. Beinert, J. Herz, P. Rempp; *Polymer* **22**, 663 (1981).
- <sup>124</sup> B. M. Baysal, N. Uyanik, E. E. Hamurcu, M. Cvetkovska; *J. Appl. Polym. Sci.* **60**, 1369 (1996).
- <sup>125</sup> H. Inoue, A. Ueda, S. Nagai; *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **26**, 1077 (1988).
- <sup>126</sup> P.C. Juliano; *New Silicone Elastoplastics*; Tech Information Ser.; No. 74CRD172; General Electric Co; Schenectady, N. Y. (1974).
- <sup>127</sup> A. H. E. Müller, L. Lochmann, J. Trevokal, *Makromol. Chem.* **187**, 1473 (1986).
- <sup>128</sup> J. V. Crivello, J. L. Lee, D. A. Conlon; *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **24**, 1251 (1986).
- <sup>129</sup> A. Bledzki, H. Balard, D. Braun; *Makromol. Chem.* **182**, 3195 (1981).
- <sup>130</sup> A. Bledzki, D. Braun, W. Menzel, K. Titzschkau; *Makromol. Chem.* **184**, 745 (1983).
- <sup>131</sup> C. P. Reghunadhan Nair, G. Clouet; *Macromolecules* **23**, 1361 (1990).
- <sup>132</sup> D. A. Canelas, D. E. Betts, J. M. DeSimone; *Macromolecules* **31**, 6794 (1998).
- <sup>133</sup> E. Yoshida, S. Tanimoto; *Macromolecules* **30**, 4018 (1997).
- <sup>134</sup> J.-S. Wang, K. Matyjaszewski; *Macromolecules* **28**, 7901 (1995).
- <sup>135</sup> J. Qiu, K. Matyjaszewski; *Acta Polymer.* **48**, 169 (1997).
- <sup>136</sup> K. Matyjaszewski, S. M. Jo, H. Paik, S. G. Gaynor; *Macromolecules* **30**, 6398 (1997).
- <sup>137</sup> Y. Nakagawa, K. Matyjaszewski; *Polym. Preprints* **37**(2), 270 (1996).
- <sup>138</sup> Y. Nakagawa, P. J. Miller, K. Matyjaszewski; *Polymer* **39**(21), 5163 (1998).
- <sup>139</sup> *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*; ed: H. F. Mark; 2nd ed.; Vol. 1, p. 169, 220; J. Wiley & Sons (1985).
- <sup>140</sup> *Encyclopedia of Materials Science and Engineering*; ed: M.B. Bever; 1st ed.; Pergamon Press (1986).
- <sup>141</sup> K. Haimer; *Dissertation – Johannes Gutenberg-Universität Mainz* (1998).
- <sup>142</sup> H. Mori, O. Wakisaka, A. Hirao, S. Nakahama; *Makromol. Chem. Phys.* **195**, 3213 (1994).
- <sup>143</sup> T. E. Patten, K. Matyjaszewski; *Adv. Mater.* **10**, 901 (1999).
- <sup>144</sup> S. Coca, K. Davis, P. Miller, K. Matyjaszewski; *Polym. Prep.* **38**(1), 689 (1997).
- <sup>145</sup> E. J. Ashford, V. Naldi, R. O'Dell, N. C. Billingham, S. P. Armes; *Chem. Commun.* 1285 (1999).
- <sup>146</sup> K. L. Beers, S. Boo, S. G. Gaynor, K. Matyjaszewski; *Macromolecules* **32**, 5772 (1999).

- 147 M. Teodorescu, K. Matyjaszewski; *Macromolecules* **32**, 4826 (1999).
- 148 A. Dasgupta, S. Sivaram; *Macromol. Chem. Phys.* **195**, 3361 (1994).
- 149 J.-L. Wang, T. Grimaud, K. Matyjaszewski; *Macromolecules* **30**, 6507 (1997).
- 150 K. Matyjaszewski, J.-L. Wang, T. Grimaud, D. A. Shipp; *Macromolecules* **31**, 1527 (1998).
- 151 S. Oulad, G. J. Beinert, J. G. Ziliox, J. E. Herz; *Polymer* **36**(2), 421 (1995).
- 152 C. L. Frye, R. M. Salinger, F. W. G. Fearon, J. M. Klosowski, T. DeYoung; *J. Org. Chem.* **35**, 1308 (1970).
- 153 W. A. Fessler, P. C. Juliano; *Polym. Prep.* **12**(2), 150 (1971).
- 154 *Polymer Handbook*; ed.: J. Brandrup, E. H. Immergut; E. A. Grulke; 4th ed.; p. VI-232; Wiley Interscience (1999).
- 155 A. D. Litmanovich, V. O. Cherkezyan; *Eur. Polym. J.* **20**(11), 1041 (1984).
- 156 R. Noyori; *Chem. Rev.* **99**, 353 (1999).
- 157 J. M. DeSimone; Z. Guan, C. S. Elsbernd; *Science* **257**, 945 (1992).
- 158 Mündliche Mitteilung von B. McGhee, vgl. auch Referenz 158.
- 159 T. Berger, B. McGhee, U. Scherf, W. Steffen; *Macromolecules*, **33**, 3505 (2000).
- 160 *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*; ed.: H. F. Mark; 2<sup>nd</sup> ed.; Vol. 1; p. 250; Wiley-Interscience; New York (1985).
- 161 F. J. Glaus, E. H. Specht in *Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*; ed.: A. Standen; 2<sup>nd</sup> ed.; Vol. 1; Wiley-Interscience; New York (1967).
- 162 *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*; ed.: H. F. Mark; 2<sup>nd</sup> ed.; Vol. 7; p. 783; Wiley-Interscience; New York (1985).
- 163 R. Saito, Y. Akiyama, K. Ishizu; *Polymer* **40**, 655 (1990).
- 164 D. Y. Sogah, W. R. Hertler, O. W. Webster, G. M. Cohen; *Macromolecules* **20**, 1473 (1987).
- 165 D. A. Shipp, J.-L. Wang, K. Matyjaszewski; *Macromolecules* **31**, 8005 (1998).
- 166 K. L. Beers, S. Boo, S. G. Gaynor, K. Matyjaszewski; *Macromolecules* **32**, 5772 (1999).
- 167 T. Otsu, A. Matsumoto, T. Tazaki; *Polym. Bull.* **17**, 323 (1987).
- 168 D. Benoit, V. Chaplinski, R. Braslau, C. J. Hawker; *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 3904 (1999).
- 169 F. A. Neugebauer, H. Fischer; *Tetrahedron*, **51**, 1288 (1995).
- 170 D. Greszta, K. Matyjaszewski; *Macromolecules* **29**, 7661 (1996).

- 171 M. K. Georges, R. P. N. Veregin, P. M. Kazmaier, G. K. Hamer; *Macromolecules* **26**, 2987 (1993).
- 172 C. J. Hawker; *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 11185 (1994).
- 173 C. J. Hawker, J. L. Hedrick; *Macromolecules* **28**, 2993 (1995).
- 174 C. H. Johnson, G. Moad, D. H. Solomon, T. H. Spurling, D. J. Vearing; *Aust. J. Chem.* **43**, 1215 (1990).
- 175 H. Fischer; *Macromolecules* **30**, 5666 (1997).
- 176 T. Fukuda et al.; *Macromolecules* **29**, 6393 (1996).
- 177 A. Goto, T. Fukuda; *Macromolecules*; **30**, 4272 (1997).
- 178 D. Greszta, K. Matyjaszewski; *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **35**, 1857 (1997).
- 179 P. G. Odell, R. P. N. Veregin, L. M. Michalak, B. Brousmiche, M. K. Georges; *Macromolecules* **28**, 8453 (1995).
- 180 R. P. N. Veregin, P. G. Odell, L. M. Michalak, M. K. Georges; *Macromolecules* **29**, 4161 (1996).
- 181 S. H. Thang, B. Y. K. Chong, F. Ercole, G. Moad, E. Rizzardo, A. G. Anderson; *Proc. 37<sup>th</sup> IUPAC Macromol. Symp.* 236 (1998).
- 182 M. Steenbock, M. Klapper, K. Müllen, N. Pinhal, M. Hubrich; *Acta Polym.* **47**, 276 (1996).
- 183 B. Keoshkerian, M. K. Georges, M. Quinlan, R. Veregin, R. Goodbrand; *Macromolecules* **31**, 7559 (1998).
- 184 D. Benoit, S. Grimaldi, J. P. Finet, P. Tordo, M. Fontanille, Y. Gnanou; *Polym. Prep.* **38**(1), 739 (1997).
- 185 C. Le Mercier et al.; Kap. 8 in *Controlled/Living Radical Polymerization – Progress in ATRP, NMP and RAFT*; ACS Symposium Series 768; ed.: K. Matyjaszewski (2000).
- 186 D. F. Bowman, T. Gillan, K. U. Ingold; *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 6555 (1971).
- 187 V. A. Reznikow, L. B. Volodarsky; *Tetrahedron Let.* **35**, 2239 (1994).
- 188 P. Tordo, M. Boyer, A. Friedmann, O. Santero; *J. Phys. Chem.* **82**, 1742 (1978).
- 189 C. Le Mercier, C. Bernard-Henriet, V. de Sainte Claire, F. Le Moigne, P. Tordo, J.-L. Couturier, J.-Ph. Gillet, O. Guerret; *Polym. Prep. (Am. Chem. Soc, Div. Polym. Chem.)* **40**(2), 403 (1999).

- <sup>190</sup> G. Moad, D. H. Solomon; Chemistry of Bimolecular Termination Kap. 11 in Comprehensive Polymer Science; ed.: Sir G. Allen; Vol.3; Pergamon Press; Oxford (1989).
- <sup>191</sup> Eur. Pat. Appl. 135280 (1985) an Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization; D. H. Solomon, E. Rizzardo, P. Cacioli; Chem. Abstr. **102**, 221335q (1985).
- <sup>192</sup> M. Steenbock, M. Klapper, K. Müllen; Acta Polym. **49**, 376 (1998).
- <sup>193</sup> Polymer Handbook; ed.: J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke; 4th ed.; p. II-2 – II-9; Wiley-Interscience (1999).
- <sup>194</sup> H. J. Räder, J. Spickermann, M.Kreyenschmidt, K.Müllen; Macromol. Chem. Phys. **197**, 3285 (1996).
- <sup>195</sup> C. B. Jasiesczek, D. M. Haddleton, A. J. Shotter, A. Buzy, K. Jennings, R. T. Gallagher; Polym. Prep. **37**(1), 854 (1996).
- <sup>196</sup> S. Terada, K. Suzuki, M. Nozaki, T. Okano, N. Takemura; Journal of Reconstructive Microsurgery **13**(1), 9 (1997).