

Technische Universität München  
Wacker-Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie

**Synthese neuer Ppropfcopolymere  
durch Kreuzmetathese**

Carola Gantner

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität  
München zur Erlangung des akademischen Grades eines

**Doktors der Naturwissenschaften**

(Dr. rer. nat.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitzende: Univ.-Prof. Dr. S. Weinkauff  
Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. O. Nuyken, i. R.  
2. Univ.-Prof. Dr. K. Köhler

Die Dissertation wurde am 26.11.2009 bei der Technischen Universität München  
eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 22.12.2009 angenommen.

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Oktober 2006 bis November 2009 unter der Leitung von *Prof. Dr.-Ing. Oskar Nuyken* sowie *Prof. Dr. Werner Obrecht* (LANXESS DEUTSCHLAND GMBH) am WACKER-Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie der Technischen Universität München von *Prof. Dr. Dr. h.c. Bernhard Rieger*.

Mein besonderer Dank gilt *Prof. Dr.-Ing. Oskar Nuyken* für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis. Insbesondere danke ich ihm für die Bereitschaft der externen Betreuung der Doktorarbeit, die großen Freiheiten bei der Bearbeitung des Themas, die Korrektur der Arbeit und die finanzielle Unterstützung.

Mein besonderer Dank gilt auch *Prof. Dr. Werner Obrecht*, der seit Jahren diese Kooperation fördert. Ich möchte ihm insbesondere für die sehr industrienahe und interessante Themenstellung, sein großes Engagement, die Korrektur der Arbeit und das Verfassen des Patents danken. Besonders seine langjährige Erfahrung trug maßgeblich zum Gelingen dieser Doktorarbeit bei. Für die finanzielle Unterstützung danke ich der LANXESS DEUTSCHLAND GMBH.

Bei *Prof. Dr. Dr. h.c. Bernhard Rieger* möchte ich mich herzlich für die Bereitstellung eines Arbeitsplatzes bedanken. *Dr. Carsten Troll* danke ich für sein offenes Ohr und seine tatkräftige Unterstützung bei allen Fragen und Problemen.

*Dr. Tammo Menke* und *Dr. Dieter Wrobel* von *MOMENTIVE PERFORMANCE Materials* möchte ich für ihr offenes Ohr und die Hilfestellungen danken, insbesondere zum Thema Siliconchemie.

Meinen Laborkollegen *Kirsten Langfeld*, *Dr. Anna Ott*, *Dr. Marcus Wegner*, *Amir Doroodian*, *Sanna Zimmer*, *Philip Zehetmaier* und *Dr. Carly Anderson* danke ich für die lustige Zeit im Labor. Insbesondere *Carly* möchte ich für die Einführung in die britische Kultur (*your people*) bei einer guten Tasse schwarzen Tee und die Unterstützung beim Verzehr zahlreicher Cookies (*cookiemonster*) danken!

*Dr. Julia Müller*, *Stephanie Riederer* und *Dr. Kevin Kulbaba* möchte ich herzlich für die Korrektur meiner Arbeit danken.

Bei *Dr. Julia Müller* und *Martin Schneider* möchte ich mich insbesondere für die zeitraubenden GPC-Messungen, aber auch für die tolle Zeit in Pasadena und Hamburg herzlich bedanken. *Christian Hanisch* gebührt großer Dank für die Einführung in das REM-Messgerät. *Christian Hanisch*, *Dr. Stephan Huber* und *Uwe Seemann* danke ich für die Unterstützung beim Kampf gegen zahlreiche Computerprobleme.

Dem *Mikroanalytischen Labor* danke ich für die vielen Elementaranalysen. *Ulrich Itter* von der BAYER AG möchte ich für die Messung der DSC-Proben und seine Hilfe bei

der Diskussion der Ergebnisse danken. Großer Dank gebührt auch *Dr. Kevin Kullbaba* für die Herstellung der Blends in Leverkusen und die zahlreichen Untersuchungen. Vielen Dank für die Informationen der mir bis dato teilweise unbekanntem Messmethoden!

Meiner studentischen Hilfskraft *Andreas Räder* möchte ich für die Unterstützung im Labor danken.

Ich danke allen *Makros* für das tolle Arbeitsklima und für jegliche Unterstützung. Nicht zu vergessen sind *Andreas Feigl* und *Dr. Stephan Huber* für die Aufrechterhaltung des hohen geistigen Niveaus. *Tobias Diesner* möchte ich für die vielen netten, aber seltenen Gespräche danken. Alles Gute für deine Künstlerkarriere!

*Meiner Familie* danke ich für jegliche Unterstützung, die sie mir zukommen ließen. Insbesondere meinem Bruder *Robert Gantner* danke ich für die zahlreichen Diskussionen, die vielen Wizard-Runden, den unvergesslichen Irland-Trip und die lustigen Shopping-Touren. Besonders meinem Freund *Florian Haider* gebührt großer Dank. Vielen Dank für dein stets offenes Ohr und dass du immer zu mir gehalten hast, auch in schweren Zeiten (und davon gab es einige). Ohne deine Unterstützung wäre das alles nicht möglich gewesen. Danke.

*Für Florian*

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b><u>EINLEITUNG</u></b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b><u>ZIELSETZUNG</u></b>	<b>4</b>
<b>3</b>	<b><u>GRUNDLAGEN</u></b>	<b>6</b>
<b>3.1</b>	<b>OLEFINMETATHESE</b>	<b>6</b>
3.1.1	MECHANISMUS DER OLEFINMETATHESE	7
3.1.2	KATALYSATOREN FÜR DIE OLEFINMETATHESE	9
3.1.3	METATHESE VON VINYLSILANEN	12
3.1.4	RINGÖFFNUNGSMETATHESEPOLYMERISATION VON CYCLOOCTEN	14
3.1.5	METATHESE VON POLYMEREN	16
<b>3.2</b>	<b>HYDROSILYLIERUNG</b>	<b>18</b>
3.2.1	FREIE RADIKALISCHE ADDITION	19
3.2.2	NUKLEOPHIL-ELEKTROPHIL-KATALYSIERTE HYDROSILYLIERUNG	20
3.2.3	ÜBERGANGSMETALL-KATALYSIERTE HYDROSILYLIERUNG	21
3.2.4	HYDROSILYLIERUNG VON POLYBUTADIEN	24
<b>3.3</b>	<b>EPOXIDIERUNG VON POLYMEREN</b>	<b>28</b>
<b>3.4</b>	<b>KAUTSCHUKE</b>	<b>30</b>
3.4.1	NITRILKAUTSCHUK UND HYDRIERTER NITRILKAUTSCHUK	30
3.4.2	STYROL-BUTADIEN-COPOLYMERE	32
3.4.3	SILANE UND SILICONKAUTSCHUK	35
<b>4</b>	<b><u>ERGEBNISSE UND DISKUSSION</u></b>	<b>40</b>
<b>4.1</b>	<b>KREUZMETATHESE VON HNBR UND MVQ</b>	<b>40</b>
4.1.1	KREUZMETATHESE VON HNBR UND MVQ IN SUBSTANZ	41
4.1.1.1	Orientierende Versuche zur Kreuzmetathese von HNBR und MVQ in Substanz	41
4.1.1.1.1	Charakterisierung der HNBR/MVQ-Blends durch REM	42

4.1.1.1.2	Charakterisierung der HNBR/MVQ-Blends durch DSC und Torsionspendel.....	46
4.1.1.1.3	Charakterisierung der HNBR/MVQ-basierenden Vulkanisate durch Zug-Dehnungs- Messungen .....	48
4.1.1.2	Kreuzmetathese von HNBR und MVQ in Substanz unter optimierten Bedingungen .....	49
4.1.1.2.1	Charakterisierung der HNBR/MVQ-Blends mittels DSC .....	50
4.1.1.2.2	Charakterisierung der HNBR/MVQ-Blends mittels REM.....	51
4.1.1.2.3	Charakterisierung der HNBR/MVQ-Blends mittels GPC .....	55
4.1.1.2.4	Charakterisierung der HNBR/MVQ-basierenden Vulkanisate mittels Zug-Dehnungs- Messungen .....	58
4.1.1.2.5	Charakterisierung der HNBR/MVQ-basierenden Vulkanisate durch Messung des Druckverformungsrests.....	61
4.1.1.2.6	Charakterisierung der HNBR/MVQ-basierenden Vulkanisate durch Tieftemperaturretraktionstests.....	61
4.1.2	KREUZMETATHESE VON HNBR UND MVQ IN LÖSUNG .....	63
4.1.2.1	Kreuzmetathese von HNBR und hochmolekularem MVQ in Lösung.....	63
4.1.2.2	Kreuzmetathese von HNBR und oligomerem MVQ in Lösung .....	67
4.1.2.2.1	Charakterisierung der HNBR/MVQ-Blends durch REM .....	68
4.1.2.2.2	Charakterisierung der HNBR/MVQ-Blends durch DSC .....	71
<b>4.2</b>	<b>SYNTHESE VON NBR/PDMS-PFROPFCOPOLYMEREN DURCH POLYMERANALOGE</b>	
	<b>REAKTIONEN.....</b>	<b>73</b>
4.2.1	EPOXIDIERUNG VON NBR.....	74
4.2.1.1	Charakterisierung des epoxidierten NBR durch IR.....	74
4.2.1.2	Charakterisierung des epoxidierten NBR durch NMR .....	75
4.2.1.3	Bestimmung des Epoxidierungsgrades von NBR durch NMR, Elementaranalyse und DSC	77
4.2.2	UMSETZUNG DES EPOXIDIERTEN NBR MIT THIOLHALTIGEN POLYSILOXANEN .....	80
<b>4.3</b>	<b>HYDROSILYLIERUNG VON NBR.....</b>	<b>82</b>
4.3.1	HYDROSILYLIERUNG VON NBR MIT DEM <i>BERKE</i> -KATALYSATOR.....	83
4.3.2	HYDROSILYLIERUNG VON NBR MIT DEM <i>KARSTEDT</i> -KATALYSATOR.....	83
<b>4.4</b>	<b>HYDROSILYLIERUNG VON SBR .....</b>	<b>86</b>
4.4.1	HYDROSILYLIERUNG VON UNVORBEHANDELTEM SBR.....	87
4.4.1.1	Hydrosilylierung von unvorbehandeltem SBR mit Triethylsilan .....	87
4.4.1.2	Hydrosilylierung von SBR mit Alkoxysilanen .....	89
4.4.2	HYDROSILYLIERUNG VON VORGETROCKNETEM SBR .....	90
4.4.2.1	Hydrosilylierung von vorgetrocknetem SBR mit Triethylsilan .....	90
4.4.2.2	Hydrosilylierung von vorgetrocknetem SBR mit Alkoxysilanen .....	92
<b>4.5</b>	<b>RINGÖFFNUNGSMETATHESEPOLYMERISATION VON CYCLOOCTENEN .....</b>	<b>95</b>
4.5.1	ROMP VON CYANOCYCLOOCT-4-EN.....	96

4.5.1.1	Orientierende Versuche zur ROMP von Cyanocyclooct-4-en.....	96
4.5.1.2	Detaillierte Untersuchungen zur ROMP von Cyanocyclooct-4-en.....	98
4.5.1.2.1	Variation der <i>Grubbs II</i> -Katalysatorkonzentration bei der ROMP von Cyanocyclooct-4-en. .....	98
4.5.1.2.2	Variation des Katalysators bei der ROMP von Cyanocyclooct-4-en.....	102
4.5.2	ROMP VERSCHIEDENER CYCLOOCTENE .....	106
4.5.2.1	GC-Kinetik der ROMP verschiedener Cyclooctene mit dem <i>Grubbs II</i> -Katalysator.....	106
4.5.2.2	GPC-Kinetik der ROMP verschiedener Cyclooctene mit dem <i>Grubbs II</i> -Katalysator.....	107
<b>5</b>	<b><u>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....</u></b>	<b>111</b>
<b>6</b>	<b><u>SUMMARY AND OUTLOOK .....</u></b>	<b>118</b>
<b>7</b>	<b><u>EXPERIMENTELLER TEIL .....</u></b>	<b>124</b>
<b>7.1</b>	<b>GERÄTE UND HILFSMITTEL .....</b>	<b>124</b>
7.1.1	LABORKNETER .....	124
7.1.2	RASTERELEKTRONENMIKROSKOP.....	124
7.1.3	GELPERMEATIONSCHROMATOGRAPHIE .....	125
7.1.3.1	Eluent A: <i>N,N</i> -Dimethylacetamid.....	125
7.1.3.2	Eluent B: Chloroform.....	125
7.1.4	GC-MESSUNGEN .....	126
7.1.5	INFRAROTSPEKTROSKOPIE .....	126
7.1.6	DSC-MESSUNGEN .....	126
7.1.7	TORSIONSPENDEL-MESSUNGEN.....	126
7.1.8	ZUG-DEHNUNGS-MESSUNGEN.....	126
7.1.9	MESSUNG DES DRUCKVERFORMUNGSRESTS .....	127
7.1.10	TIEFTEMPERATURRETRAKTIONSTESTS .....	127
7.1.11	ELEMENTARANALYSE .....	127
7.1.12	NMR-SPEKTROSKOPIE.....	127
7.1.13	GLOVEBOX .....	127
7.1.14	DÜNNSCHICHTCHROMATOGRAPHIE.....	127
7.1.15	SÄULENCHROMATOGRAPHIE .....	127
<b>7.2</b>	<b>ALLGEMEINE ARBEITSMITTEL, LÖSEMittel UND CHEMIKALIEN .....</b>	<b>128</b>
<b>7.3</b>	<b>SYNTHESEVORSCHRIFTEN .....</b>	<b>131</b>
7.3.1	ALLGEMEINE ARBEITSVORSCHRIFT FÜR DIE DURCHFÜHRUNG DER ORIENTIERENDEN VERSUCHE ZUR KREUZMETATHESE VON HNBR UND MVQ .....	131

7.3.2	ALLGEMEINE ARBEITSVORSCHRIFT FÜR DIE DURCHFÜHRUNG DER KREUZMETATHESE VON HNBR UND MVQ UNTER OPTIMIERTEN BEDINGUNGEN .....	132
7.3.3	ALLGEMEINE ARBEITSVORSCHRIFT FÜR DIE DURCHFÜHRUNG DER KREUZMETATHESEREAKTIONEN VON HNBR UND MVQ IN LÖSUNG .....	133
7.3.4	ALLGEMEINE ARBEITSVORSCHRIFT FÜR DIE DURCHFÜHRUNG DER EPOXIDIERUNG VON NBR .. .....	133
7.3.5	ALLGEMEINE ARBEITSVORSCHRIFT FÜR DIE HYDROSILYLIERUNG VON NBR MIT DEM KARSTEDT-KATALYSATOR .....	134
7.3.6	ALLGEMEINE ARBEITSVORSCHRIFT FÜR DIE HYDROSILYLIERUNG VON SBR MIT DEM KARSTEDT-KATALYSATOR .....	135
7.3.7	ALLGEMEINE ARBEITSVORSCHRIFT FÜR DIE SCREENING-VERSUCHE DER ROMP VON CYANOCYCLOOCT-4-EN .....	136
7.3.8	ALLGEMEINE ARBEITSVORSCHRIFT FÜR DIE ROMP VON CYANOCYCLOOCT-4-EN .....	136
7.3.9	POLYCYCLOOCTEN.....	137
7.3.10	5-BROMCYCLOOCTEN .....	138
7.3.11	POLY(5-BROMCYCLOOCTEN) .....	139
7.3.12	CYANOCYCLOOCT-4-EN .....	140
7.3.13	5,6-DIBROMCYCLOOCTEN.....	140
7.3.14	POLY(5,6-DIBROMCYCLOOCTEN).....	141
7.3.15	1,2-DICYANOCYCLOOCT-5-EN .....	142
7.3.16	POLY(1,2-DICYANOCYCLOOCT-5-EN) .....	142
7.3.17	TRISOPROPOXYSILAN.....	143
<b>8</b>	<b><u>ANHANG.....</u></b>	<b>145</b>
<b>8.1</b>	<b>TABELLEN ZUR KREUZMETATHESE VON HNBR UND MVQ .....</b>	<b>145</b>
<b>8.2</b>	<b>TABELLE ZUR EPOXIDIERUNG .....</b>	<b>147</b>
<b>8.3</b>	<b>TABELLE ZUR HYDROSILYLIERUNG VON NBR .....</b>	<b>148</b>
<b>8.4</b>	<b>TABELLEN ZUR HYDROSILYLIERUNG VON SBR.....</b>	<b>148</b>
<b>8.5</b>	<b>TABELLEN ZUR ROMP VON CYCLOOCTENEN .....</b>	<b>149</b>



## Abkürzungsverzeichnis

ABS	<b>A</b> crylnitril- <b>B</b> utadien- <b>S</b> trol-Copolymer
ACN	<b>A</b> crylnitril
ADMET	<b>A</b> cyclische <b>D</b> ien- <b>M</b> etathese-Polymerisation
AIBN	<b>A</b> zo-bis-isobutyronitril
Ar	<b>A</b> ryl
Äq.	<b>Ä</b> quivalente
BKF	2,2'-Methylen-bis-(4-methyl-6- <sup>t</sup> butyl-phenol)
BR	<b>B</b> utadiene- <b>R</b> ubber (Polybutadien)
$c_{\text{Kat}}$	Katalysatorkonzentration
CAN	<b>C</b> erammoniumnitrat
CM	<b>C</b> ross <b>M</b> etathesis
$\text{cm}^{-1}$	Wellenzahlen
d	<b>D</b> ublett (Multiplizität von NMR-Peaks)
D <sub>3</sub>	Hexamethylcyclotrisiloxan
D <sub>4</sub>	Octamethylcyclotetrasiloxan
DMAc	<i>N,N</i> - <b>D</b> imethylacetamid
DSC	<b>D</b> ifferential <b>S</b> canning <b>C</b> alorimetry
EB	Bruchdehnung
E-BR	Emulsions-Polybutadien
E-NBR	teilepoxidierter <b>NBR</b>
EPDM	<b>E</b> thylen- <b>P</b> ropylen- <b>D</b> ien-Terpolymer
EPM	<b>E</b> thylen- <b>P</b> ropylen- <b>C</b> opolymer
E-SBR	<b>E</b> mulsions- <b>SBR</b>
EVE	<b>E</b> thylvinylether
FEF	<b>F</b> raktionierung mit <b>e</b> ntmischenden <b>F</b> lüssigkeiten
FG	<b>F</b> üllgrad
g	<b>G</b> ramm

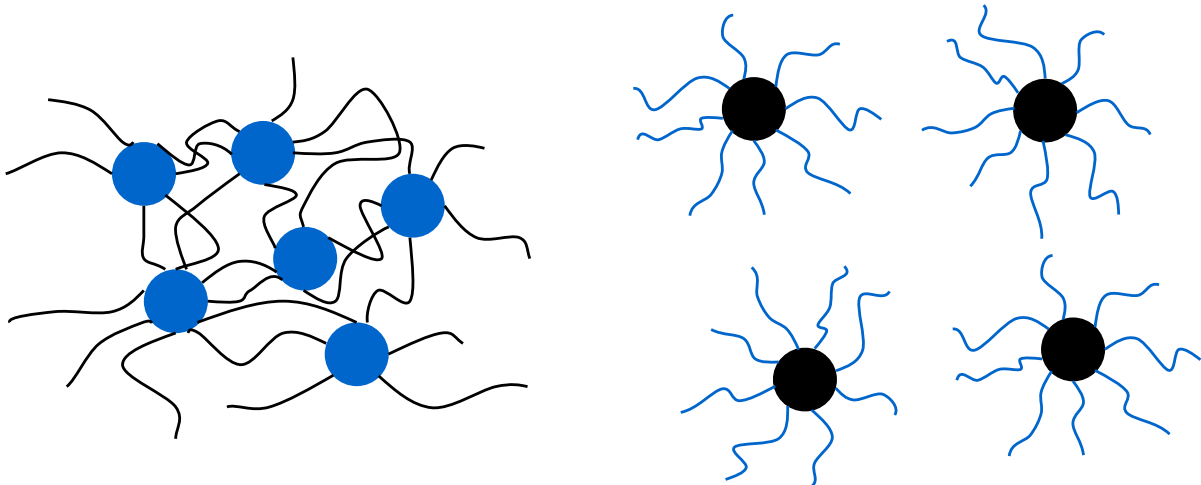
GC	<b>G</b> aschromatographie
Gew.-%	<b>G</b> ewichtsprozent
GPC	<b>G</b> elpermeationschromatographie
<i>Grubbs I</i>	<i>Grubbs</i> -Katalysator der ersten Generation
<i>Grubbs II</i>	<i>Grubbs</i> -Katalysator der zweiten Generation
<i>Grubbs-Hoveyda</i>	<i>Grubbs-Hoveyda</i> -Katalysator der zweiten Generation
h	<b>h</b> our
H	Shore A-Härte
HIPS	<b>h</b> igh <b>i</b> mpact <b>P</b> olystyrene
HNBR	<b>h</b> ydrierter NBR
HTV	<b>h</b> igh <b>t</b> emperature <b>v</b> ulcanising
IIR	<b>I</b> sobutene- <b>I</b> soprene- <b>R</b> ubber
IMesH <sub>2</sub>	1,3-Bis-2,4,6-trimethylphenyl-4,5-dihydro-imidazol-2-yliden
IR	<b>I</b> nfrarot
K	<b>K</b> elvin
L	<b>L</b> iter
LSR	liquid <b>S</b> ilicon <b>R</b> ubber
m	<b>M</b> ultiplett (Multiplizität von NMR-Peaks)
m	<b>m</b> edium (Intensität der IR-Bande)
M <sub>n</sub>	Zahlenmittel der Molmasse
M <sub>p</sub>	Peakmittel der Molmasse
M <sub>w</sub>	Gewichtsmittel der Molmasse
MCPBA	<b>m</b> - <b>C</b> hloro <b>p</b> erbenzoic acid
ME	<b>M</b> ooney- <b>E</b> inheiten
Mes	<b>M</b> esityl
mg	<b>M</b> illigramm
MHz	<b>M</b> egahertz
min	<b>M</b> inute
mL	<b>M</b> illiliter
mm	<b>M</b> illimeter
mmol	<b>M</b> illimol
mol	<b>M</b> ol
mol%	Molprozent
MPa	<b>M</b> egapascal

MTO	<b>Methyltrioxorhenium</b>
MVQ	Vinylmethylsiloxan-Dimethylsiloxan-Copolymer
n.b.	nicht <b>bestimmt</b>
NBR	<b>Nitrile-Butadiene-Rubber</b>
NHC	<b>N</b> -heterocyclisches <b>C</b> arben
NMR	nuclear <b>m</b> agnetic <b>r</b> esonance
NT	<b>New Technology</b>
PA	<b>Polyamid</b>
PAN	<b>Polyacrylnitril</b>
PDI	<b>Polydispersitätsindex</b>
PDMS	<b>Polydimethylsiloxan</b>
PE	<b>Polyethylen</b>
phr	<b>parts per one hundred parts of rubber</b>
PP	<b>Polypropylen</b>
ppm	<b>parts per million</b>
q	<b>Quartett</b> (Multiplizität von NMR-Peaks)
RCM	<b>Ring Closing Metathesis</b>
REM	<b>Rasterelektronenmikroskopie</b>
ROM	<b>Ring Opening Metathesis</b>
ROMP	<b>Ring Opening Metathesis Polymerisation</b>
RT	<b>Raumtemperatur</b>
RTV	room <b>t</b> emperature <b>v</b> ulcanising
s	<b>Singulett</b> (Multiplizität von NMR-Peaks)
s	<b>strong</b> (Intensität der IR-Bande)
S <sub>100</sub>	Spannung, die bei Zug-Dehnungs-Messungen notwendig ist, um den Probenkörper um 100% zu dehnen
SAN	<b>Styrol-Acrylnitril-Copolymer</b>
SAXS	<b>Small Angle X-Ray Scattering</b>
SBR	<b>Styrene-Butadiene-Rubber</b>
S-SBR	<b>Solution-SBR</b>
t	<b>Triplett</b> (Multiplizität von NMR-Peaks)
T	<b>Temperatur</b>
T <sub>c</sub>	Kristallisationstemperatur
T <sub>g</sub>	Glasübergangstemperatur

T <sub>m</sub>	Schmelzpunkt
T <sub>s</sub>	Siedepunkt
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	Tetramethylethyldiamin
TPE	Thermoplastische Elastomere
TR-10	Temperatur, bei der sich der Probenkörper beim Tieftemperaturrückstelltest um 10% zurückgezogen hat
TS	Reißfestigkeit
µm	Mikrometer
UV	Ultraviolett
w	weak (Intensität der IR-Bande)
wt.-%	Gewichtsprozent

# 1 Einleitung

Mit dem Begriff *Polymerblend* bezeichnet man physikalische Mischungen von zwei oder mehr Polymeren. Polymerblends kommen dann zum Einsatz, wenn das Eigenschaftsspektrum zweier Polymere kombiniert bzw. eine nachteilige Eigenschaft eines Polymers durch Kombination mit einem zweiten Polymer ausgeglichen werden soll. Ein Vorteil bei der Verwendung von Polymerblends ist, dass keine Investitionen für die Entwicklung und Herstellung neuer Monomere und Polymere getätigt werden müssen, sondern auf bereits kommerziell erhältliche Produkte zurückgegriffen werden kann.



**Abbildung 1-1:** Schematische Darstellung der Phasenmorphologie von thermoplastischen Elastomeren (links) und kautschukmodifizierten Thermoplasten (rechts); die Weichphase ist schwarz, die Hartphase blau gekennzeichnet

Viele Polymerblends bestehen aus einem Thermoplast und einem Elastomer. Je nach Verhältnis von Elastomer zu Thermoplast unterscheidet man zwischen *thermoplastischen Elastomeren* (TPE) und *kautschukmodifizierten Thermoplasten*. Bei ther-

moplastischen Elastomeren (z.B. EPDM/PP-Blends<sup>1,2</sup>) ist ein Thermoplast (z.B. PP) in einer Kautschukmatrix (z.B. EPDM) dispergiert (*Abbildung 1-1*).<sup>[1]</sup> Im Gegensatz zu reinen Elastomeren sind TPEs aufgrund der rein physikalischen Vernetzung wiederholt aufschmelz- und verarbeitbar und können auch recycelt werden. Durch Erhöhung des Thermoplastanteils kann ein thermoplastisches Elastomer in einen kautschukmodifizierten Thermoplasten (z.B. ABS<sup>3</sup>) überführt werden. Durch die Anwesenheit der Kautschukphase wird die Schlag- und Kerbschlagzähigkeit deutlich verbessert (*Abbildung 1-1 rechts*).

Die Eigenschaften von Polymerblends sind stark abhängig von der Mischbarkeit der Komponenten untereinander. Treten zwischen den Polymeren starke Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrückenbindungen auf, so sind die Polymere gut mischbar. Bei mischbaren Blends erhält man einen Mittelwert der Eigenschaften der einzelnen Blendkomponenten.<sup>[2]</sup> So lassen sich mischbare Blends anhand des Auftretens von nur einer Glasübergangstemperatur, die sich in Abhängigkeit vom Verhältnis aus den Glasübergangstemperaturen der beiden Polymere berechnen lässt (*Gordon-Taylor-Beziehung*), identifizieren.

Meist wirken zwischen zwei Polymeren nur schwache *van-der-Waals*-Kräfte, so dass das System versucht, die Grenzflächenspannung zu minimieren. Das Resultat ist die Bildung eines phasenseparierten Blends, bei dem die Phasen koaleszieren können. In derartigen Blends findet man die Glasübergangstemperaturen der beiden Blendkomponenten. Die Eigenschaften nicht verträglicher Blends sind im Allgemeinen nicht ausreichend. Daher ist zur Verbesserung der Eigenschaften eine Teilkompatibilisierung notwendig. Teilkompatibilisierte, nicht mischbare Polymerblends sind in der Regel den mischbaren Blends überlegen, da so die Eigenschaften der Blendkomponenten kombiniert werden können.

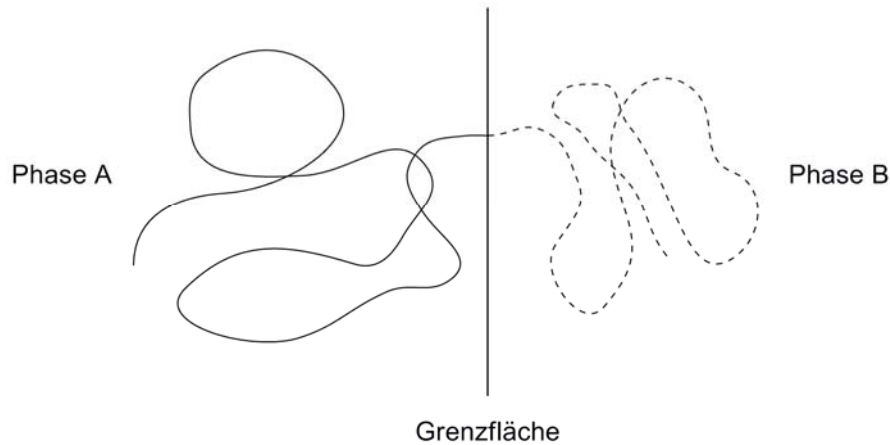
Eine sehr effiziente Methode zur Kompatibilisierung ist der Zusatz von Phasenvermittlern. Diese senken die Grenzflächenspannung und erhöhen die Adhäsion zwischen den Phasen. Dadurch wird bereits beim Mischprozess eine feinere Dispersion der beiden Polymere ermöglicht und die Morphologie stabilisiert.<sup>[3,4]</sup> Typische Phasenvermittler für Blends aus den Polymeren A und B sind AB-Block- oder Pfropfco-

<sup>1</sup> Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymer

<sup>2</sup> Polypropylen

<sup>3</sup> Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer

polymere. Durch die physikalische Verankerung wird bei Beanspruchung die Übertragung der mechanischen Energie zwischen den einzelnen Phasen ermöglicht, wodurch sich die mechanischen Eigenschaften deutlich verbessern (*Abbildung 1-2*). In der Regel werden 5 – 15 Gew.-% Phasenvermittler eingesetzt.



**Abbildung 1-2: Schematische Darstellung der Wirkungsweise von AB-Blockcopolymeren an der Phasengrenze nicht-mischbarer Polymere**

Die für die Kompatibilisierung notwendigen Block- und Pfropfcopolymeren können durch Copolymerisation der entsprechenden Monomere synthetisiert werden (z.B. anionische Copolymerisation von Styrol und Butadien).

Eine weitere Möglichkeit zur Teilkompatibilisierung ist *Reactive Compounding*. Dabei werden Polymere mit funktionellen Gruppen wie Amino- und Anhydridgruppen über Kondensations- oder Additionsreaktionen zu Block- oder Pfropfcopolymeren umgesetzt (z.B. EPDM-g-MA<sup>4</sup>/PA-Blends<sup>5</sup>). Sind funktionalisierte Homopolymere nicht verfügbar, so kann die Einführung der funktionellen Gruppen *in situ* z.B. radikalisch mit Peroxiden erfolgen (z.B. bei Polyolefinen). Eine weitere Möglichkeit ist die *in situ*-Herstellung des Pfropfcopolymers durch die *grafting from*-Methode, d.h. durch die radikalisch initiierte Anpolymerisation des B-Monomers bzw. die Pfropfung des Polymers B an das bereits vorhandene Polymere A.<sup>[4,5]</sup> Letzteres wird zur Kompatibilisierung von SAN/BR-Blends<sup>6</sup> genutzt. Die *in situ*-Bildung von Pfropfcopolymer erfolgt bei der Herstellung von EPDM/PP-Blends mit Hilfe von Phenolformaldehydharzen.<sup>[6,7]</sup>

<sup>4</sup> EPDM, gepfropft mit Maleinsäureanhydrid

<sup>5</sup> Polyamid

<sup>6</sup> Polybutadien

## 2 Zielsetzung

In dieser Arbeit sollten die chemisch unverträglichen Kautschuke HNBR und Siliconkautschuk (MVQ) durch die *in situ* - Synthese von Pfropfcopolymeren durch Kreuzmetathese sowohl in Substanz (*Reactive Processing*) als auch in Lösung teilkompatibilisiert werden. Zur Herstellung der Pfropfcopolymere wurde die Kreuzmetathese gewählt, da die Copolymerisation der entsprechenden Monomere nicht möglich ist. Als Katalysator sollte der *Grubbs-Hoveyda*-Katalysator, der sich beim Metatheseabbau von Nitrilkautschuk bewährt hat, verwendet werden.<sup>[8]</sup>

Im weiteren Verlauf der Arbeit sollten auf der Basis der hier erzielten Ergebnisse teilkompatibilisierte Blends von HNBR/MVQ unter optimierten Bedingungen hergestellt werden. Nach der Vulkanisation dieser Blends sollte durch geeignete Prüfungen herausgefunden werden, ob die anvisierten Eigenschaftsverbesserungen tatsächlich eingetreten sind.

Während des Projektes stellte sich jedoch heraus, dass bei der Synthese nur ein geringer Anteil an Pfropfcopolymeren durch Kreuzmetathese erhalten wird und bei der Analyse der bei der Kreuzmetathese entstehenden Produkte die Pfropfcopolymere nicht direkt nachweisbar sind. Daher sollte nach weiteren Möglichkeiten zur Herstellung von Pfropfcopolymeren aus NBR und Polysiloxanen gesucht werden. Hierfür wurde die Epoxidierung von NBR untersucht. Die Bildung der Pfropfcopolymere sollte dabei durch Ringöffnung der Epoxidringe mit thiolhaltigen Polysiloxanen erfolgen. Als Epoxidierungssystem wurde MTO/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gewählt, da es gut handhabbar ist und sich bei der Epoxidierung von Polybutadien bewährt hat (*Kapitel 3.3*). Eine alternative Syntheseroute ist die Hydrosilylierung von NBR mit H-terminierten Polysiloxanen.

In diesem Zusammenhang sollte zudem die Hydrosilylierung von SBR untersucht werden. Das modifizierte Polymer könnte eine kovalente Bindung mit Kieselsäure eingehen und somit eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften bewirken. Mit Kieselsäure verstärkter SBR findet vor allem im Reifensektor Anwendung.

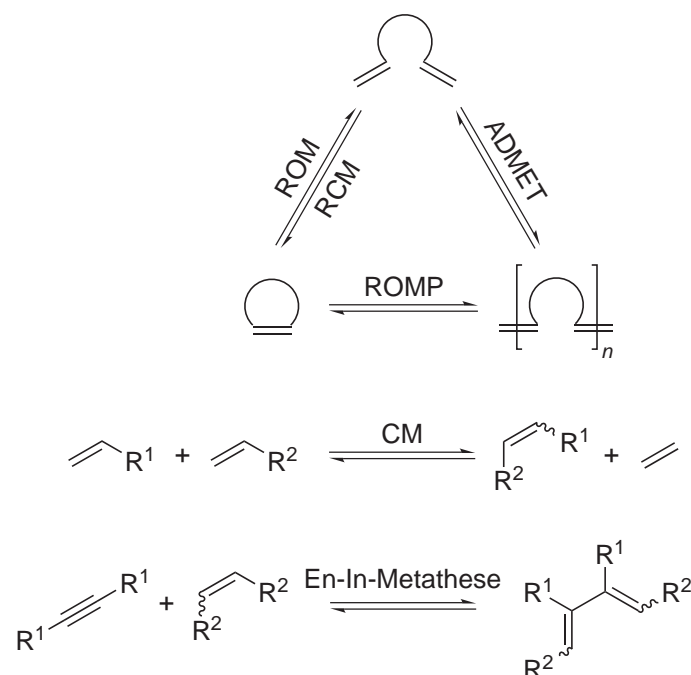


Während dieses Projektes musste immer wieder festgestellt werden, dass Nitrilkautschuk einen negativen Einfluss auf die Kreuzmetathese hat. Es konnte jedoch nicht geklärt werden, ob die Beeinträchtigung durch die Nitrilgruppen oder durch die Additive im Kautschuk wie Emulgatoren hervorgerufen wird. Aus diesem Grund sollte ein NBR, der (nahezu) keine Verunreinigungen enthält, durch Ringöffnungsmetathesepolymerisation von Cyanocyclooct-4-en hergestellt werden. Anhand des Vergleichs verschieden substituierter Cyclooctene sollte geklärt werden, ob der störende Einfluss auf die Metathese auf die Nitrilgruppen zurückgeführt werden kann. Des Weiteren sollte geprüft werden, ob durch ROMP von Cyanocyclooct-4-en und silylsubstituierte Cycloolefinen eine Herstellung der entsprechenden Copolymere möglich ist.

## 3 Grundlagen

### 3.1 Olefinmetathese

Der Begriff *Olefinmetathese* leitet sich aus dem Griechischen ab und beschreibt den wechselseitigen Austausch von Alkylidenfragmenten. Sie wird in die Reaktionsklassen Ringschlussmetathese (RCM), Ringöffnungsmetathese (ROM), Acyclische Dienmetathese-Polymerisation (ADMET), Ringöffnungsmetathesepolymerisation (ROMP), Kreuzmetathese (CM) und En-In-Metathese unterteilt (*Abbildung 3-1*).



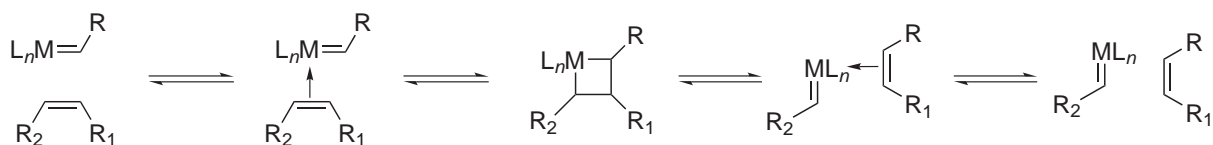
**Abbildung 3-1: Varianten der Metathese: Ringschlussmetathese (RCM), Ringöffnungsmetathese (ROM), Acyclische Dienmetathese-Polymerisation (ADMET), Ringöffnungsmetathesepolymerisation (ROMP), Kreuzmetathese (CM) und En-In-Metathese**

Die Olefinmetathese findet in allen synthetischen Bereichen der Chemie Anwendung. Für die organische und pharmazeutische Chemie spielt die einfache Möglichkeit zur Funktionalisierung der Doppelbindung sowie die Möglichkeit der Ringbildung eine große Rolle.<sup>[9,10]</sup> Die makromolekulare Chemie profitiert von der Möglichkeit, z.B.

durch ROMP mit geeigneten Monomeren die entsprechenden doppelbindungshaltigen Produkte innerhalb kurzer Reaktionszeiten herzustellen. Technisch nutzt man die ROMP für die Gewinnung von *trans*-Polycycloocten (*Vestenamer*<sup>®</sup>) aus Cycloocten und Polynorbornen (*Norsorex*<sup>®</sup>) aus Norbornen.

### 3.1.1 Mechanismus der Olefinmetathese

*Bradshaw et al.* machten mit dem sogenannten *Vier-Zentren-Mechanismus*, der den paarweisen Austausch von Alkylidenliganden beschreibt, den ersten Vorschlag zum Reaktionsmechanismus der Olefinmetathese.<sup>[11]</sup> Allerdings kann anhand dieses Mechanismus die Kinetik und die Produktverteilung der Olefinmetathese nicht erklärt werden. Inspiriert durch Arbeiten von *E. O. Fischer*<sup>[12]</sup> über die Synthese von Wolframcarbenkomplexen des Typs  $(CO)_5W=CR(OR')$ , von *G. Natta*<sup>[13]</sup> über die ringöffnende Polymerisation von Cyclopenten mit einem Initiator auf der Basis von  $WCl_6$  und  $Et_3Al$  sowie von *R. L. Banks* und *G. C. Bailey*<sup>[14]</sup> über die Bildung von 2-Buten und Ethylen aus Propylen an der Oberfläche eines  $W(CO)_6/Al_2O_3$ -Katalysators schloss *Y. Chauvin* auf Metallcarbene als katalytisch aktive Spezies.<sup>[15]</sup> 1971 publizierten *J. L. Hérisson* und *Y. Chauvin* den bis heute allgemein anerkannten Mechanismus der Olefinmetathese (*Abbildung 3-2*).<sup>[16]</sup>



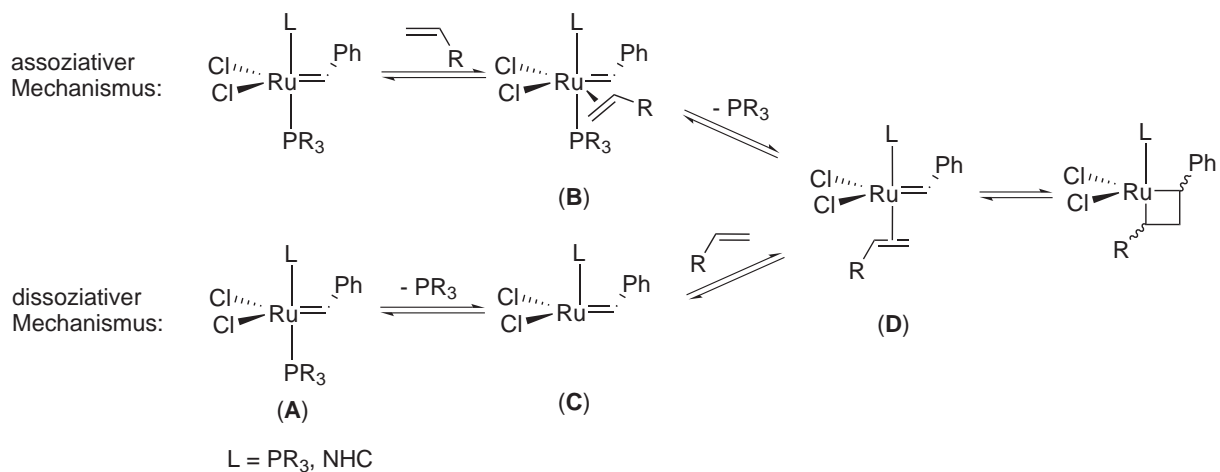
**Abbildung 3-2: Mechanismus der Olefinmetathese nach Chauvin ( $ML_n$  steht für den Übergangsmetallkomplex)**

Demnach koordiniert das Olefin unter Ausbildung eines  $\pi$ -Komplexes an das Metallzentrum. Mittels einer reversiblen [2+2]-Cycloaddition wird ein Metallacyclobutan-Intermediat gebildet. Dieses zerfällt anschließend reversibel in ein Olefin und eine Metallcarbenspezies.

Der *Chauvin*-Mechanismus wurde in den folgenden Jahren durch zahlreiche experimentelle Befunde gestützt. Die Arbeitsgruppen um *C. P. Casey*,<sup>[17]</sup> *T. J. Katz*<sup>[18,19]</sup> und *R. H. Grubbs*<sup>[20,21]</sup> konnten die postulierten Zwischenprodukte spektroskopisch nachweisen und teilweise auch isolieren.<sup>[22]</sup>

Voraussetzung für das Ablaufen des *Chauvin*-Mechanismus ist das Vorhandensein einer freien Koordinationsstelle am Übergangsmetall. Für die *Grubbs*-Katalysatoren der ersten und zweiten Generation lieferten *Grubbs et al.* für die Bildung der aktiven

Spezies zwei mechanistische Vorschläge (*Abbildung 3-3* und *Abbildung 3-4*). Beim *assoziativen Mechanismus* erfolgt zunächst die Koordination des Olefins an das Metallzentrum unter Bildung des 18-Elektronenkomplexes **B**. Durch anschließende Abspaltung des Phosphans wird der 16-Elektronenkomplex **D** erhalten (*Abbildung 3-3*). Beim *dissoziativen Mechanismus* wird durch Dissoziation des Phosphanliganden zunächst die 14-Elektronenspezies **C** generiert, an die anschließend das Olefin koordinieren kann (*Abbildung 3-3*).<sup>[23]</sup>



**Abbildung 3-3: Assoziativer (oben) und dissoziativer Mechanismus (unten) für *Grubbs*-Katalysatoren der ersten und zweiten Generation**

Kinetische Untersuchungen ergaben, dass 95% der Olefinmetathese mit den *Grubbs*-Katalysatoren über den dissoziativen Mechanismus verlaufen.<sup>[24]</sup>

Ursprünglich wurde die höhere Aktivität des *Grubbs II*-Katalysators mit der höheren  $\sigma$ -Donorstärke des *N*-heterocyclischen Carbenliganden (NHC-Ligand) und der damit verbundenen schnelleren Phosphandissoziation erklärt. Kinetische Untersuchungen zeigten jedoch, dass die Phosphandissoziation beim *Grubbs II*-Katalysator deutlich langsamer als beim *Grubbs I*-Katalysator verläuft. Überdies hat der *Grubbs I*-Katalysator eine deutlich höhere Tendenz, das freie Phosphan erneut zu koordinieren. Somit bleiben beim *Grubbs II*-Katalysator die wenigen gebildeten katalytischen aktiven Spezies länger im eigentlichen Katalysezyklus und haben aufgrund der höheren  $\sigma$ -Donorstärke des NHC-Liganden eine höhere Tendenz, währenddessen das Olefin (anstelle des Phosphans) zu koordinieren. Hieraus resultiert die höhere Aktivität des *Grubbs II*-Katalysators.

Häufig ist der *Grubbs-Hoveyda*-Katalysator dem *Grubbs II*-Katalysator überlegen (*Abbildung 3-4*). Zwar bilden beide die gleiche aktive Spezies, dennoch zeigt der

*Grubbs-Hoveyda*-Katalysator aufgrund der schnelleren Initiation und der Abwesenheit stark koordinierender Liganden wie Phosphanen eine höhere Aktivität. *Hoveyda et al.* haben für Katalysatoren wie den *Grubbs-Hoveyda*-Katalysator, die einen chelatisierenden Liganden tragen, den *Release-Return-Mechanismus* vorgeschlagen (Abbildung 3-5).<sup>[25,26]</sup> Demnach wird unter Abspaltung von Isopropoxystyrol und Koordination des Olefins die katalytisch aktive Spezies gebildet.

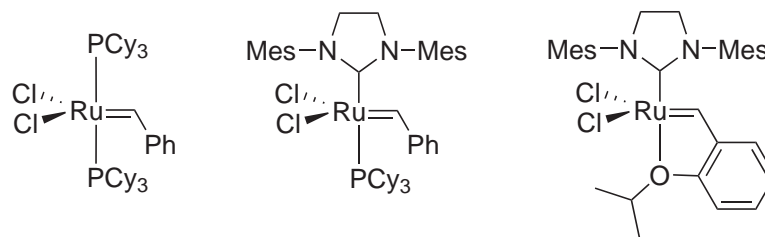


Abbildung 3-4: *Grubbs I*-, *Grubbs II*- und *Grubbs-Hoveyda*-Katalysator (von links nach rechts)

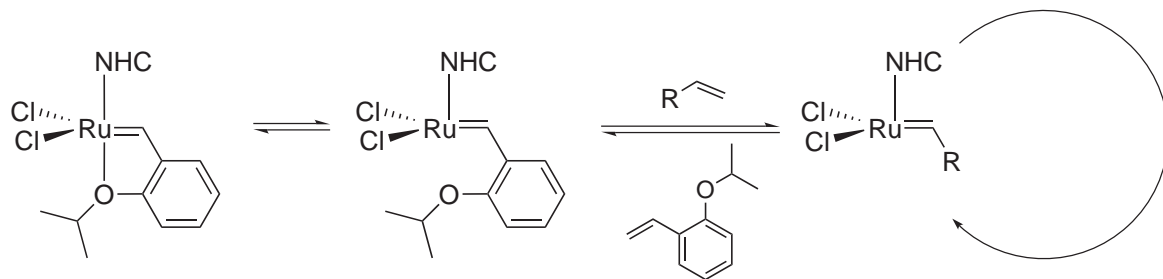


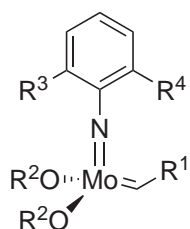
Abbildung 3-5: *Release-Return-Mechanismus*

### 3.1.2 Katalysatoren für die Olefinmetathese

Für die Olefinmetathese stehen sehr unterschiedliche Katalysatorsysteme zur Verfügung. Die klassischen, wenig definierten Systeme basieren auf *Ziegler*-Katalysatoren und bestehen meist aus einem Übergangsmetallhalogenid und einer Hauptgruppenalkylverbindung. Typische Beispiele sind  $\text{WCl}_6/\text{Me}_4\text{Sn}$  und  $\text{MoCl}_5/\text{Et}_3\text{Al}$ .<sup>[27]</sup> Die Katalysatoraktivität kann zum Teil durch Zusatz von Promotoren wie Alkoholen gesteigert werden. Für die Bildung der aktiven Spezies wurden unterschiedliche Erklärungsansätze geliefert, wie z.B. die  $\alpha$ -Hydridabstraktion oder  $\beta$ -H-Umlagerung.<sup>[28]</sup> Durch Immobilisierung des Katalysators auf oxidische Träger wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder  $\text{SiO}_2$  kann die thermische Stabilität erhöht und eine Rückgewinnung bzw. Abtrennung des Katalysators vom Produkt ermöglicht werden. Dies schuf die Grundlage für die großtechnische Umsetzung des *Phillips-Triolefin-Prozesses*. Bei Temperaturen bis zu  $500^\circ\text{C}$  wird Propylen unter Zusatz von  $\text{WO}_3/\text{SiO}_2$  zu 2-Buten und Ethylen umgesetzt.<sup>[22,2724]</sup>

Die klassischen Katalysatoren sind häufig nur bei hohen Temperaturen aktiv und zeigen oft eine geringe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen. Dadurch werden neben dem Metatheseprodukt zahlreiche Nebenprodukte gebildet. Zusammen mit der Schwierigkeit, die Struktur der aktiven Spezies aufzuklären, wird unter anderem die Reaktionskontrolle erschwert.

Dies führte zur Entwicklung der definierten, einkomponentigen Systeme. 1976 setzten *Katz et al.* Wolframcarbenkomplexe des *Fischer*-Typs wie  $(\text{CO})_5\text{W}=\text{CPh}_2$  für die ROMP von trisubstituierten cyclischen Olefinen ein.<sup>[29-31]</sup> Im Gegensatz dazu synthetisierte *R. R. Schrock* 1974 erstmals einen Metallcarbenkomplex, in dem das Metall in einer hohen Oxidationsstufe vorliegt und nicht durch Heteroatome stabilisiert wird.<sup>[32]</sup> Allerdings zeigten diese sogenannten *Schrock-Carbene* wie Tris(neopentyl)neopentylidentantal keine Metatheseaktivität.<sup>[33]</sup> 1986 gelang ihm schließlich der Durchbruch. Katalysatoren des Typs  $\text{M}(\text{NAr})(\text{CHR}^1)(\text{OR}^2)_2$  erwiesen sich als hochaktive Metathesekatalysatoren (*Abbildung 3-6*).<sup>[34-37]</sup> Ein großer Vorteil dieser Systeme liegt in der großen Variationsbreite. Durch gezielte Veränderung der sterischen und elektronischen Eigenschaften der Liganden können die Reaktivität und Selektivität an die jeweiligen Substrate angepasst werden. Darüber hinaus lassen sich nach Einführung von chiralen Alkoxidliganden enantioselektive Synthesen durchführen.<sup>[38-41]</sup>



$\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$

$\text{R}^1 = \text{CMe}_2\text{Ph}, \text{CMe}_3, \dots$

$\text{R}^2 = t\text{-Bu}, \text{CMe}_2(\text{CF}_3), \text{CMe}(\text{CF}_3)_2, \dots$

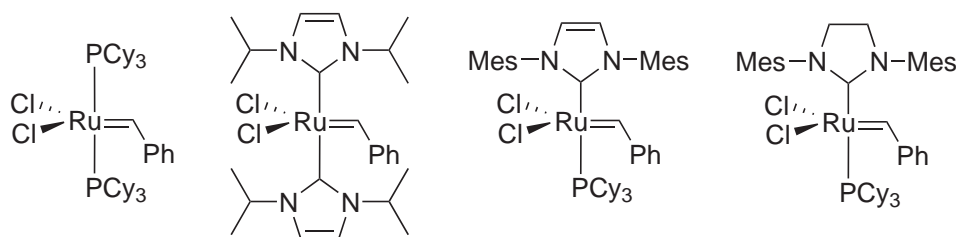
$\text{R}^3, \text{R}^4 = i\text{-Pr}, \text{Me}, \dots$

**Abbildung 3-6: Schrock-Katalysatoren des Typs  $\text{M}(\text{NAr})(\text{CHR})(\text{OR}^2)_2$**

Allerdings sind die in *Abbildung 3-6* gezeigten Katalysatoren aufgrund der hohen Oxophilie des Metallzentrums stark oxidations- und hydrolyseempfindlich und zeigen nur eine geringe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen.

Auf der Suche nach stabilen, definierten Metathesekatalysatoren griffen *Grubbs et al.* auf Arbeiten von *Natta et al.* zurück, in denen gezeigt wird, dass mit  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  die ROMP von Cyclobuten, 3-Methylcyclobuten und Norbornen in Wasser unter milden

Bedingungen stattfindet.<sup>[42-44]</sup> Darauf basierend entwickelten sie Ru(CHPh)(Cl)<sub>2</sub>(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, der heute unter dem Namen *Grubbs I-Katalysator* bekannt ist (*Abbildung 3-7*).



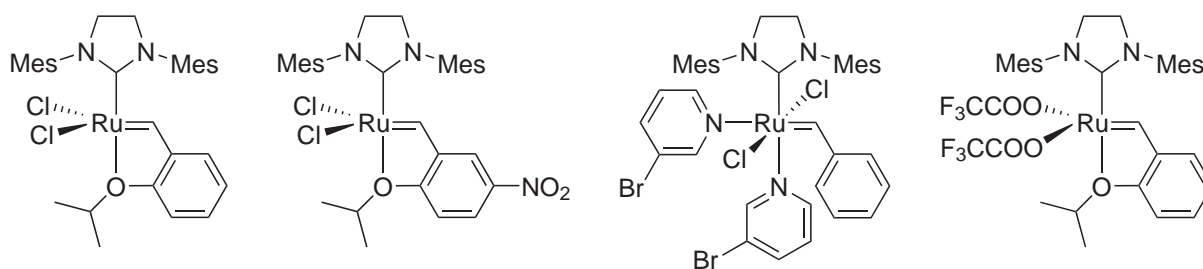
**Abbildung 3-7: Grubbs I-, Herrmann-, Nolan- und Grubbs II-Katalysator (von links nach rechts)**

**Tabelle 1: Vergleich der Reaktivitäten von Übergangsmetallkomplexen gegenüber funktionellen Gruppen (die Aktivität nimmt von oben nach unten ab)<sup>[45]</sup>**

<b>Säuren</b>	<b>Säuren</b>	<b>Säuren</b>	<b>Olefine</b>
Alkohole, Wasser	Alkohole, Wasser	Alkohole, Wasser	Säuren
Aldehyde	Aldehyde	Aldehyde	Alkohole, Wasser
Ketone	Ketone	<b>Olefine</b>	Aldehyde
Ester, Amide	<b>Olefine</b>	Ketone	Ketone
<b>Olefine</b>	Ester, Amide	Ester, Amide	Ester, Amide

Der *Grubbs I-Katalysator* zeigt eine relativ hohe Stabilität gegenüber Luft und funktionellen Gruppen (*Tabelle 1*). Allerdings erreicht der *Grubbs I-Katalysator* nicht die Aktivitäten der *Schrock-Katalysatoren* (*Tabelle 1*). Auch die Substitution beider Phosphanliganden im *Grubbs I-Katalysator* durch *N*-heterocyclische Carbene (NHC) steigert die Aktivität nur geringfügig (*Abbildung 3-7*).<sup>[46]</sup> Inspiriert durch diese Arbeiten publizierten nahezu gleichzeitig *Nolan* und *Grubbs* die Substitution nur eines Phosphanliganden durch einen NHC-Liganden (*Abbildung 3-7*).<sup>[47,48]</sup> Der *Grubbs-Katalysator* zweiter Generation weist durch die höhere  $\sigma$ -Donorstärke des NHC-Liganden gegenüber dem Phosphanliganden eine deutlich höhere Aktivität und eine höhere Stabilität gegenüber funktionellen Gruppen auf. Diese konnte durch Verwendung von gesättigten NHC-Liganden noch weiter gesteigert werden. Der resultierende Katalysator ist auch unter dem Namen *Grubbs II-Katalysator* bekannt (*Abbildung 3-7*).<sup>[49]</sup>

Weitere Varianten des *Grubbs II*-Katalysators sind in *Abbildung 3-8* dargestellt. Im *Grubbs-Hoveyda*-Katalysator (*Abbildung 3-8*) koordiniert anstelle des Phosphans eine in der *ortho*-Position an die Benzylideneinheit gebundene Isopropoxygruppe an das Rutheniumzentrum.<sup>[25]</sup> Die Labilisierung der Ru-O-Bindung und somit die Bildung der katalytisch aktiven 14-Elektronenspezies wird durch stark elektronenziehende Liganden an der Benzylideneinheit erleichtert. Derartige Katalysatoren wie der *Grela*-Katalysator (*Abbildung 3-8*) zeigen daher deutlich höhere Aktivitäten als der *Grubbs-Hoveyda*-Katalysator.<sup>[50]</sup> Auch durch Substitution der Chloroliganden gegen stark elektronenziehende Trifluoroacetatoliganden wird ein äußerst aktiver Metathesekatalysator erhalten (*Abbildung 3-8*).<sup>[51]</sup> Der *Grubbs III*-Katalysator (*Abbildung 3-8*) zählt aufgrund der leichten Dissoziation der Brompyridinliganden zu den am schnellsten initiiierenden Metathesekatalysatoren auf Rutheniumbasis.<sup>[52]</sup>



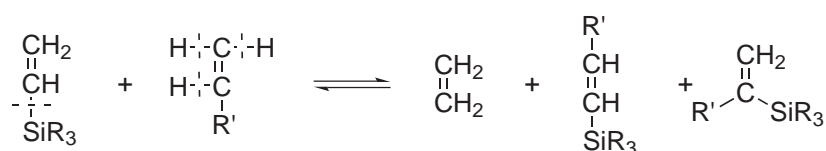
**Abbildung 3-8:** *Grubbs-Hoveyda*-, *Grela*-, *Grubbs III*- und *Buchmeiser-Nuyken*-Katalysator (von links nach rechts)

### 3.1.3 Metathese von Vinylsilanen

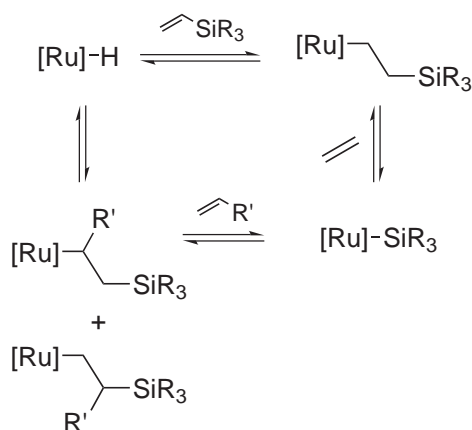
Die Metathese von Vinylsilanen ist ein interessantes Forschungsfeld, da die Produkte wichtige Intermediate für organische Synthesen darstellen. Ein Vorteil ist, dass hierfür ein breites Eduktspektrum kommerziell erhältlich ist. Lange waren nur wenige Beispiele für die Selbstmetathese und ADMET von Vinylsilanen bekannt. Eine wichtige Entdeckung stammt von *Wagner et al.* Ihnen gelang die ADMET von diallylsubstituierten Silanen und Siloxanen mit hochaktiven Wolfram- und Molybdänkatalysatoren.<sup>[53]</sup> Die ADMET von divinylsubstituierten Silanen lieferte kein Produkt. Als Grund hierfür wird die hohe Stabilität der W-Si-Bindung und/oder der hohe sterische Anspruch der Substituenten genannt, so dass die Bildung des Polymers verhindert wird.<sup>[54]</sup> Selbst Katalysatoren wie  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$  liefern das Selbstmetatheseprodukt 1,2-Bis(trimethylsilyl)ethylen in nur 10 – 15%iger Ausbeute.<sup>[55]</sup> Höhere Ausbeuten erzielten *Marciniak* und *Gulinski* bei der Selbstmetathese von Vinyltriethoxysilan mit Ruthenium-Katalysatoren.<sup>[56]</sup>



Basierend auf den Arbeiten von *Seki et al.* stellten *Wakatsuki* und *Marciniec* die *Silylkupplung* vor (*Abbildung 3-9*). Die Kreuzmetathese von Vinylsilanen und die Silylkupplung liefern dieselben Produkte. Vor der Aufklärung der Silylkupplung wurde sie daher häufig mit der Metathese verwechselt, da es Katalysatoren gibt, die für beide Reaktionstypen geeignet sind. Anstelle der C-C-Doppelbindung werden hier die =C-Si-Bindung des Vinylsilanes und die =C-H-Bindung des Olefins gelöst. Geeignete Katalysatoren für die Silylkupplung sind  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ ,  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  und  $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ . Der Mechanismus der Silylkupplung konnte durch die Isolierung und Charakterisierung von Zwischenstufen belegt werden (*Abbildung 3-10*).<sup>[57-60]</sup> Die Silylkupplung ermöglicht außerdem die Bildung von 1,1-disilylsubstituierten Olefinen.



**Abbildung 3-9: Silylkupplung von 1-Olefinen mit Vinylsilanen**

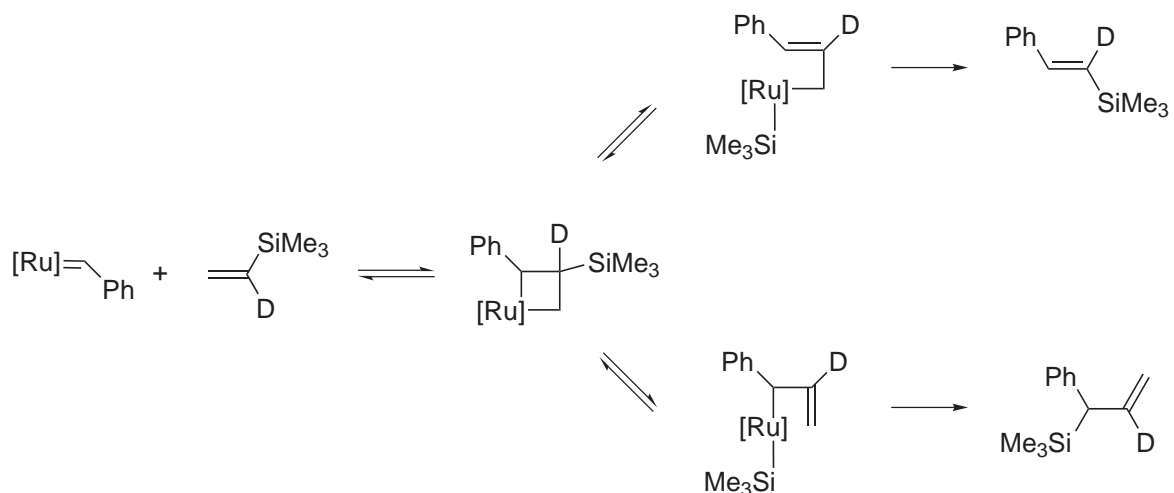


**Abbildung 3-10: Mechanismus der Silylkupplung ([Ru] =  $\text{RuCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ )**

In einer Studie untersuchten *Marciniec et al.* die Metathese und Silylkupplung verschiedener Vinylsilane und konnten unter Verwendung deuterierter Substrate zeigen, dass die Substituenten am Silicium die Reaktivität der Vinylsilane bzgl. Olefinmetathese maßgeblich beeinflussen.<sup>[60-62]</sup> Demnach verläuft die Selbst- und Kreuzmetathese von Vinylsilanen, die drei elektronenziehende Substituenten tragen, sehr schnell mit *Grubbs*-Katalysatoren der ersten und zweiten Generation. Mit abnehmender Elektronegativität der Substituenten am Silicium nimmt die Reaktivität deutlich ab. Trimethylvinylsilan, alle getesteten dimethylsubstituierten und die meisten der

monomethylsubstituierten Vinylsilane zeigen keine Reaktivität in der Kreuzmetathese.<sup>[63]</sup>

Der Grund hierfür ist die Inaktivierung des *Grubbs I*-Katalysators bei der Metathese mit Vinylsilanen. Durch  $\beta$ -SiR<sub>3</sub>-Eliminierung entsteht ein katalytisch inaktives Ruthenium-Fragment (*Abbildung 3-11*). Die Tendenz zur Wanderung nimmt mit steigender Methylsubstitution am Silicium zu.<sup>[64]</sup> Derselbe Prozess findet auch am *Grubbs II*-Katalysator statt.

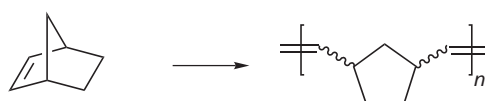


**Abbildung 3-11:** Inaktivierung des *Grubbs I*-Katalysators bei der Metathese von Vinylsilanen durch  $\beta$ -SiR<sub>3</sub>-Eliminierung ([Ru] = Ru(CHPh)(Cl)<sub>2</sub>(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)

Im Gegensatz zur Metathese haben sich methylsubstituierte Vinylsilane als geeignete Substrate für die Silylkupplung erwiesen.<sup>[65-67]</sup>

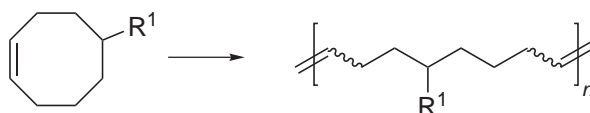
### 3.1.4 Ringöffnungsmetathesepolymerisation von Cycloocten

Klassische Monomere für die ROMP sind Norbornen und seine Derivate. Die Haupttriebkraft der ROMP stellt die Aufhebung der Ringspannung der cyclischen Olefine dar. Aufgrund der steifen und sterisch anspruchsvollen Struktur von Norbornenen bleiben hierbei Nebenreaktionen weitgehend aus, so dass die Polymerisation häufig lebend verläuft. Dies ermöglicht die Synthese von Polymeren mit engen Molmassenverteilungen sowie die Synthese von Blockcopolymeren.<sup>[68]</sup>



**Abbildung 3-12:** ROMP von Norbornen

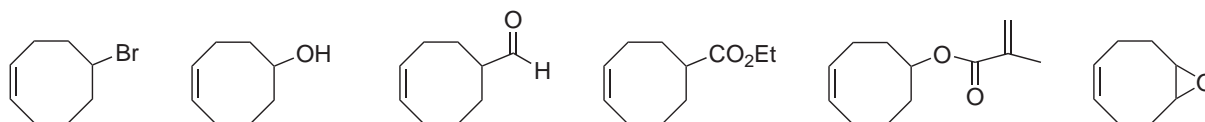
Eine weitere wichtige Monomerklasse, die durch ROMP polymerisiert werden kann, sind Cyclooctene. Bei der ROMP von in 5-Position substituierten Cyclooctenen wird formal ein streng alternierendes Terpolymer von Butadien, Ethylen und einem weiteren Vinylmonomer erhalten (*Abbildung 3-13*). Aufgrund ihrer linearen Struktur lassen sich die Doppelbindungen leicht modifizieren.<sup>[69]</sup>



**Abbildung 3-13: ROMP von 5-Cyclo-1-octenen**

Cyclooctene weisen eine deutlich niedrigere Ringspannung als Norbornene auf und sind daher deutlich schwieriger mittels ROMP polymerisierbar. Ein frühes Beispiel ist die ROMP von Cycloocten ist  $(\text{CO})_5\text{W}=\text{CPhR}$  ( $\text{R} = \text{Ph}, \text{OCH}_3$ ), den *Katz et al.* im Jahr 1976 beschrieben hat.<sup>[70]</sup> Klassische oder frühe, gut definierte Metathesekatalysatoren sind jedoch sehr empfindlich gegenüber funktionellen Gruppen (*Tabelle 1*). *Chung et al.* synthetisierten daher Poly(5-hydroxycycloocten) durch ROMP von 5-Cyclooctenyldiethylboran und anschließender Hydrolyse.<sup>[71]</sup> Die direkte Umsetzung von 5-Hydroxycycloocten war aufgrund der geringen Toleranz der Katalysatoren gegenüber funktionellen Gruppen nicht möglich. Somit konnten lange nur wenige funktionalisierte Cyclooctene mit einer eingeschränkten Auswahl an Katalysatoren polymerisiert werden. Ein seltenes Beispiel hierfür ist die ROMP von 5-Alkylthiocyclooctenen mit einem Wolframalkylenkomplex von *Basset et al.*<sup>[72]</sup>

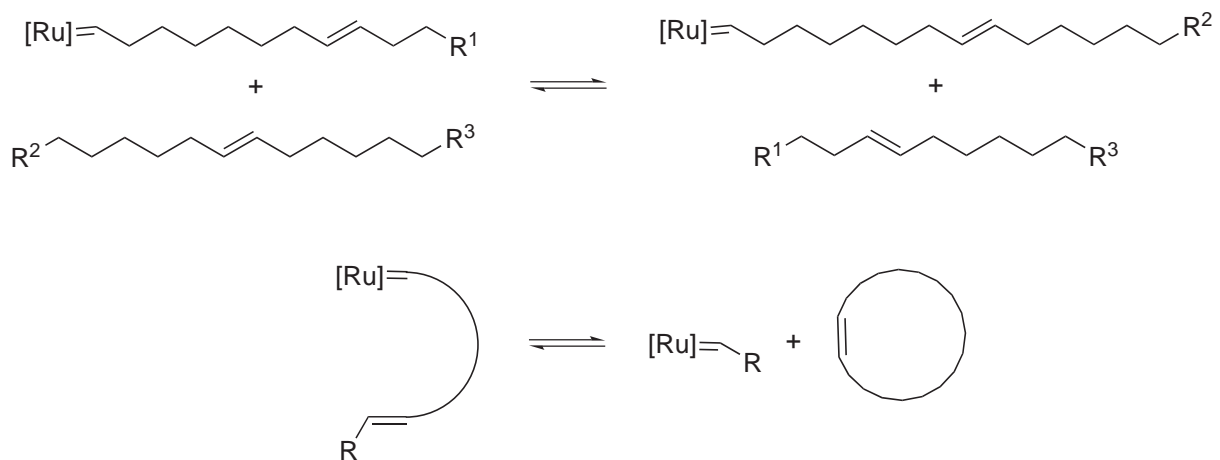
Den Durchbruch brachten die *Grubbs*-Katalysatoren auf Ruthenium-Basis. Diese ermöglichten die ROMP von zahlreichen funktionalisierten Cyclooctenen (*Abbildung 3-14*).<sup>[73-75]</sup> Nur wenige Monomere wie Cyanocyclooct-4-en konnten nicht mit den *Grubbs*-Katalysatoren erster Generation polymerisiert werden.<sup>[76]</sup>



**Abbildung 3-14: verschiedene mittels ROMP polymerisierbare Cyclooctene**

In der Regel liegen die Doppelbindungen in Polycyclooctenen überwiegend in der *trans*-Konfiguration vor. Eine lebende Polymerisation von Cyclooctenen ist mit den *Grubbs*-Katalysatoren erster Generation nicht möglich. Aufgrund der Flexibilität der Ketten können sekundäre Metathesereaktionen wie Kettenübertragung oder Backbi-

ting leichter stattfinden (*Abbildung 3-15*). Für die Synthese von Blockcopolymeren ist die Unterdrückung dieser Nebenreaktionen notwendig.



**Abbildung 3-15: Nebenreaktionen bei der ROMP (hier am Beispiel von Polycycloocten)**

*Grubbs et al.* konnten zeigen, dass durch Zusatz von Phosphanen die Synthese von monodispersen Polymeren durch ROMP gelingt. Durch die Koordination des Phosphans kann die Konzentration an katalytisch aktiver Spezies reduziert und somit das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der Start- und Wachstumsreaktion erhöht werden. Dies ist entscheidend für eine lebende Polymerisation.<sup>[77]</sup> Weitere Einflussmöglichkeiten sind die Senkung der Reaktionstemperatur, Variation des Lösemittels (z.B. THF statt CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) und der Einsatz von Katalysatoren mit sehr hoher Aktivität bei gleichzeitig hoher Initiationsrate. Diese Charakteristika weist beispielsweise der *Grubbs III*-Katalysator (*Abbildung 3-8*) auf.<sup>[68]</sup>

### 3.1.5 Metathese von Polymeren

Ursprünglich wurde die Kreuzmetathese zu analytischen Zwecken eingesetzt. Durch Charakterisierung der Abbauprodukte von Polybutadien lassen sich Rückschlüsse auf die Mikrostruktur des Kautschuks ziehen, Vernetzungsbrücken identifizieren oder polymeranalogue Reaktionen nachweisen.<sup>[78-81]</sup> Schon bald wurde klar, dass beim Metatheseabbau von Polybutadien Oligomeren gebildet werden, die sowohl linear sind als auch eine Ringstruktur aufweisen (*Abbildung 3-15*). Die cyclischen Oligomeren ließen sich mittels Gaschromatographie bis zu einem Polymerisationsgrad von acht nachweisen.<sup>[82]</sup> Theoretische Berechnungen bestätigen, dass die Bildung von oligomeren Ringen beim intramolekularen Metatheseabbau von Polybutadien und Naturkautschuk thermodynamisch begünstigt ist.<sup>[83,84]</sup> Ähnliche Beobachtungen

machten *Coughlin et al.* beim Metatheseabbau von Styrol-Butadien- und Styrol-Isopren-Triblockcopolymeren mit Ethylen.<sup>[85]</sup>

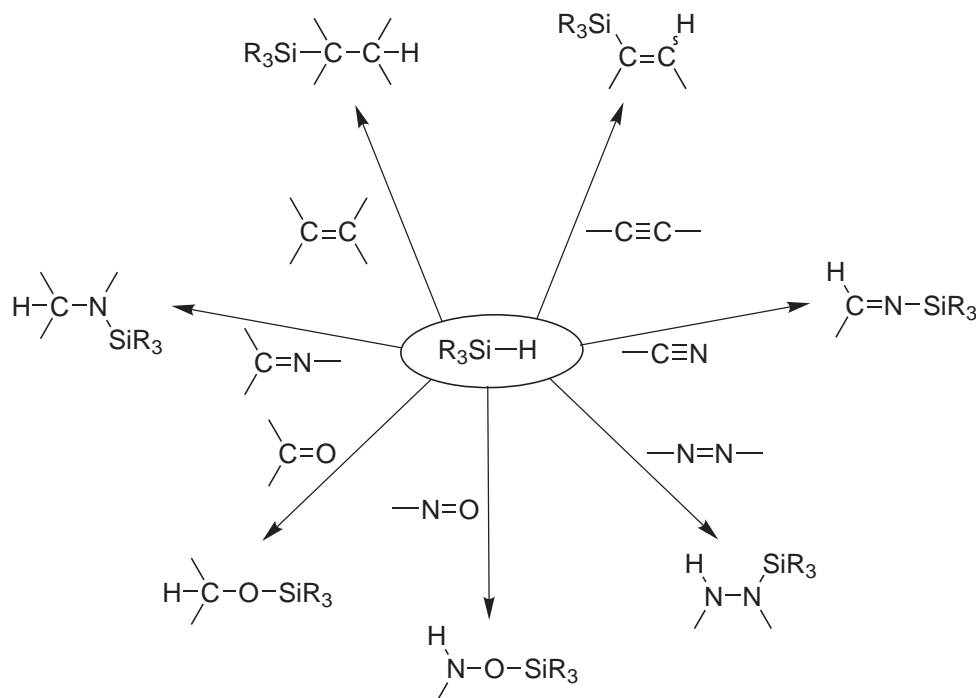
Aber auch synthetisch eröffnete die Kreuzmetathese neue Möglichkeiten für die Polymerchemie. Der Metatheseabbau von Polybutadien mit funktionalisierten Olefinen bietet eine Alternative zur Herstellung von Telechelen mittels ROMP.<sup>[86-93]</sup> Die Kreuzmetathese zwischen zwei Polymeren ist dagegen bisher kaum untersucht. *Wagner et al.* gelang die Kreuzmetathese von ungesättigten Polycarbonaten mit Polycycloocten. Durch TEM-<sup>7</sup> und SAXS-Messungen<sup>8</sup> ließ sich eine Organisation der Mikrophasen durch Bildung von Blockcopolymeren nachweisen.<sup>[94]</sup> *Otsuka et al.* stellten durch Kreuzmetathese Multiblockcopolymeren aus 1,4-Polybutadien und ungesättigten Polyester her.<sup>[95]</sup> Diese können nicht durch Copolymerisation der entsprechenden Monomere synthetisiert werden.

<sup>7</sup> Transmissionselektronenmikroskopie

<sup>8</sup> Small Angle X-Ray Scattering

## 3.2 Hydrosilylierung

Der Begriff *Hydrosilylierung* beschreibt ganz allgemein die Addition von Si-H-Verbindungen an eine Mehrfachbindung. Durch Einsatz unterschiedlicher Doppelbindungssysteme wie Olefine oder Carbonyle sind eine Vielzahl Silicium-haltiger Verbindungen zugänglich (*Abbildung 3-16*).

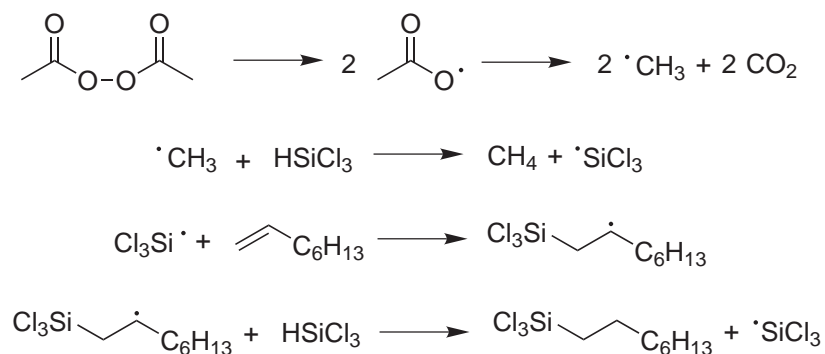


**Abbildung 3-16:** Übersicht über mögliche Hydrosilylierungsreaktionen

Bei der Hydrosilylierung handelt es sich um eine stark exotherme Reaktion ( $\Delta H \approx 160 \text{ kJ/mol}$ ). Die Spaltung der Si-H-Bindung kann homo- oder heterolytisch erfolgen. Die Homolyse erfolgt über radikalische Zwischenstufen (*Kapitel 3.2.1*), während die Heterolyse ionisch (*Kapitel 3.2.2*) oder als Übergangsmetall-katalysierten Addition (*Kapitel 3.2.3*) verläuft. In den folgenden Kapiteln wird auf die unterschiedlichen Mechanismen sowie gängige Katalysatoren für die Hydrosilylierung von C-C-Doppelbindungen eingegangen. Für weitere Informationen über geeignete Katalysatoren zur Hydrosilylierung von C-C-Dreifachbindungen oder Doppelbindungen mit Heteroatomen sowie über geträgerte Systeme und die asymmetrische Hydrosilylierung wird auf die einschlägige Literatur verwiesen.<sup>[96,97]</sup>

### 3.2.1 Freie radikalische Addition

1947 berichteten erstmals *Sommer et al.* von einer Hydrosilylierungsreaktion.<sup>[98]</sup> Ihnen gelang die Hydrosilylierung von 1-Octen mit Trichlorsilan bei Anwesenheit von Diacetylperoxid. Der Mechanismus folgt folgendem Schema:



**Abbildung 3-17: Mechanismus der freien radikalischen Addition von Silanen an C-C-Doppelbindungen am Beispiel der Hydrosilylierung von 1-Octen mit HSiCl<sub>3</sub> und Diacetylperoxid als Katalysator<sup>[98]</sup>**

Die freie radikalische Addition verläuft analog zur radikalischen Polymerisation von  $\alpha$ -Olefinen durch homolytische Spaltung der Si-H-Bindung. Somit können hier dieselben Radikalbildner (z.B. Benzoylperoxid, AIBN<sup>9</sup>) als Initiatoren eingesetzt werden. Alternativ hierzu kann die Initiation auch direkt durch thermischen Zerfall der Si-H-Bindung bei hohen Temperaturen oder durch Bestrahlung (UV- oder  $\gamma$ -Strahlung) erfolgen.<sup>[96]</sup>

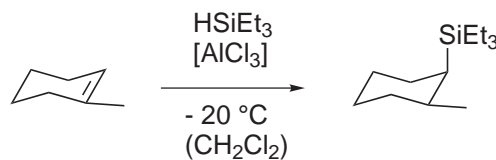
Bei der freien radikalischen Addition erfolgt die Bildung des *Farmer*-Produktes, d.h. das Silyl-Radikal geht eine Bindung mit dem Kohlenstoffatom mit den meisten Wasserstoffatomen ein.<sup>[99]</sup> Ursache hierfür ist die höhere Stabilität der dabei gebildeten radikalischen Zwischenstufe im Vergleich zum Analogon bei Bildung des *Anti-Farmer*-Produktes.<sup>[96]</sup>

Als Nebenreaktionen kann bei der freien radikalischen Addition aufgrund der ähnlichen Reaktionsbedingungen die Polymerisation des Olefins auftreten. Bei der Hydrosilylierung von halogenierten Olefinen sind außerdem die Abspaltung der Halogenwasserstoffsäure sowie die Substitution des Halogens als Nebenreaktionen denkbar.<sup>[96]</sup>

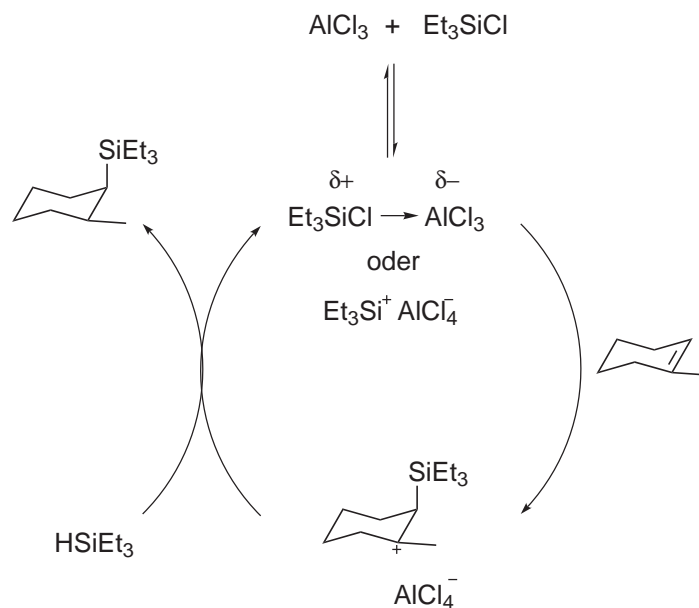
<sup>9</sup> Azo-bis-isobutyronitril

### 3.2.2 Nukleophil-elektrophil-katalysierte Hydrosilylierung

Die heterolytische Bindungsspaltung der Si-H-Bindung erfolgt meist durch einen nukleophilen Angriff am Silicium oder durch die Wechselwirkung des Hydrids mit einem Elektrophil. Im Gegensatz zur C-H-Bindung weist das Wasserstoffatom der Si-H-Bindung meist die höhere Elektronegativität auf und ist somit hydridisch. Als Hydrosilylierungskatalysatoren werden hier Lewis-Säuren wie  $\text{AlCl}_3$  und  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  eingesetzt.<sup>[100,101]</sup> Das erste Beispiel einer regio- und stereoselektiven Lewis-Säure-katalysierten Addition von Trialkylsilanen an cyclische und lineare Olefine unter milden Bedingungen wurde erstmals 1999 von *Jung et al.* publiziert (*Abbildung 3-18*).<sup>[100]</sup> Auf der Basis ihrer Ergebnisse schlugen sie den in *Abbildung 3-19* dargestellten Mechanismus vor.



**Abbildung 3-18:** Hydrosilylierung von Methylcyclohexen mit  $\text{HSiEt}_3$  mit  $\text{AlCl}_3$  als Katalysator



**Abbildung 3-19:** Mechanismus der  $\text{AlCl}_3$ -katalysierten Hydrosilylierung von Methylcyclohexen mit  $\text{HSiEt}_3$

Bei Anwesenheit von  $\text{Et}_3\text{SiCl}$  erfolgt die Initiierung der Hydrosilylierung durch die Bildung des Silylenium-Ions bzw. des polarisierten Donor-Akzeptor-Komplexes. Dadurch wird die Addition des Silylkations an die Doppelbindung erleichtert.  $\text{Et}_3\text{SiCl}$  wird *in situ* durch die Reaktion von  $\text{HSiEt}_3$  mit  $\text{HCl}$ , das bei der Hydrolyse von  $\text{AlCl}_3$  mit Luftfeuchtigkeit entsteht, gebildet. Alternativ kann  $\text{Et}_3\text{SiCl}$  zur Steigerung der



Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktionsmischung direkt zugesetzt werden. Durch Wechselwirkung des Silylenium-Ions bzw. des Donor-Akzeptor-Komplexes mit dem Olefin erfolgt die Addition des Triethylsilyl-Kations an die Doppelbindung. Die positive Ladung wird hier im Fall des Methylcyclohexens durch die Methylgruppe zusätzlich stabilisiert. Durch den Angriff eines weiteren Moleküls Triethylsilans von der sterisch ungehinderten Seite kommt es zur Bildung von *cis*-1-Triethylsilyl-2-methylcyclohexans. Stark elektronegative Substituenten am Silicium können die Polarisierung der Si-H-Bindung jedoch auch umkehren. In diesem Fall erfolgt die Hydrosilylierung überwiegend nach einem nukleophilen Mechanismus. Häufig werden elektrophile Metallionen als Promotoren zugesetzt. Ein bekanntes Beispiel hierfür ist die Hydrosilylierung von Acrylnitril durch  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TMEDA}$  (Abbildung 3-20).<sup>[102]</sup>

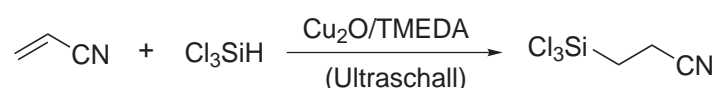


Abbildung 3-20: Hydrosilylierung von Acrylnitril mit  $\text{Cl}_3\text{SiH}$  mit  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TMEDA}$  als Katalysator

Es wird angenommen, dass die Base die Bildung des Trichlorsilylanions ermöglicht. Dieses kann durch Cupfer-Ionen zusätzlich stabilisiert werden.<sup>[96]</sup>

### 3.2.3 Übergangsmetall-katalysierte Hydrosilylierung

Zu den bekanntesten und wichtigsten Hydrosilylierungskatalysatoren zählen der *Speier*- und der *Karstedt*-Katalysator (Abbildung 3-21).<sup>[103,104]</sup> Sie legten den Grundstein für zahlreiche weitere Platin-Katalysatoren wie den *Osborn-Fischer*-Katalysator, die zu den aktivsten Hydrosilylierungskatalysatoren gehören.<sup>[105]</sup> Ein wichtiger Anwendungsbereich von Platinkatalysatoren ist die Vernetzung von Siliconkautschuken (Kapitel 3.4.3).

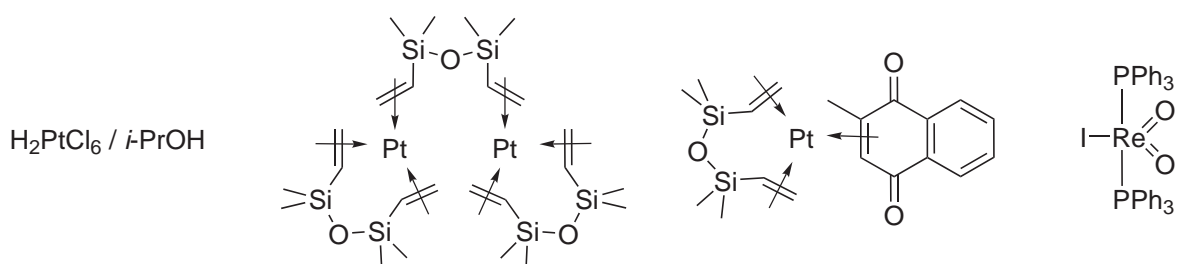
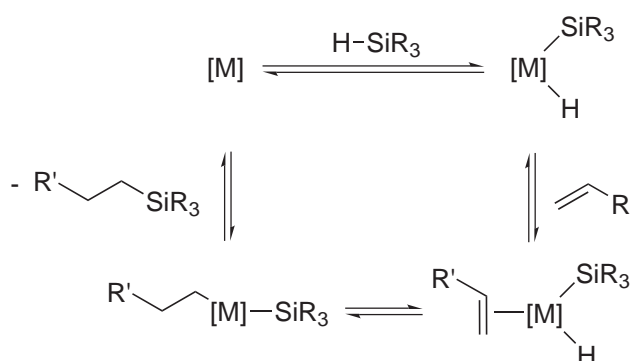


Abbildung 3-21: *Speier*-, *Karstedt*-, *Osborn-Fischer*- und *Toste*-Katalysator (von links nach rechts)

Katalysatoren auf Platin-Basis haben vor allem im Bereich der Hydrosilylierung von C-C-Doppelbindungen lange dominiert. Dabei wird in der Regel das *Farmer*-Produkt

gebildet. Allerdings wird die Regioselektivität stark durch das verwendete Katalysatorsystem beeinflusst. Das erste Beispiel eines Rhenium-Katalysators, der *Toste-Katalysator* (*Abbildung 3-21*), wurde erst 2003 vorgestellt.<sup>[106]</sup> Weitere Beispiele für Hydrosilylierungskatalysatoren auf Basis anderer Übergangsmetalle sind der *Wilkinson-Katalysator*  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ ,  $\text{Ni}(\text{PR}_3)_2\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{I}, \text{NO}_3$ ;  $\text{R} = \text{Ar}, \text{Alk}$ ) und Metallcarbonyle wie  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ . Aus der Eisengruppe gibt es nur wenige aktive Hydrosilylierungskatalysatoren, da sie das Hydrosilylierungsprodukt häufig nur als Nebenprodukt bilden.<sup>[97,108]</sup>

Den zugrunde liegenden Reaktionsmechanismus schlugen *Chalk* und *Harrod* vor (*Abbildung 3-22*).<sup>[107]</sup> Demnach verläuft die Hydrosilylierung über die vier Schritte a) oxidative Addition des Silans an das Metallzentrum, b) Koordination des Olefins an das Metall, c) Insertion des Olefins in die M-H-Bindung und d) reduktive Eliminierung des neu gebildeten Silans unter Regeneration der katalytisch aktiven Spezies.<sup>[108]</sup>



**Abbildung 3-22: Chalk-Harrod-Mechanismus**

Der vorgeschlagene Katalysezyklus fand breite Anerkennung. Allerdings liefert er für Nebenreaktionen wie der Bildung von Vinylsilanen keine Erklärung (*Abbildung 3-23*). Der von *Wrighton et al.* vorgeschlagene *modifizierte Chalk-Harrod-Mechanismus* (*Abbildung 3-24*) dagegen klärt durch weitere Schritte außerhalb des hier skizzierten Mechanismus die Bildung von Nebenprodukten wie Vinylsilanen, Doppelbindungsisomeren und Alkanen auf.<sup>[109,110]</sup> Weitere Arbeitsgruppen bestätigten die Gültigkeit des modifizierten *Chalk-Harrod-Mechanismus* für zahlreiche Hydrosilylierungskatalysatoren.<sup>[111,112]</sup> Hierfür mussten sie auf Katalysatorsysteme, die eine deutlich geringere Aktivität als die Platin-basierten Komplexe aufweisen, zurückgreifen. Nur so war es möglich, Zwischenstufen des Reaktionsmechanismus aufzuklären. Der Mechanismus der Platinkomplexe konnte somit noch nicht vollständig geklärt werden. *Ab initio*-Berechnungen ergaben jedoch, dass der *Chalk-Harrod-Mechanismus* für Platin-katalysierte Hydrosilylierungen bevorzugt ist.<sup>[113]</sup>

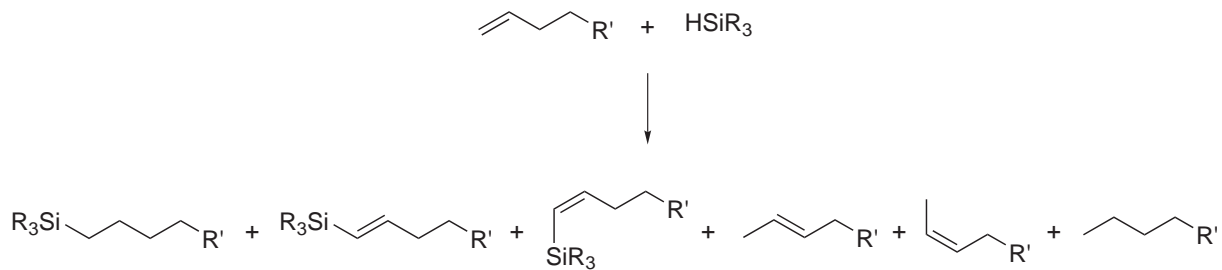
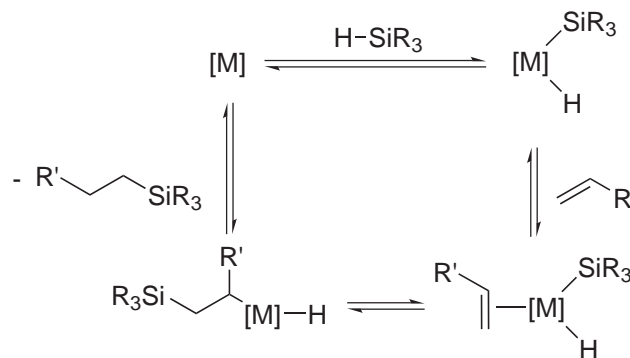


Abbildung 3-23: mögliche Nebenprodukte bei der Hydrosilylierung

Abbildung 3-24: modifizierter *Chalk-Harrod-Mechanismus*

*Lewis et al.* veröffentlichten 1986 Studien, nachdem die Platin-katalysierte Hydrosilylierung als heterogen katalysierte Reaktion verläuft.<sup>[114]</sup> Durch Reduktion des Platin-Katalysators durch das Hydrosilan wird kolloidales Platin gebildet, das als katalytisch aktive Spezies agiert. Dadurch konnten sie auch das Auftreten einer Induktionsperiode und die Beobachtung schwarzer Partikel, die bisweilen bei Hydrosilylierungen festgestellt werden konnten, erklären. Weitere Untersuchungen zeigten jedoch, dass während der Hydrosilylierung mittels *Karstedt*-Katalysator kein kolloidales Platin, sondern mononukleare Komplexe gebildet werden (*Abbildung 3-25*), die die Hydrosilylierung analog zum *Chalk-Harrod-Mechanismus* katalysieren.<sup>[115]</sup> Nur bei einem Überschuss an Hydrosilan bzw. bei der Hydrosilylierung von schwach koordinierenden Olefinen wird am Ende des Katalysezyklus kolloidales Platin gebildet. Dieses zeigt eine deutlich geringere Aktivität.

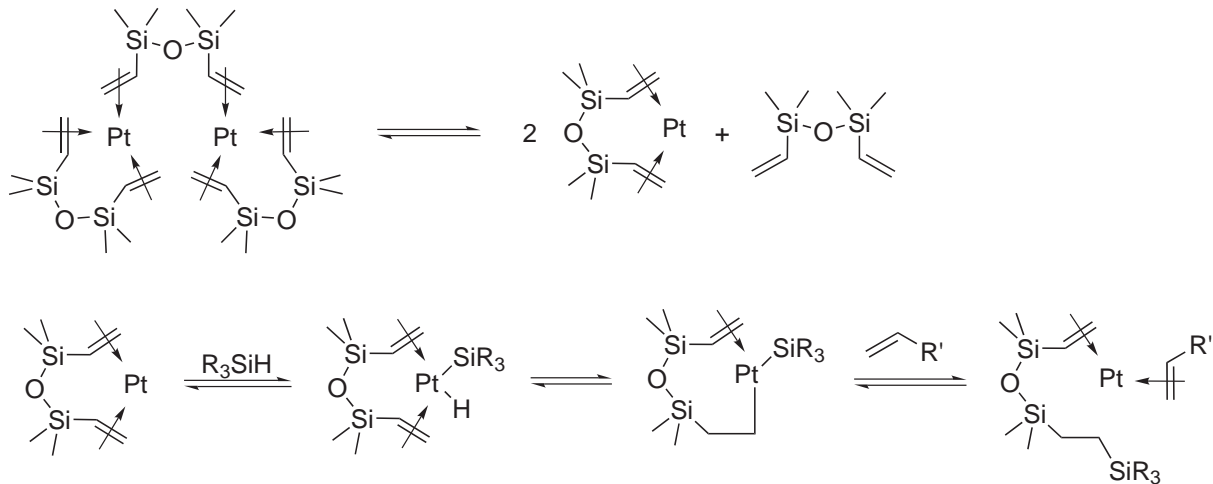


Abbildung 3-25: Induktionsperiode bei der Hydrosilylierung mittels *Karstedt*-Katalysator

Die Bildung von kolloidalem Platin kann verhindert werden, indem die Reaktion unter Luft durchgeführt wird. *Chalk* und *Harrod* berichteten erstmals von diesem auch als *Sauerstoff-Effekt* bekannten Phänomen. Sie beobachteten, dass die Hydrosilylierung von 1-Alkenen mit Triethoxysilan unter Verwendung von Chloroplatinsäure als Katalysator nur unter Anwesenheit von Luft gelingt.<sup>[116,117]</sup> *Lewis et al.* konnten zeigen, dass der Katalysator unter  $N_2$ -Atmosphäre bei Reaktionsende sowohl Pt-Si- als auch Pt-Pt-Bindungen aufweist. Wird die Hydrosilylierung unter Sauerstoff-Atmosphäre durchgeführt, bleibt die Bildung von Pt-Pt-Bindungen und somit die Bildung von kolloidalem Platin aus. Sie deuteten dies als Beweis dafür, dass Sauerstoff der Bildung von multinuklearem Platin vorbeugt bzw. dieses zerbricht.

Dieses Modell wird von *Osborn et al.* gestützt. Sie synthetisierten einen Platin-Katalysator mit einem Methylnaphthochinon-Liganden (*Abbildung 3-21*). Durch den elektronenziehenden Liganden wird die Aggregation verhindert und es findet eine rein homogene Katalyse statt.<sup>[105]</sup>

### 3.2.4 Hydrosilylierung von Polybutadien

Die Hydrosilylierung ist für die makromolekulare Chemie ein bedeutender Reaktionstypus. Ein wichtiger Anwendungsbereich der Hydrosilylierung ist beispielsweise die Vernetzung von additionsvernetzenden Siliconkautschuken (*Kapitel 3.4.3*). In diesem Kapitel soll auf die Bedeutung der Hydrosilylierung für die Modifizierung von Polybutadien eingegangen werden.

*Rempel et al.* untersuchten die Rhodium-katalysierte Hydrosilylierung von Polybutadien.<sup>[118]</sup> Dabei beobachteten sie meist vollständigen Umsatz der Vinylgruppen. Die-

se reagieren mit Alkylsilanen wie  $\text{HSiEt}_3$  und  $\text{HSiBu}_3$  unter Bildung des *Anti-Markovnikov*-Produktes (Abbildung 3-26 Produkt **A**). Der sterische Anspruch der Substituenten am Silicium scheint dabei keinen Einfluss auszuüben. Wird anstelle von Alkylsilanen Triethoxysilan eingesetzt, so wird die Reaktion deutlich langsamer. Sie führten dies auf die hohe Stabilität des während des Reaktionszyclus gebildeten Hydrido(silyl)rhodium(III)-Komplexes zurück. Die Umsetzung von Polybutadien mit  $\text{HSiMe}_2\text{Ph}$  ist nicht regioselektiv. Neben der Bildung des *Anti-Markovnikov-Produktes* kommt es auch zur Bildung des *Markovnikov-Produktes* (Abbildung 3-26 Produkt **B**). Der Mechanismus der Hydrosilylierung von Polybutadien ist somit stark abhängig vom eingesetzten Silan.

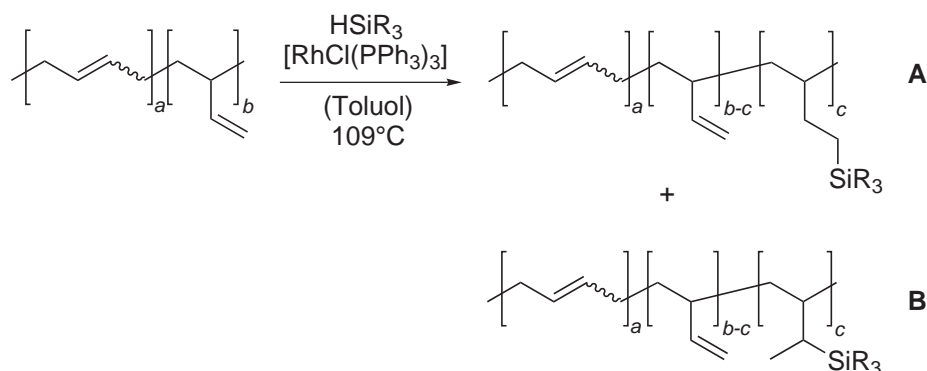


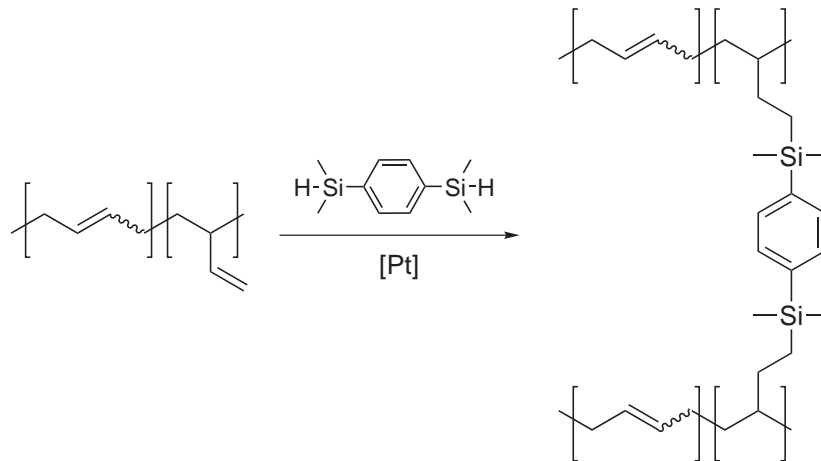
Abbildung 3-26: Hydrosilylierung von Polybutadien mit dem *Wilkinson-Katalysator*

Des Weiteren haben *Rempel et al.* die Hydrosilylierung von Styrol-Butadien- und Acrylnitril-Butadien-Copolymeren untersucht. Analog zu den oben aufgeführten Beobachtungen wurden bei einer den Vinylgruppen äquimolaren Menge an Silan ausschließlich die Vinylgruppen hydrosilyliert. Allerdings konnten sie einen Unterschied bzgl. der Regioselektivität feststellen. Bei Styrol-Butadien-Copolymeren kommt es zur Bildung des *Anti-Markovnikov-Produktes*, bei Acrylnitril-Butadien-Copolymeren wird ausschließlich das *Markovnikov-Produkt* gebildet.<sup>[119]</sup> Eine Begründung für diese Beobachtungen wird allerdings nicht geliefert.

Analoge Untersuchungen haben *Cole-Hamilton et al.* angestellt. Sie untersuchten die Hydrosilylierung von Polybutadien mit Chlorsilanen unter Verwendung des *Speier-Katalysators*.<sup>[120]</sup> Ebenso wie *Rempel et al.* beobachteten sie einen fast vollständigen Umsatz der Vinylgruppen unter Bildung des *Anti-Markovnikov-Produktes*. Allerdings wurden bei Verwendung eines Überschusses an Silan neben den Vinylgruppen auch interne Doppelbindungen hydrosilyliert. Die Tendenz zur Hydrosilylierung von internen Doppelbindungen nimmt jedoch mit steigender Anzahl der Chloratome ab.

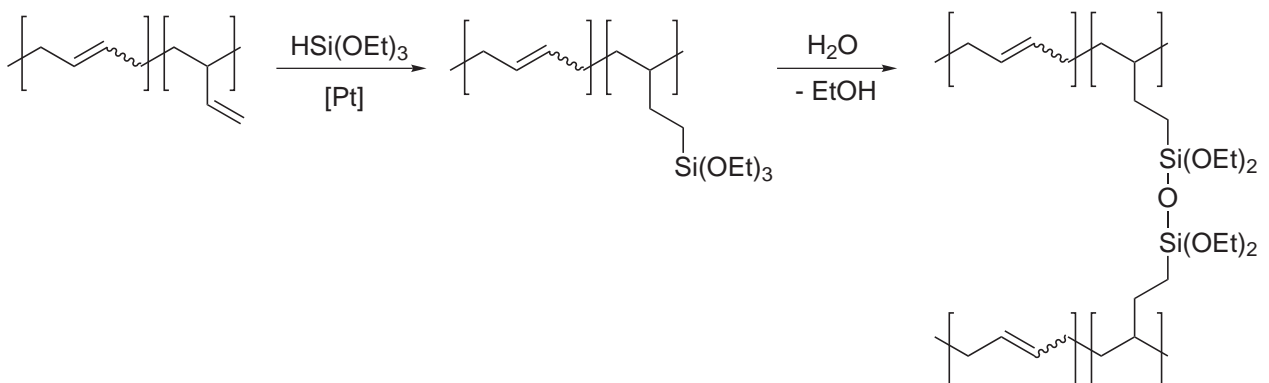
Anschließend nutzten sie die Chlorsilyl-modifizierten Polybutadiene, um die Chlorgruppe durch Polyethylenoxid zu ersetzen. Diese wären beispielsweise zur Herstellung von Polymerelektrolyten denkbar.<sup>[120]</sup>

Eine Möglichkeit zur Vernetzung von Polybutadien ist die Hydrosilylierung mit bifunktionellen Hydrosilanen (*Abbildung 3-27*).<sup>[121]</sup>



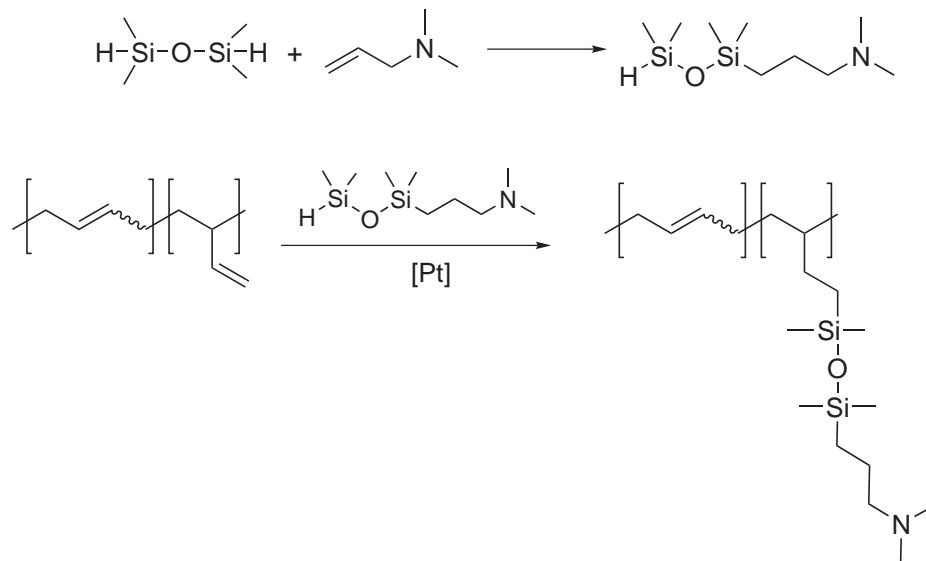
**Abbildung 3-27: Vernetzung durch Hydrosilylierung mit bifunktionellen Hydrosilanen**

Eine Alternative hierzu bietet die Hydrosilylierung von Polybutadien mit Alkoxysilanen. Die Produkte lassen sich durch Hydrolyse vernetzen (*Abbildung 3-28*).<sup>[122]</sup> Über die Ethoxysilylgruppen können Polymere an Kieselsäure kovalent gebunden werden. Dieser Prozess kann auch auf Styrol-Butadien-Copolymere übertragen werden. Die chemische Bindung von Kieselsäure an die Kautschukmatrix ist wichtig für die Herstellung von Silica-gefüllten Reifenlauf Flächen mit niedrigem Rollwiderstand.



**Abbildung 3-28: Hydrosilylierung von Polybutadien mit Alkoxysilanen und anschließende Vernetzung durch Hydrolyse**

Durch Hydrosilylierung mit Aminosilanen und die anschließende Quarternisierung erhalten *Sauvet et al.* modifizierte Polybutadiene mit bioziden Eigenschaften (*Abbildung 3-29*).<sup>[123]</sup>

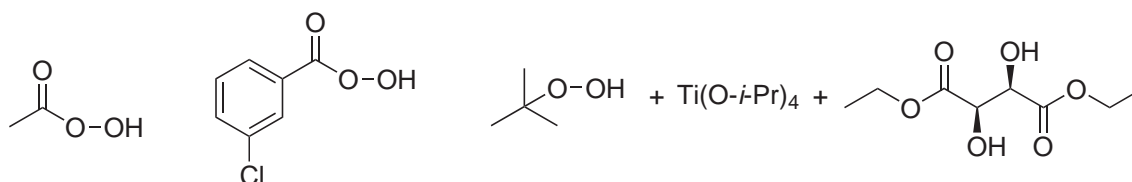


**Abbildung 3-29: Hydrosilylierung von Polybutadien mit quarternisierten Aminosilanen**

Die Hydrosilylierung von Polybutadien kann auch zu neuartigen Blockcopolymeren und stark verzweigten Strukturen führen.<sup>[124-128]</sup>

### 3.3 Epoxidierung von Polymeren

Die Epoxidierung ist in der organischen Chemie eine beliebte Methode, um Doppelbindungen in 1,2-funktionalisierte Systeme zu überführen. Als Epoxidierungsmittel kommen häufig Persäuren wie Peressigsäure oder *m*-Chlorperbenzoesäure (MCPBA; *Prileschajew-Reaktion*) zum Einsatz. Aber auch Oxidationsmittel wie *t*-Butylhydroperoxid in Verbindung mit Katalysatoren (*Abbildung 3-30*) finden Anwendung (z.B. *Sharpless-Epoxidierung*).



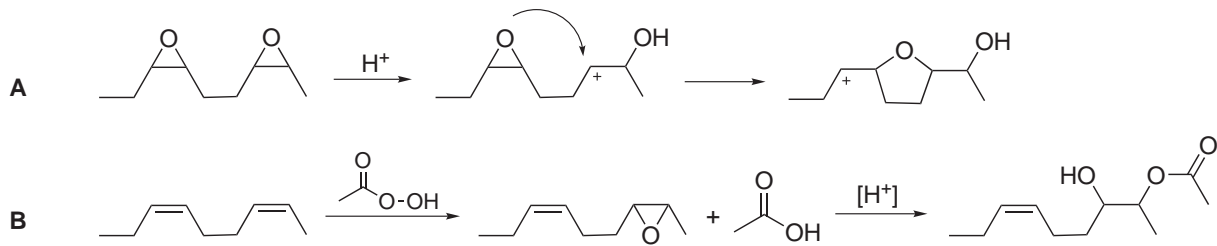
**Abbildung 3-30: Typische Epoxidierungsmittel: Peressigsäure (links), MCPBA (Mitte), *t*-BuOOH/Ti(O-*i*-Pr)<sub>4</sub>/L-(+)-Weinsäurediethylester (rechts)**

Durch nukleophile Ringöffnung mit Alkohol- oder Aminogruppen lassen sich die Epoxidverbindungen in 1,2-funktionalisierte Systeme überführen.

In der makromolekularen Chemie wird die Epoxidierung häufig zur Polymermodifikation eingesetzt. Neben der Einführung von funktionellen Gruppen spielt hier vor allem die Erhöhung der Polarität eine große Rolle. Viele Kautschuke leiden aufgrund ihrer geringen Polarität unter einer hohen Ölquellung (*Kapitel 3.4.2*). In einer polymeranalogen Reaktion soll durch partielle Epoxidierung der Doppelbindungen die Ölbeständigkeit erhöht werden. Hierfür greift man auf die aus der organischen Chemie bekannten Epoxidierungsmittel zurück (*Abbildung 3-30*). Wird das eingesetzte Polymer durch Emulsionspolymerisation hergestellt, so erfolgt die Epoxidierung häufig im Anschluss an die Polymerisation im Latex.<sup>[129,130]</sup>

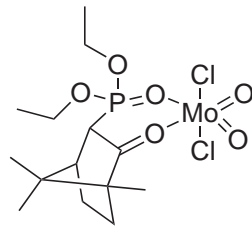
Ursprünglich wurden überwiegend organische Persäuren als Epoxidierungsmittel eingesetzt. Allerdings treten hierbei häufig säurekatalysierte Nebenreaktionen wie die Umlagerung des Epoxidrings zu Furanringen oder die nukleophile Öffnung des Epoxidrings durch die gebildete Säure auf (*Abbildung 3-31*).<sup>[131,132]</sup> Eine weitere häufig auftretende Nebenreaktion ist die Gelbildung.





**Abbildung 3-31: Bildung von Furanringen (A) und säureinduzierte Ringöffnung (B) als Nebenreaktionen bei der Epoxidierung mit Persäuren**

Daher wurden zunehmend Epoxidierungskatalysatoren auf Molybdän-, Wolfram- oder Vanadium-Basis entwickelt, die die Epoxidierung von Polymeren ohne Bildung von Nebenprodukten ermöglichen sollten.<sup>[133-135]</sup> *Cole-Hamilton et al.* gelang mithilfe eines speziellen Molybdän-Katalysators die Epoxidierung von Polybutadien mit *t*-BuOOH in hohen Ausbeuten (*Abbildung 3-32*).<sup>[136]</sup> Die oben beschriebenen Nebenreaktionen blieben hierbei aus.



**Abbildung 3-32: MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>[3-(diethoxyphosphinyl)campher]**

Eine Alternative zu diesem Katalysator lieferten *Gregório et al.* Sie fanden, dass das kommerziell erhältliche Methyltrioxorhenium (MTO) ein hochselektiver und effizienter Katalysator für die Epoxidierung von Polybutadien mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ist.<sup>[137]</sup>

## 3.4 Kautschuke

### 3.4.1 Nitrilkautschuk und hydrierter Nitrilkautschuk

Als Nitrilkautschuk oder NBR werden Copolymerisate aus Acrylnitril und Butadien bezeichnet. Bei der Copolymerisation wird Butadien in 1,4-*trans*-, 1,4-*cis*- und 1,2-*vinyl*-Konfiguration eingebaut (Abbildung 3-33).

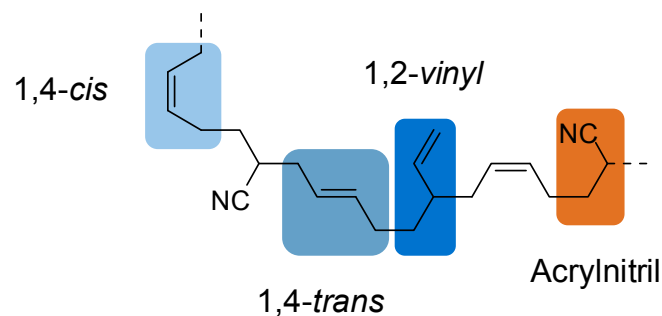


Abbildung 3-33: Schematische Darstellung der Mikrostruktur von Nitrilkautschuk

Die Copolymerisation erfolgt in Emulsion bei 0 – 30 °C. Als Initiatoren kommen vor allem Redox-Systeme wie Mischungen aus organischen Peroxiden, Hydroperoxiden oder Persulfaten mit Reduktionsmitteln wie Natriumdithionit zum Einsatz. Hierbei dienen langkettige Mercaptane wie Dodecylmercaptan als Molmassenregler. Die Polymerisation wird zur Unterdrückung der Gelbildung bei einem Umsatz von 70 - 80% abgebrochen. Als Abbruchsreagenzien werden hierzu z.B. Reduktionsmittel wie Diethylhydroxylamin eingesetzt, da diese als Radikalfänger fungieren und somit die Polymerisation abbrechen.<sup>[138]</sup>

Kommerziell erhältlich sind Nitrilkautschuktypen mit Acrylnitrilgehalten zwischen 18 und 50 Gew.-%. Wichtige Eigenschaften des Nitrilkautschuks hängen vom Acrylnitrilgehalt ab. Die Beständigkeit gegenüber Ölen, Fetten und Kohlenwasserstoffen sowie die Gasundurchlässigkeit nehmen mit steigendem Acrylnitrilgehalt zu. Andererseits werden mit steigendem Acrylnitrilgehalt der Druckverformungsrest, die Tieftemperaturflexibilität und die Elastizität schlechter. Die Verschlechterung dieser Eigenschaften hängt damit zusammen, dass die Glasübergangstemperatur mit steigendem Acrylnitrilgehalt zunimmt (Abbildung 3-34).

Aufgrund seiner spezifischen Eigenschaftskombination wird Nitrilkautschuk für die Herstellung von Dichtungen, Ventilen, Membranen, O-Ringen, Kupplungsbelägen und Schläuchen eingesetzt.

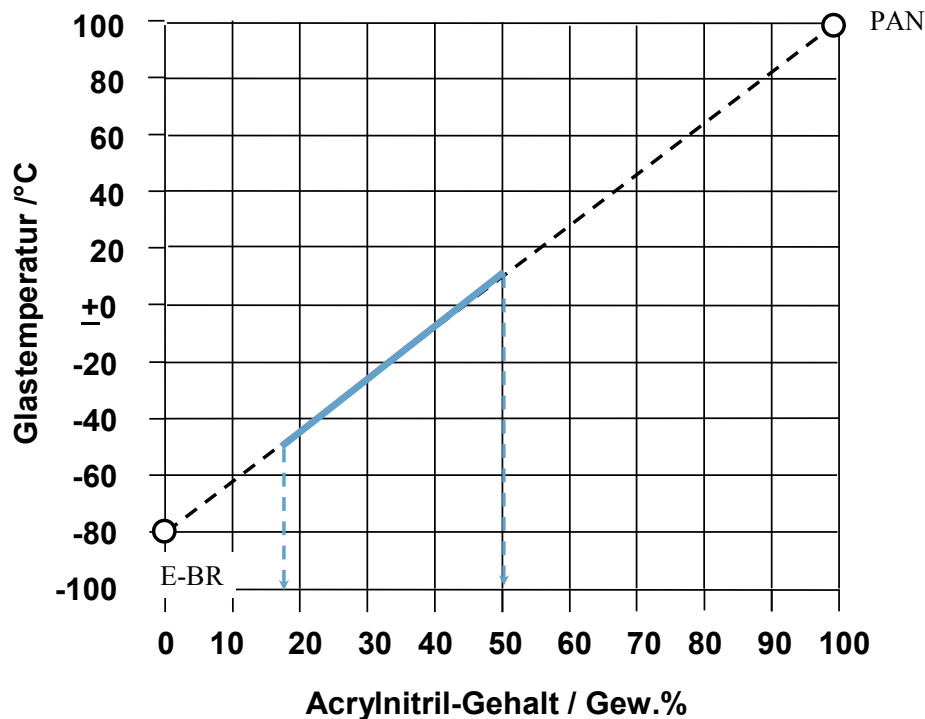


Abbildung 3-34: Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur des NBR vom Acrylnitrilgehalt<sup>10,11 [1]</sup>

Allerdings ist der Nitrilkautschuk aufgrund der Doppelbindungen nicht witterungs- und ozonbeständig. Durch die Hydrierung der Doppelbindungen des NBR werden diese Eigenschaften gezielt verbessert.<sup>[139]</sup> Hierfür wird ein Katalysatorsystem benötigt, das selektiv die Doppelbindung hydriert. Dies ist notwendig, da die Hydrierung der Nitrilgruppen zur Gelbildung führt. Geeignete homogene Katalysatoren für die Hydrierung sind Rhodium- und Rutheniumphosphan-Komplexe. Die Hydrierung kann auch heterogen durchgeführt werden. Hierbei wird meist auf Palladiumkatalysatoren zurückgegriffen, die auf  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$  oder Kohle geträgert sind.

Man unterscheidet zwischen voll- und teilhydrierten Kautschuken. Bei teilhydrierten Typen wird der Hydriergrad zwischen 90 und 100% eingestellt. Vollhydrierte Nitrilkautschuke weisen einen Hydriergrad von 99 bis 100% auf. Der Hauptvorteil der HNBR-

<sup>10</sup> E-BR: Emulsions-Polybutadien

<sup>11</sup> PAN: Polyacrylnitril

Typen<sup>12</sup> gegenüber NBR liegt in der hohen Ozon- und in der verbesserten Hitzebeständigkeit und somit in einer erhöhten max. Dauereinsatztemperatur von ca. 155 °C. Allerdings wird durch die Hydrierung eine Verschlechterung der Tieftemperatureigenschaften hervorgerufen. Während die Glasübergangstemperatur des NBR in Abhängigkeit vom Acrylnitrilgehalt mittels der Gordon-Taylor-Beziehung gut wiedergegeben wird (*Abbildung 3-34*), trifft dies für hydrierten Nitrilkautschuk nicht zu. Die hierfür gemessenen Glasübergangstemperaturen liegen deutlich über den Temperaturen, die durch die Gordon-Taylor-Beziehung vorhergesagt werden (*Abbildung 3-35*). Diese Beobachtung lässt sich durch die Kristallisation der Ethylensequenzen erklären.<sup>[138]</sup>

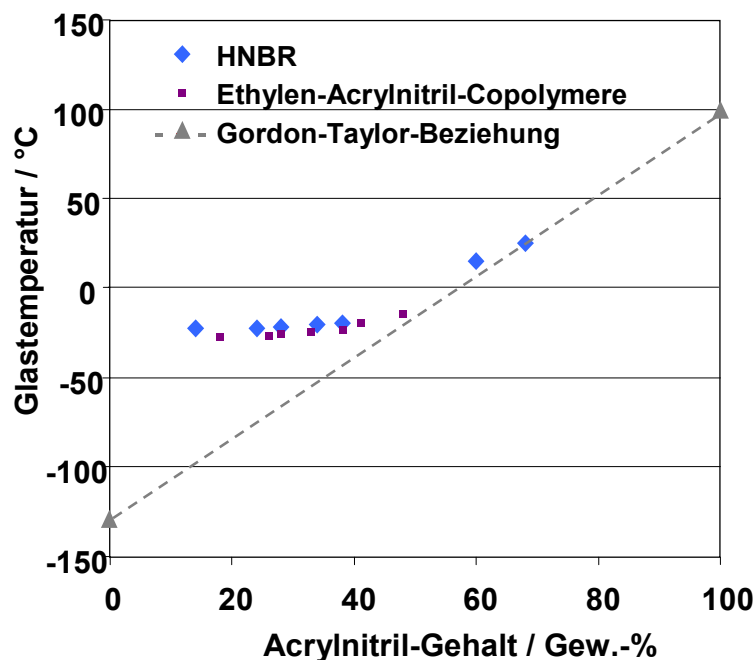


Abbildung 3-35: Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur von HNBR und Ethylen-Acrylnitril-Copolymeren vom Acrylnitrilgehalt <sup>[1]</sup>

### 3.4.2 Styrol-Butadien-Copolymere

Bei SBR handelt es sich um Copolymere aus Butadien und Styrol, die entweder durch radikalische Emulsionspolymerisation (E-SBR) oder durch anionische Lösungspolymerisation (S-SBR) hergestellt werden. Unabhängig vom Polymerisationsmechanismus kann der Einbau der Butadien-Einheiten entweder in 1,2-*vinyl*-, 1,4-*cis*- oder 1,4-*trans*-Konfiguration erfolgen (*Abbildung 3-36*).

<sup>12</sup> (teil)hydrierte Acrylnitril-Butadien-Copolymere

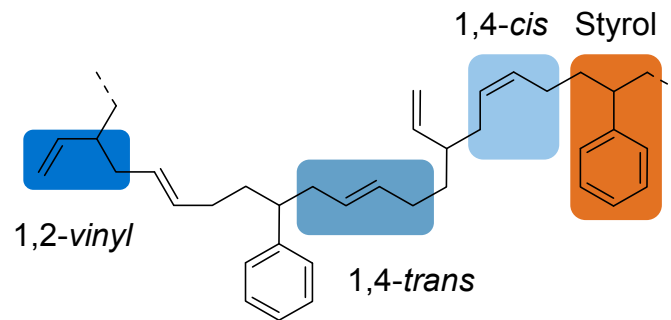


Abbildung 3-36: Schematische Darstellung der Mikrostruktur von SBR

Bei der Emulsionspolymerisation wird zwischen der *Kalt-* und der *Warmpolymerisation* unterschieden. Die unterschiedliche Temperaturführung wird zur Beeinflussung der Mikrostruktur eingesetzt. Die bedeutendere Kaltpolymerisation erfolgt bei 5 -15°C und führt im Gegensatz zur Warmpolymerisation, die bei 50 °C durchgeführt wird, zu einem niedrigeren 1,4-*cis*-, einem höheren 1,4-*trans*- und einem niedrigeren 1,2-*vinyl*-Gehalt.

Im Gegensatz dazu verfügt man bei der anionischen Lösungspolymerisation über deutlich mehr Möglichkeiten, Einfluss auf die Mikrostruktur und die Sequenz der beiden Monomere zu nehmen. Die Mikrostruktur lässt sich sowohl durch die Wahl des Gegenions des Initiators (z.B.  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$  oder  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{K}$ ) als auch durch Variation des Lösemittels direkt beeinflussen. Das Lösemittel bestimmt auch die Sequenz der beiden Monomere im Polymer. Werden unpolare Lösemittel eingesetzt, so wird aufgrund der Copolymerisationsparameter ein Blockcopolymer mit einem statistischen Übergangsbereich (*SB*) erhalten. Durch Zugabe eines Randomizers wie THF<sup>13</sup> lässt sich die Monomersequenz in Richtung eines statistischen Copolymers verschieben (*S-SBR*). Durch den lebenden Charakter der anionischen Polymerisation ist man außerdem in der Lage, Multiblock- und Sternpolymere zu synthetisieren. Hierzu werden die aktiven Ketten durch polyfunktionelle Kupplungsreagenzien wie  $\text{SiCl}_4$  verbunden. Alternativ dazu lassen sich Sternpolymere durch Copolymerisation mit Divinylbenzol herstellen.<sup>[1,140]</sup> Ein weiterer Vorteil der lebenden Polymerisation ist die Möglichkeit zur Herstellung von Polymeren mit definierten Endgruppen.

SBR weist eine gute Abriebfestigkeit und eine geringe Tendenz zur Rissfortpflanzung auf. Ein weiterer Vorteil ist die Kontrolle der Glasübergangstemperatur durch Einstel-

<sup>13</sup> Tetrahydrofuran

lung des Styrol- und Vinylgehalts (*Abbildung 3-37*). Die Glasübergangstemperatur ist proportional zum Styrol- und Vinylgehalt des SBR. Allerdings verfügt SBR über eine nur mäßige Hitze- und Ozonbeständigkeit, ist anfällig gegenüber organischen Substanzen und zeigt eine hohe Ölquellung. SBR wird daher hauptsächlich zur Herstellung von Reifenlaufflächen, aber auch für technische Gummiwaren, Schuhsohlen und Förderbändern verwendet.<sup>[141]</sup> Blockcopolymerer aus Butadien und Styrol werden hauptsächlich zur Kunststoffmodifikation (z.B. HIPS<sup>14</sup>, ABS) eingesetzt.

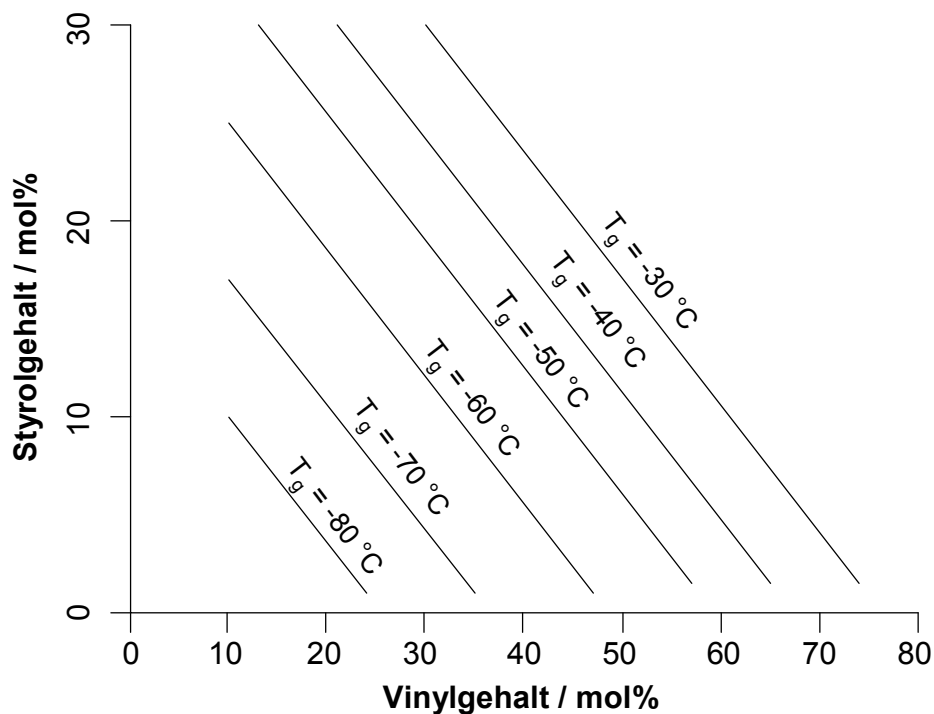


Abbildung 3-37: Glasübergangstemperatur von SBR in Abhängigkeit vom Styrol- und Vinylgehalt <sup>[140]</sup>

Die Kerneigenschaften einer Reifenlauffläche sind Abriebbeständigkeit, Rollwiderstand und Nassrutschfestigkeit. Kautschuke mit einer niedrigen Glasübergangstemperatur (z.B. BR) weisen einen geringen Rollwiderstand und eine hohe Abriebbeständigkeit, aber auch eine geringe Nassrutschfestigkeit auf. Im Gegenzug dazu verfügt ein Kautschuk mit einer hohen Glasübergangstemperatur (z.B. E-SBR) über eine hohe Nassrutschfestigkeit, aber auch über einen hohen Rollwiderstand (*Abbildung 3-38*).<sup>[1,140138]</sup>

<sup>14</sup> high impact Polystyrene

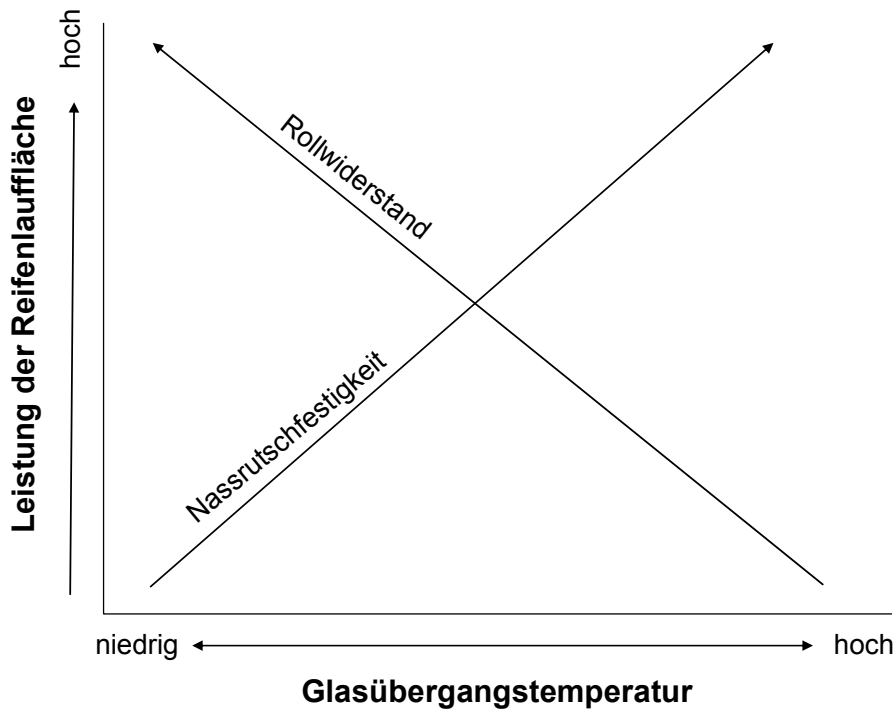


Abbildung 3-38: Abhängigkeit des Rollwiderstandes und der Nassrutschfestigkeit von der Glasübergangstemperatur <sup>[140]</sup>

In rußgefüllten Vulkanisation bestehen nur geringe Eigenschaftsunterschiede zwischen E-SBR und S-SBR. Daher wurden lange beide Typen für die Reifenherstellung eingesetzt. Mit der Einführung des grünen Reifens und der damit verbundenen Verwendung von Silica-gefüllten Compounds kam der Durchbruch für S-SBR, da er hierbei dem E-SBR überlegen ist.

### 3.4.3 Silane und Siliconkautschuk

Silane lassen sich mit Hilfe der von Müller <sup>[142]</sup> und Rochow <sup>[143]</sup> entwickelten *Direktsynthese* herstellen (Abbildung 3-39).

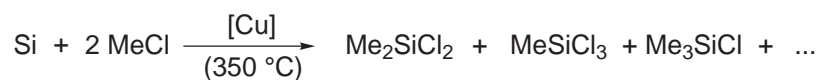
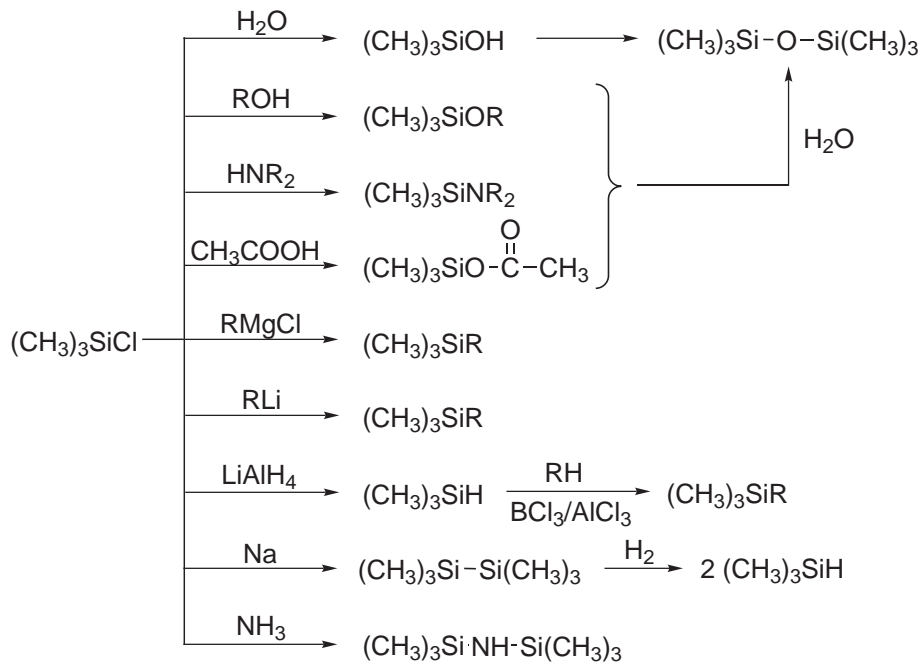


Abbildung 3-39: Müller-Rochow-Direktsynthese von Methylchlorsilanen

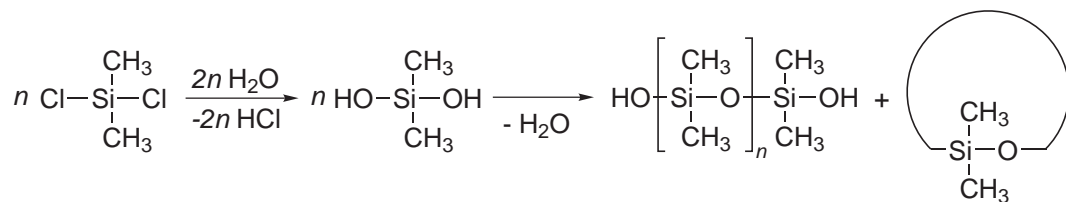
Hierbei entstehen neben  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  zahlreiche Nebenprodukte wie  $\text{MeSiCl}_3$ ,  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  und Disilane. Durch Variation der Versuchsbedingungen wird die Zusammensetzung des Produktgemisches gesteuert. Beispielsweise kann der Anteil an wasserstoffhaltigen Silanen durch Zugabe von  $\text{H}_2$  oder  $\text{HCl}$  erhöht werden. Solche Silane werden für Hydrosilylierungsreaktionen benötigt (Kapitel 3.2). Analog zur Müller-Rochow-Direkt-

*synthese* wird auch die Gewinnung von Phenylchlorsilanen aus Silicium und Chlorbenzol technisch genutzt.<sup>[144]</sup> Das Produktgemisch wird durch fraktionierte Destillation aufgetrennt. In *Abbildung 3-40* sind einige Reaktionsmöglichkeiten zur Darstellung von Organosilanen aus Methylchlorsilanen wiedergegeben. Silane mit ungesättigten Substituenten wie z.B. Vinylgruppen werden durch Hydrosilylierung von substituierten Acetylenen erhalten (*Kapitel 3.2*).



**Abbildung 3-40:** Reaktionsmöglichkeiten von  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  <sup>[144-146]</sup>

$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$  ist das bedeutendste Silan. Es wird vor allem zur Herstellung von Polysiloxanen eingesetzt. Hierzu werden die Methylchlorsilane durch Hydrolyse zu Methylsilanolen umgesetzt, die sofort zu linearen und cyclischen Oligosiloxanen weiterkondensieren (*Abbildung 3-41*). Alternativ erfolgt dieser Schritt auch durch Methanolyse. Anstelle von HCl wird dann Methylchlorid freigesetzt. Analog erfolgt die Hydrolyse bzw. Methanolyse von Siloxanen mit Vinylgruppen oder anderen Substituenten. <sup>[147,148]</sup>



**Abbildung 3-41:** Hydrolyse von Dimethyldichlorsilan



Das Verhältnis von linearen zu cyclischen Oligomeren kann in Abhängigkeit von den Prozessbedingungen (Kontaktzeit mit HCl, Verweilzeit im Reaktor) eingestellt werden.

Die Polymerisation zu hochmolekularem Polysiloxan erfolgt durch Ringöffnungspolymerisation der cyclischen Oligomere oder durch Polykondensation der linearen OH-terminierten Oligomere.

Die Polykondensation von  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OH})_2$  wird z.B. mit Polychlorphosphazenen  $(\text{PNCl}_2)_x$  als Katalysator bei erhöhten Temperaturen im Vakuum durchgeführt.<sup>[147]</sup> Die Entfernung des Reaktionswassers im Vakuum ist notwendig, um hohe Molmassen zu erzielen. Die Reinheit der eingesetzten Monomere ist von großer Bedeutung, da es ansonsten bei Anwesenheit von mono-, tri- oder tetrafunktionellen Silanen zu vorzeitigem Abbruch oder zu Verzweigungen kommt. Durch Polykondensation gelingt es, durch Einsatz verschieden substituierter Ringe statistische Copolymere in jedem Verhältnis herzustellen.

Die Ringöffnungspolymerisation kann sowohl kationisch als auch anionisch durchgeführt werden. Für die Gleichgewichtspolymerisation werden hauptsächlich  $\text{D}_4$ <sup>15</sup> und seine Derivate eingesetzt. Hierbei werden neben linearen Polysiloxanen auch cyclische Oligomere gebildet. Technisch genutzt werden vor allem die Ringöffnungspolymerisationen mit KOH oder starken protischen oder Lewis-Säuren wie Perfluoralkansulfonsäuren oder Schwefelsäure als Initiator. Durch Gleichgewichtspolymerisation lassen sich auch statistische Copolymere herstellen. Bei der kinetisch kontrollierten anionischen Ringöffnungspolymerisation von  $\text{D}_3$ <sup>16</sup> und seinen Derivaten werden keine cyclischen Oligomere erhalten, da die Ringöffnung des gespannten  $\text{D}_3$ -Rings deutlich schneller abläuft als die Cyclisierung. Auf diese Weise werden engere Molmassenverteilungen erhalten. Außerdem lassen sich somit auch Blockcopolymere oder komplexere Strukturen herstellen.<sup>[146]</sup>

Polysiloxane lassen sich in die drei Produktklassen *Siliconöle*, *Siliconkautschuke* und *Siliconharze* einteilen. Bei Siliconölen handelt es sich um lineare Polysiloxane, die aufgrund ihrer hohen Temperaturstabilität, starken Hydrophobie, hohen Gasdurchlässigkeit, hohen Grenzflächenaktivität sowie hohen Gleitfähigkeit unter anderem als Kältemittel, Trennmittel, hydraulische Flüssigkeit, Farbadditive oder als Additive für

<sup>15</sup> Octamethylcyclotetrasiloxan

<sup>16</sup> Hexamethylcyclotrisiloxan

die Kosmetikindustrie eingesetzt werden. Siliconharze sind hochverzweigte und vernetzte Polysiloxane. Sie verfügen über eine sehr hohe Temperatur- und Alterungsstabilität, eine gute Benetzbarkeit und eine hohe Adhäsion an zahlreiche Oberflächen und werden daher vor allem als Beschichtungen oder als Klebstoffe verwendet.

Siliconkautschuke weisen im Vergleich zu anderen Synthesekautschuken eine höhere Tieftemperaturflexibilität sowie eine höhere Beständigkeit gegenüber Oxidation, hohen Temperaturen, UV-Strahlung und Ozon auf. Des Weiteren verfügen sie über eine hohe Gasdurchlässigkeit, eine geringe Oberflächenspannung und eine hohe elektrische Isolierfähigkeit und sind physiologisch unbedenklich und transparent. Durch Einpolymerisieren von Diphenyl- oder Methylphenylsiloxygruppen wird die Tieftemperaturflexibilität sowie die Beständigkeit gegenüber Oxidation und Strahlung weiter erhöht. Aufgrund seiner Eigenschaften wird Siliconkautschuk in pharmazeutischen und medizinischen Produkten, in Artikeln mit Lebensmittelkontakt, Kabelisolierungen, Dicht- und Abformmassen sowie in Schläuchen und Dichtungen verarbeitet. Siliconkautschuke werden aufgrund der angewandten Vulkanisationsmethoden in verschiedene Kategorien unterteilt. Man unterscheidet zwischen *HTV*-, *RTV-1*-, *RTV-2*- und *Flüssigkautschuken*.

Bei der Vulkanisation von HTV-Kautschuken<sup>17</sup> werden hochviskose vinylhaltige Polysiloxane sowohl peroxidisch als auch mittels Hydrosilylierung (*Kapitel 3.2*) vernetzt. Die peroxidische Vernetzung findet bei erhöhten Temperaturen statt. Peroxidisch vernetzende Systeme können somit als einkomponentige Masse vermarktet werden. Als Vernetzer werden überwiegend Alkyl- und Arylperoxide eingesetzt.

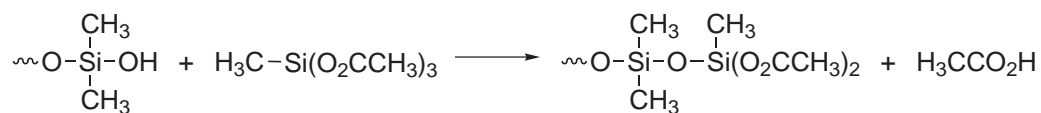
Additionsvernetzende Systeme sind in der Regel als Zweikomponentensysteme erhältlich, da die Hydrosilylierung spontan bei Raumtemperatur stattfinden kann. Im Allgemeinen werden langkettige, vinylhaltige Polydimethylsiloxane in Gegenwart eines Katalysators (meist Platinverbindungen) mit kurzkettigen Methylhydrogensiloxanen vernetzt. Die Additionsvernetzung ermöglicht deutliche kürzere Vernetzungszeiten. Soll die Verarbeitungszeit deutlich erhöht oder die Masse als Einkomponentensystem erhältlich sein, so wird der Platinkatalysator mikroverkapselt.

Der größte Teil der Siliconelastomere wird durch Hochtemperaturvulkanisation gestellt und finden Einsatz als Kabelisolierungen für Hochtemperaturanwendungen, als Dämpfungsmaterialien, Dichtungen und Gummiartikel.

<sup>17</sup> high temperature vulcanising

Flüssigkautschuke (LSR)<sup>18</sup> basieren auf vinylhaltigen Polydimethylsiloxanen, deren Viskositäten etwa um den Faktor 1.000 geringer sind als der Feedstock für HTV-Kautschuke. Sie werden ausschließlich über Hydrosilylierung vernetzt. Zur Gewährleistung einer hohen Lagerbeständigkeit sind sie lediglich als Zweikomponentensysteme erhältlich. LSR finden Anwendung in zahlreichen Gebieten wie Haushalt- und Lebensmittelbereich, Automobil, Elektronik und Textilbereich.

RTV-1-Kautschuke<sup>19</sup> erhält man durch Kondensationsreaktionen von hydroxylterminierten Polydimethylsiloxanen mit Molmassen zwischen 10.000 g/mol und 100.000 g/mol. Durch einen Überschuss der Vernetzungskomponente bildet sich während des Compoundiervorgangs ein Polysiloxan mit funktionellen Endgruppen (*Abbildung 3-42*). Unter Ausschluss von Wasser sind diese Polymere lagerbeständig. Sobald diese der Luftfeuchtigkeit ausgesetzt werden, startet ihre Vernetzung.<sup>[144,146,149]</sup>



**Abbildung 3-42: Kondensation beim Compoundiervorgang von RTV-1-Kautschuken**

Technisch genutzt werden vor allem acetoxyterminierte RTV-1-Kautschuke als Fugendichtungs-, Abform- und Vergussmassen in der Bauindustrie und im Heimwerkersektor.

Bei RTV-2-Kautschuken handelt es sich um Zweikomponentensysteme. Bei kondensationsvernetzenden RTV-2-Kautschuken erfolgt die Vernetzung durch Kondensation des OH-terminierten Polydimethylsiloxans mit hydrolysierbaren Silanen (z.B. Alkoxy-silane). Die Kondensation findet häufig bei Anwesenheit eines Katalysators (meist Dialkylzinn-Verbindungen) statt. Im Gegensatz zu RTV-1-Kautschuken ist die Vernetzung von RTV-2-Kautschuken unabhängig von der Luftfeuchtigkeit und der Dicke des Gummiartikels. Die Vernetzungszeiten sind relativ kurz und können über die Temperaturführung oder durch Zugabe eines Phlegmatisierungsregenzes gesteuert werden. RTV-2-Kautschuke werden daher häufig als elektrische Isolier- und Dämpfungsmaterialien sowie als Gießmassen eingesetzt.<sup>[144,146,148,149]</sup>

<sup>18</sup> liquid silicon rubber

<sup>19</sup> room temperature vulcanising

## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Kreuzmetathese von HNBR und MVQ

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Herstellung von kompatibilisierten HNBR/MVQ-Blends mit neuartiger Eigenschaftskombination. Die Kompatibilisierung sollte durch die *in situ*-Bildung von Pfropfcopolymeren durch Kreuzmetathese von HNBR und MVQ bewirkt werden (Abbildung 4-1). Als Katalysator wurde der *Grubbs-Hoveyda*-Katalysator ausgewählt, da aus früheren Arbeiten über den Metatheseabbau von Nitrilkautschuk bekannt ist, dass er gegenüber Nitrilgruppen tolerant ist.<sup>[8]</sup>

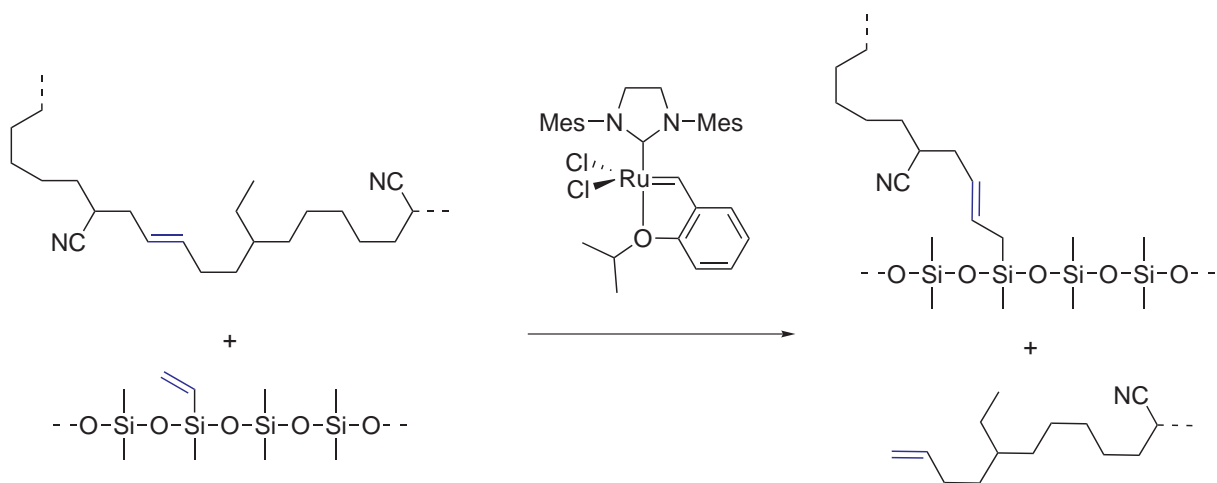


Abbildung 4-1: Kreuzmetathese von HNBR und MVQ mit dem *Grubbs-Hoveyda*-Katalysator

Die *in situ*-Kompatibilisierung sollte sowohl in Substanz (*Reactive Processing*) als auch in Lösung durchgeführt werden. *Reactive Processing* wird meist aus Gründen der einfacheren Handhabung durchgeführt, da hier ohne Lösemittel gearbeitet wird. Da HNBR und MVQ nicht miteinander mischbar sind, sollte im Vergleich hierzu die Kompatibilisierung von HNBR/MVQ-Blends auch in Lösung untersucht werden. Durch die Prozessführung in Lösung in einem gemeinsamen Lösemittel erhofft man sich eine effizientere Kompatibilisierung. Als weitere Strategie zur Erhöhung der

Kompatibilität von HNBR und MVQ wurde oligomerer MVQ eingesetzt. Diese Versuche wurden ausschließlich in Lösung durchgeführt.

Die Charakterisierung der Blends erfolgte insbesondere durch DSC, REM und GPC. Bei ausgewählten Blends wurden auch Zug-Dehnungs-Messungen durchgeführt. Eine Bestimmung der Pfropfausbeute durch Fraktionierung mit entmischenden Flüssigkeiten analog zum Kautschukpaar NBR/IIR war hier nicht möglich, da kein geeignetes Lösemittelpaar gefunden werden konnte.<sup>[150]</sup>

Auf der Basis der in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse wurden von der Lanxess Deutschland GmbH unter optimierten Bedingungen teilkompatibilisierte Blends von HNBR/MVQ hergestellt, die anschließend vulkanisiert wurden. Die Vulkanisate wurden in Hinblick auf ihre mechanischen Eigenschaften und ihr Verhalten bei hohen und tiefen Temperaturen untersucht.

#### 4.1.1 Kreuzmetathese von HNBR und MVQ in Substanz

##### 4.1.1.1 Orientierende Versuche zur Kreuzmetathese von HNBR und MVQ in Substanz

Bei der Kreuzmetathese von HNBR<sup>20</sup> und MVQ<sup>21</sup> in Substanz kam der *Grubbs-Hoveyda*-Katalysator (*Abbildung 4-1*) zum Einsatz. Die durchgeführten Versuche sind in *Tabelle 2* zusammengefasst.

Für die Blendherstellung wurde ein Knetter mit zwei Schaufeln eingesetzt, der über keinen Stempel zum Verschließen der Apparatur verfügt. Die Apparatur wurde offen an Luft betrieben. Der Anteil an Siliconkautschuk in den Blends wurde zwischen 9,4 und 30 Gew.-% variiert. Bei höheren Silicongehalten werden keine technisch relevanten Produkte erwartet. Bei der Blendherstellung wurde der *Grubbs-Hoveyda*-Katalysator in Mengen von 0, 0,01 und 0,30 phr eingesetzt. Dadurch sollte überprüft werden, ob bereits geringe Katalysatormengen für eine erfolgreiche Teilkompatibilisierung ausreichend sind und so Nebenreaktionen wie Metatheseabbau verhindert werden können oder ob für eine Teilkompatibilisierung hohe Katalysatormengen benötigt werden. Des Weiteren wurde die Wassertemperatur des Thermostaten zwischen 15

<sup>20</sup> 34 ± 1,0 Gew.-% Acrylnitril; 5,5 ± 1,0 % Restdoppelbindungsgehalt;  $M_n = 31.200$  g/mol;  $M_w = 155.900$  g/mol

<sup>21</sup> 0,7 mmol/g bzw. 5 mol% Vinylgehalt;  $M_n = 138.200$  g/mol;  $M_w = 304.300$  g/mol

und 70 °C eingestellt. Ein Teil der Versuche wurde adiabatisch, also ohne äußere Thermostatisierung durchgeführt. Dabei stieg die Temperatur des Blends kontinuierlich an und erreichte nach einer Reaktionszeit von 240 min einen Wert von ca. 39 °C.

**Tabelle 2: Übersicht über die orientierenden Versuche zur Grubbs-Hoveyda-katalysierten Kreuzmetathese von HNBR und MVQ in Substanz (ca. 4 h)**

MVQ-Anteil Gew.-%	T <sub>H2O</sub> <sup>22</sup> °C	c <sub>Kat</sub> <sup>23</sup> phr
9,4	15 °C	0
9,4		0,30
20		0,01
10	adiabatisch	0
20		0,01
30		0
30		0,30
9,4	30 °C	0
9,4		0,01
9,4		0,30
20		0
20		0,30
30		0,01
9,4	50 °C	0
9,4		0,01
20		0,01
9,4	70 °C	0
9,4		0,01
20		0
20		0,01
30		0,01

#### 4.1.1.1.1 Charakterisierung der HNBR/MVQ-Blends durch REM

Die Elektronenmikroskopie wird häufig zur Beurteilung der Phasenmorphologie von Polymermischungen eingesetzt.<sup>[151,152]</sup> Daher sollte mittels Rasterelektronenmikroskopie überprüft werden, ob das *Reactive Processing* in Anwesenheit von Katalysator zu einer feineren Dispergierung von MVQ in HNBR führt.

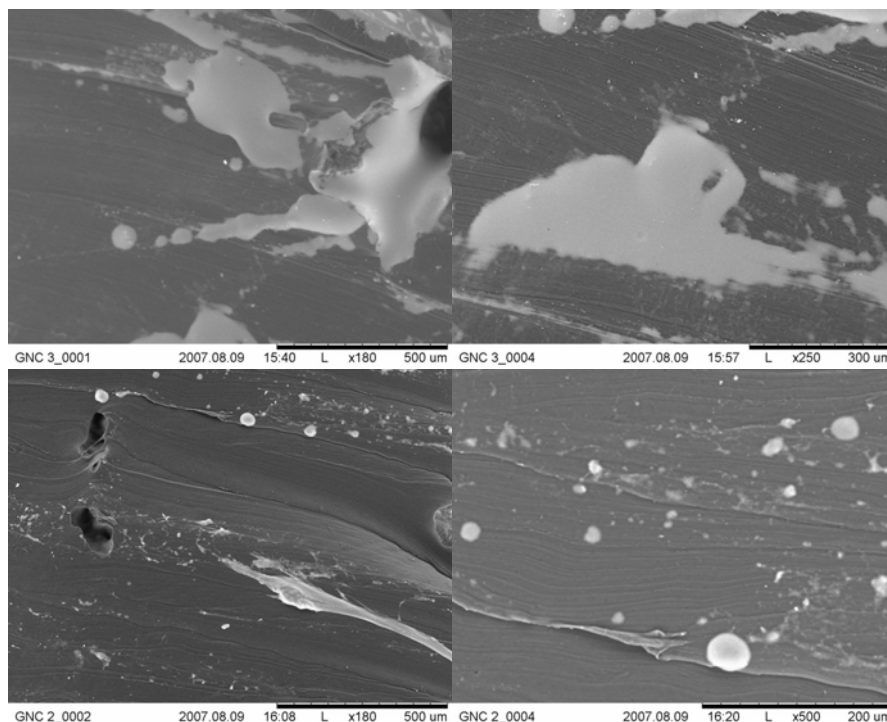
In *Abbildung 4-2* werden REM-Aufnahmen von Blends mit 9,4 Gew.-% Silopren, die bei 15 °C gemischt wurden, gezeigt. Aufgrund der Flächenanteile wurde die dunklere, kontinuierliche Phase HNBR und die hellere, disperse Phase MVQ zugeordnet.

<sup>22</sup> Wassertemperatur des Thermostaten

<sup>23</sup> Katalysatorkonzentration

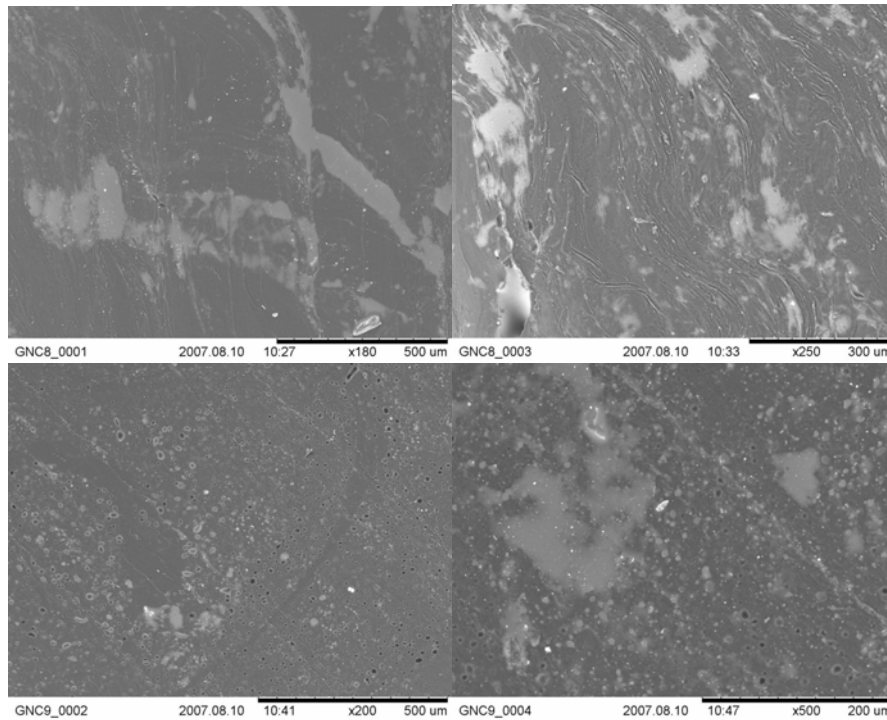
Der Referenzversuch ohne Katalysator (*Abbildung 4-2* oben) zeigt, dass die MVQ-Partikel Größen bis ca. 500  $\mu\text{m}$  aufweisen. Im Gegensatz hierzu bildet MVQ bei Verwendung des *Grubbs-Hoveyda*-Katalysators deutlich kleinere Phasen. Die bessere Verteilung kann durch die Bildung von Pfropfcopolymer erklärt werden.

Bei einem Vergleich der REM-Aufnahmen wird deutlich, dass es sich um sehr heterogene Blends handelt, da die Flächenanteile des Siliconkautschuks trotz gleichem Silicongehalt stark variieren. Bei Vorliegen einer groben Morphologie ist es mittels REM nicht möglich, die Morphologie repräsentativ wiedergeben.



**Abbildung 4-2: REM-Aufnahmen von HNBR/MVQ-Blends mit einem Silicongehalt von 9,4 Gew.-% und 0 phr (oben) bzw. 0,30 phr (unten) *Grubbs-Hoveyda*-Katalysator ( $T_{\text{H}_2\text{O}} = 15\text{ }^\circ\text{C}$ ) (Man beachte die unterschiedlichen Maßstäbe!)**

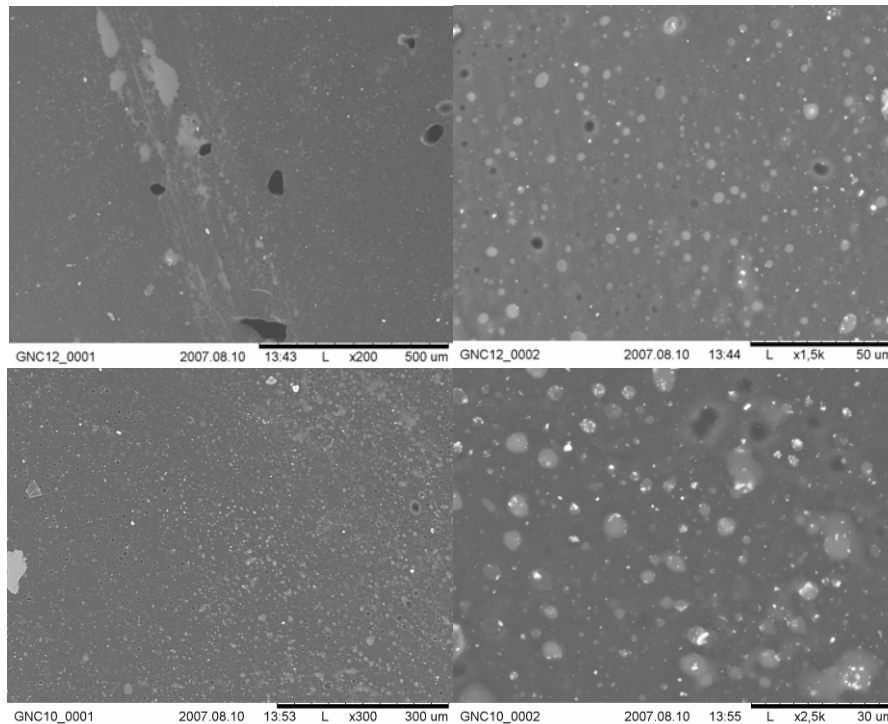
REM-Aufnahmen von Blends, die bei 30  $^\circ\text{C}$  hergestellt wurden, sind in *Abbildung 4-3* dargestellt. Bei Vergleich der REM-Aufnahmen wird deutlich, dass die Verteilung der MVQ-Phase bei Verwendung von Katalysator (*Abbildung 4-3* unten) sehr viel besser ist als in Blends, die ohne Katalysatorzusatz hergestellt wurden (*Abbildung 4-3* oben). Trotz der deutlich geringeren Katalysatormenge wird bei 30  $^\circ\text{C}$  eine effizientere Kompatibilisierung erreicht als bei 15  $^\circ\text{C}$ .



**Abbildung 4-3: REM-Aufnahmen von HNBR/MVQ-Blends mit einem Silicongehalt von 9,4 Gew.-% und 0 phr (oben) bzw. 0,01 phr (unten) Grubbs-Hoveyda-Katalysator ( $T_{H_2O} = 30\text{ °C}$ ) (Man beachte die unterschiedlichen Maßstäbe!)**

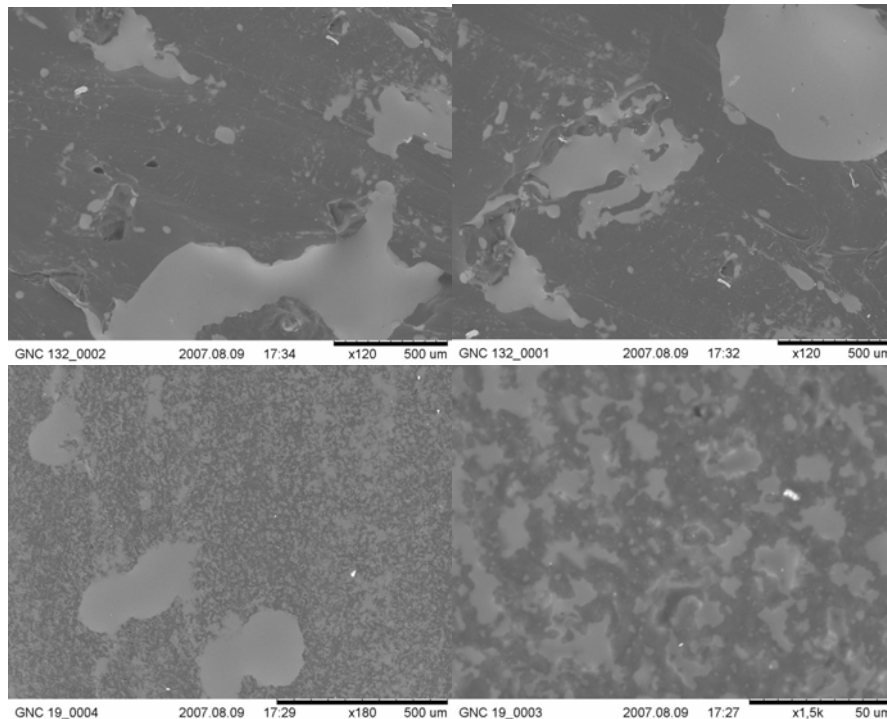
Durch eine weitere Temperaturerhöhung auf  $50\text{ °C}$  kann die Größe der MVQ-Phasen bei Verwendung von Katalysator im Vergleich zur Referenz ohne Katalysator nicht weiter reduziert werden (*Abbildung 4-4*). Analoge Ergebnisse erhält man für die Blendherstellung bei  $70\text{ °C}$ .





**Abbildung 4-4: REM-Aufnahmen von HNBR/MVQ-Blends mit einem Silicongehalt von 9,4 Gew.-% und 0 phr (oben) bzw. 0,01 phr (unten) Grubbs-Hoveyda-Katalysator ( $T_{H_2O} = 50\text{ °C}$ ) (Man beachte die unterschiedlichen Maßstäbe!)**

Sehr gute Resultate erhält man bei Silicongehalten von 20 bzw. 30 Gew.-% und hohen Katalysatorkonzentrationen. Wird das *Reactive Processing* beispielsweise bei adiabatischer Temperaturführung durchgeführt, so ist der Siliconkautschuk bei Verwendung von Katalysator weitgehend gleichmäßig verteilt (*Abbildung 4-5* unten).



**Abbildung 4-5: REM-Aufnahmen von HNBR/MVQ-Blends mit einem Silicongehalt von 30 Gew.-% und 0 phr (oben) bzw. 0,30 phr (unten) *Grubbs-Hoveyda*-Katalysator (adiabatische Temperaturführung) (Man beachte die unterschiedlichen Maßstäbe!)**

Zusammenfassend konnte mittels REM gefunden werden, dass bei Temperaturerhöhung auch ohne Katalysator eine bessere Verteilung der MVQ-Phasen in HNBR gelingt. Dieser Effekt kann dadurch erklärt werden, dass die Viskosität der Kautschuke mit steigender Temperatur abnimmt und somit eine bessere Dispergierung von MVQ in HNBR ermöglicht. Bei Verwendung von *Grubbs-Hoveyda*-Katalysator durchläuft die Güte der MVQ-Verteilung ein Temperaturmaximum bei 30 °C. Neben der Vergrößerung der Grenzfläche, die durch die Viskositätssenkung der Kautschuke erzielt wird, wird durch die Temperaturerhöhung auch eine Steigerung der Katalysatoraktivität erreicht. Wird die Temperatur auf 50 oder 70 °C erhöht, sinkt die Stabilität des Katalysators an Luft, so dass die Größe der MVQ-Phasen nicht weiter reduziert wird.

#### **4.1.1.1.2 Charakterisierung der HNBR/MVQ-Blends durch DSC und Torsionspendel**

Die Reinsubstanzen und die Blends wurden durch DSC und Torsionspendelmessungen charakterisiert. Die Ergebnisse sind in *Tabelle 3* zusammengefasst.

**Tabelle 3: Übersicht über die mittels DSC- und Torsionspendelmessungen bestimmten Glasübergangs-, Kristallisations- und Schmelztemperaturen von HNBR/MVQ-Blends, die mittels *Reactive Processing* hergestellt wurden. (Konnten die Kristallisations- und Schmelztemperaturen nur im ersten Aufheizvorgang beobachtet werden, so wurden die Werte in runde Klammern gefasst.)**

MVQ-Anteil Gew.-%	T <sub>H2O</sub> °C	C <sub>Kat</sub> phr	T <sub>g</sub> (DSC) <sup>24,25</sup> °C		T <sub>c</sub> <sup>26</sup> (DSC) °C	T <sub>m</sub> <sup>27</sup> (DSC) °C	T <sub>g</sub> (Torsionspendel) °C	
100	-	0	-126,3	-	-87,0	-51,6	n.b. <sup>28</sup>	
0	-	0	-	-29,5	-	-	n.b.	
9,4	15	0	n.b.		n.b.	n.b.	-127,2	-29,7
		0,30	n.b.		n.b.	n.b.	-126,4	-30,7
10 30	adiabatisch	0	n.b.		n.b.	n.b.	-126,7	-29,7
		0,30	n.b.		n.b.	n.b.	-122,5	-28,8
9,4	30	0	n.b.		n.b.	n.b.	-129,6	-29,6
9,4		0,01	-	-28,5	-93,6	-51,8	-129,3	-29,7
9,4		0,30	-	-27,6	-99,2	-49,5	n.b.	
20		0,30	-131,1	-27,6	-103	-49,7	-123,6	-29,7
9,4	50	0	n.b.		n.b.	n.b.	n.b.	
		0,01	-	-28,9	(-100,2)	(-50,9)	-128,3	-29,8
9,4 9,4 20 30	70	0	n.b.		n.b.	n.b.	-127,3	-29,7
		0,01	-	-28,6	(-101,5)	(-50,9)	-128,3	-29,9
		0,01	n.b.		n.b.	n.b.	-123,7	-29,7
		0,01	-126,9	-28,7	-91,6	-53,4	-119,8	-29,7

Der mittels DSC bestimmte Glasübergang von MVQ liegt bei -126,3 °C bzw. von HNBR bei -29,5 °C. Im Vergleich zu den Referenzblends ist bei den teilkompatibilisierten Blends der Glasübergang der HNBR-Komponente um 1 – 2 °C zu höheren Temperaturen verschoben. Der Glasübergang der MVQ-Komponente wird bei den Proben mit 9,4 Gew.-% MVQ-Gehalt aufgrund der zu geringen Auflösung nicht gefunden. Für die Blends mit höheren Silopren-Gehalten konnte bzgl. der Verschiebung der Glasübergangstemperatur keine Tendenz gefunden werden.

Durch Torsionspendelmessungen konnten von allen untersuchten Blends die Glasübergangstemperaturen der Silicon- und der HNBR-Komponente bestimmt werden. Der Glasübergang der HNBR-Komponente ist dabei im Vergleich zu den eingesetzten Polymeren um bis zu 1 °C verschoben. Analoges gilt für den Glasübergang der MVQ-Komponente in Blends mit einem Silopren-Gehalt von 9,4 Gew.-%. Nur bei den Blends mit einem Silicongehalt von 20 bzw. 30 Gew.-% liegen die Glasübergangs-

<sup>24</sup> Glasübergangstemperatur

<sup>25</sup> Differential Scanning Calorimetry

<sup>26</sup> Kristallisationstemperatur

<sup>27</sup> Schmelzpunkt

<sup>28</sup> nicht bestimmt

temperaturen der MVQ-Komponente um bis zu 8 °C höher. Laut *Krajnc et al.* kann eine Annäherung der beiden Glasübergangstemperaturen von Polymerblends dann beobachtet werden, wenn sich die Grenzflächen stark verändern.<sup>[153]</sup> Dies ist beispielsweise der Fall, wenn Pfropfcopolymere gebildet werden. Vermutlich war in diesen Blends die Bildung der Pfropfcopolymere durch den höheren Silopren- und den damit verbundenen höheren Vinylgehalt begünstigt.

#### **4.1.1.1.3 Charakterisierung der HNBR/MVQ-basierenden Vulkanisate durch Zug-Dehnungs-Messungen**

Durch Zug-Dehnungs-Messungen sollte herausgefunden werden, ob Aussagen bzgl. der Verträglichkeit der beiden Kautschuke getroffen werden können. Bei nicht-mischbaren Polymeren erwartet man niedrigere Reißfestigkeiten als bei kompatibilisierten Vulkanisaten.<sup>[154]</sup>

Sowohl die teilkompatibilisierten Blends als auch die nicht-kompatibilisierten Referenzblends wurden peroxidisch ohne weitere Zusätze vernetzt und im Anschluss mittels Zug-Dehnungs-Messungen charakterisiert. Die  $S_{100}$ -Werte<sup>29</sup> werden in *Tabelle 4* miteinander verglichen. Die via Kreuzmetathese kompatibilisierten Vulkanisate weisen im Vergleich zum katalysatorfreien System im Temperaturbereich von 30 bis 50 °C leicht höhere Spannungswerte auf. Besonders hohe  $S_{100}$ -Werte werden für Vulkanisate mit Silicongehalten von 20 und 30 Gew.-% erhalten. Diese Beobachtung stimmt mit den Beobachtungen der REM-Messungen überein: Wird der Blendvorgang adiabatisch oder bei Temperaturen bis 50 °C durchgeführt, so wird bereits bei geringen Katalysatoreinsätzen eine verbesserte MVQ-Verteilung gefunden. Bei 15 und 70 °C kann die Kreuzmetathese nicht effektiv ablaufen. Allerdings kann unter diesen Reaktionsbedingungen Metatheseabbau von HNBR stattfinden, so dass sich die mechanischen Eigenschaften der Vulkanisate deshalb verschlechtern. Bei hohen MVQ-Gehalten verbessert sich die Morphologie durch Katalysatorzugabe erheblich. Im untersuchten Temperaturbereich haben sich somit Temperaturen zwischen 30 und 50 °C (also auch die adiabatische Temperaturführung) für eine Teilkompatibilisierung als am geeignetsten erwiesen.

<sup>29</sup> Als  $S_{100}$ -Wert wird die benötigte Spannung bezeichnet, um den Probenkörper um 100% zu dehnen.

**Tabelle 4: Übersicht über die mittels Zug-Dehnungs-Messungen bestimmten Spannungswerte, Bruchdehnungen und Reißfestigkeiten von HNBR/MVQ-basierenden Vulkanisaten, die in orientierenden Versuchen mittels *Reactive Processing* hergestellt wurden.**

MVQ-Anteil Gew.-%	T <sub>H2O</sub> °C	c <sub>Kat</sub> phr	S <sub>25</sub> <sup>30</sup> MPa	S <sub>100</sub> <sup>29</sup> MPa	S <sub>300</sub> <sup>31</sup> MPa	EB <sup>32</sup> %	TS <sup>33</sup> MPa
9,4	15	0 0,30	0,47 0,49	0,97 0,96	1,89 1,51	713 671	7,67 4,97
10 30	adiabatisch	0 0,30	0,43 0,50	0,77 1,25	1,22 2,39	822 662	8,28 3,59
9,4 9,4 20	30	0 0,01 0,30	0,41 0,42 0,49	0,68 0,73 1,07	0,86 1,08 2,08	922 879 723	6,22 8,85 7,46
9,4	50	0 0,01	0,44 0,44	0,76 0,79	0,92 1,18	810 820	8,62 7,78
9,4 9,4 20 30	70	0 0,01 0,01 0,01	0,43 0,45 0,48 0,53	0,79 0,77 1,00 -	1,22 0,97 1,79 -	755 821 793 76	6,89 7,72 7,96 1,01

Außerdem wurde die Reißfestigkeit der Vulkanisate bestimmt (*Tabelle 4*). Hier ergibt sich kein so eindeutiges Bild. Allerdings handelt es sich bei der Reißfestigkeit um eine *ultimate property*, die starken Schwankungen unterworfen ist. Die Effekte, die durch die Teilkompatibilisierung vermutlich erzielt wurden, sind im Vergleich zu diesen starken Schwankungen relativ gering und können daher nicht vollständig identifiziert werden.

Abschließend muss jedoch angemerkt werden, dass das Mischverhalten der Blends beim Einmischen des Peroxids stark unterschiedlich war und dass die Blends daher unterschiedlich lange gemischt wurden. Es ist nicht auszuschließen, dass durch die unterschiedlichen Mischzeiten die Blendhomogenität und somit die Zug-Dehnungs-Messungen maßgeblich beeinflusst wurden.

#### 4.1.1.2 Kreuzmetathese von HNBR und MVQ in Substanz unter optimierten Bedingungen

Aufbauend auf den Ergebnissen der orientierenden Versuche (*Kapitel 4.1.1.1*) wurden größere Mengen von HNBR/MVQ-Blends in Substanz unter optimierten Bedin-

<sup>30</sup> Als S<sub>25</sub>-Wert wird die benötigte Spannung bezeichnet, um den Probenkörper um 25% zu dehnen.

<sup>31</sup> Als S<sub>300</sub>-Wert wird die benötigte Spannung bezeichnet, um den Probenkörper um 300% zu dehnen.

<sup>32</sup> Bruchdehnung

<sup>33</sup> Reißfestigkeit

gungen bei der Lanxess Deutschland GmbH durchgeführt. Es wurden zwei Versuchsserien durchgeführt. In der ersten Serie wurde die gesamte Katalysatormenge zu Beginn der Blendherstellung zudosiert und der Blend anschließend für 1 h geknetet (*einmalige Katalysatorzugabe*). In der zweiten Serie wurde der Katalysator portionsweise nach unterschiedlichen Reaktionszeiten zugesetzt (*gestaffelte Katalysatorzugabe*). Hierzu wurden die beiden Kautschuke mit 0,1 phr *Grubbs-Hoveyda*-Katalysator versetzt, für 1 h gemischt und 24 h gelagert. Diese Prozedur wurde zweimal wiederholt. Durch die erste Portion an Katalysator wird die Verträglichkeit von HNBR und MVQ erhöht. Dadurch steht der zweiten Portion an Katalysator eine größere Grenzfläche zur Verfügung, an der die Kreuzmetathese stattfinden kann. Als Resultat erhofft man sich eine effizientere Kompatibilisierung.

Eine Übersicht über die Kompatibilisierungsversuche bei der Herstellung von HNBR/MVQ-Blends unter optimierten Bedingungen gibt *Tabelle 5*.

**Tabelle 5: Übersicht über die durchgeführten Kreuzmetathesereaktionen von HNBR und MVQ in Substanz unter optimierten Bedingungen mit einmaliger (1 h; 60 °C) bzw. gestaffelter Katalysatorzugabe (3 \* 1 h; 60 °C)**

MVQ-Anteil Gew.-%	$c_{\text{Kat}}$ phr
10	0
	0,1
	0,3
	3 · 0
	3 · 0,1
20	0
	0,1
	0,3
	3 · 0
	3 · 0,1

Die Blends wurden mittels DSC, REM und GPC charakterisiert. Anschließend wurden die Blends mit weiteren Bestandteilen gemischt und vulkanisiert. Die Vulkanisate wurden mittels Zug-Dehnungs-Messungen charakterisiert. Die Eigenschaften bei tiefen und hohen Temperaturen wurden durch Tieftemperaturretraktionstests und Messung des Druckverformungsrests bestimmt.

#### 4.1.1.2.1 Charakterisierung der HNBR/MVQ-Blends mittels DSC

In *Tabelle 6* sind die mittels DSC ermittelten Glasübergangstemperaturen der Blends aufgelistet. Für die Blends mit 10 Gew.-% MVQ wird mit steigender Katalysatormenge eine leichte gegenseitige Annäherung der Glasübergangstemperaturen der Silo-

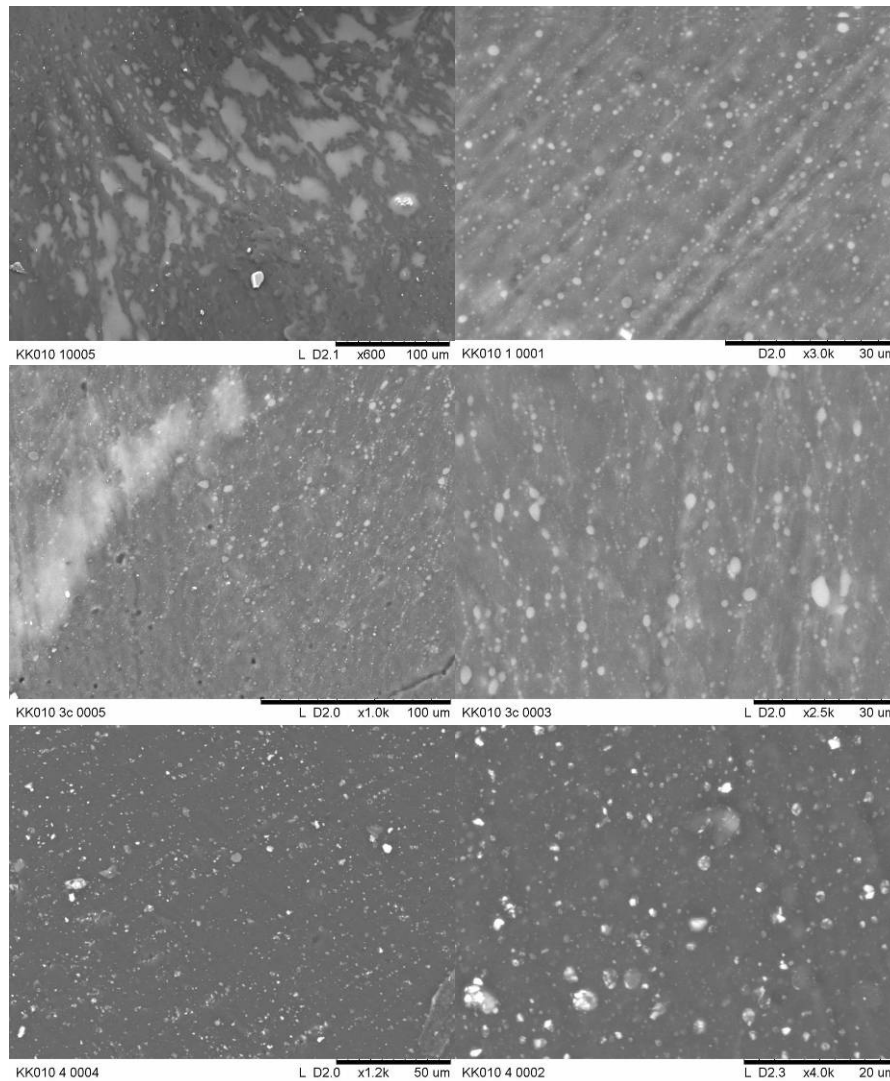
pre- und der HNBR-Phase beobachtet. Dieser Effekt wird durch die gestaffelte Katalysatorzugabe verstärkt. Diese Beobachtung kann mit der Bildung von Pfropfcopolymeren erklärt werden. Bei den Blends mit 20 Gew.-% MVQ sind die Effekte niedriger und nicht so eindeutig wie bei den Blends mit 10 Gew.-% MVQ. Offensichtlich wurde die bei einem höheren MVQ-Gehalt größere Menge an benötigtem Kompatibilizer nicht gebildet.

**Tabelle 6:** Übersicht über die mittels DSC bestimmten Glasübergangs-, Kristallisations- und Schmelztemperaturen von HNBR/MVQ-Blends, die mittels *Reactive Processing* unter optimierten Bedingungen hergestellt wurden.

MVQ-Anteil Gew.-%	$c_{\text{Kat}}$ phr	$T_g$ °C		$T_c$ °C	$T_m$ °C
10	0	-135,8	-27,6	-	-
	0,1	-134,4	-28,0	-105,0	-48,8
	0,3	-134,1	-27,9	-105,9	-48,6
	3 · 0	-136,3	-28,2	-	-
	3 · 0,1	-133,5	-28,6	-114,1	-49,8
	3 · 0,3	-133,5	-28,6	-114,1	-49,8
20	0	-134,9	-27,3	-106,7	-48,7
	0,1	-134,4	-27,4	-105,4	-49,3
	0,3	-134,5	-27,2	-107,9	-52,4
	3 · 0	-133,6	-28,6	-104,7	-48,7
	3 · 0,1	-133,1	-28,2	-	-
	3 · 0,3	-133,1	-28,2	-	-

#### 4.1.1.2.2 Charakterisierung der HNBR/MVQ-Blends mittels REM

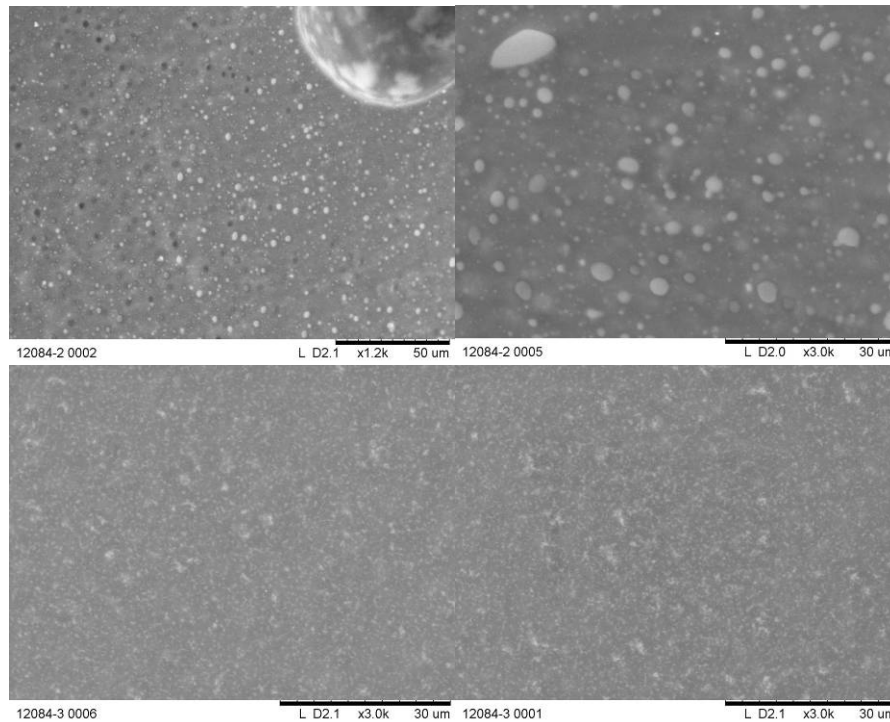
Die Blends wurden mittels REM untersucht, um den Einfluss der verschiedenen Herstellungsparameter auf die MVQ-Phasengröße zu ermitteln. In *Abbildung 4-6* sind die REM-Aufnahmen der HNBR/MVQ-Blends dargestellt, die durch einmalige Katalysatorzugabe hergestellt wurden. Der Referenzblend zeigt lokal relativ große separate Phasen von MVQ auf. Mit steigender Katalysatormenge nimmt die Größe der Siliconkautschukphase im Mittel ab.



**Abbildung 4-6:** REM-Aufnahmen von HNBR/MVQ-Blends mit einem Silicongehalt von 10 Gew.-% und 0 phr (oben) bzw. 0,1 phr (Mitte) bzw. 0,3 phr (unten) *Grubbs-Hoveyda*-Katalysator (60 °C; 1 h) (Man beachte die unterschiedlichen Maßstäbe!)

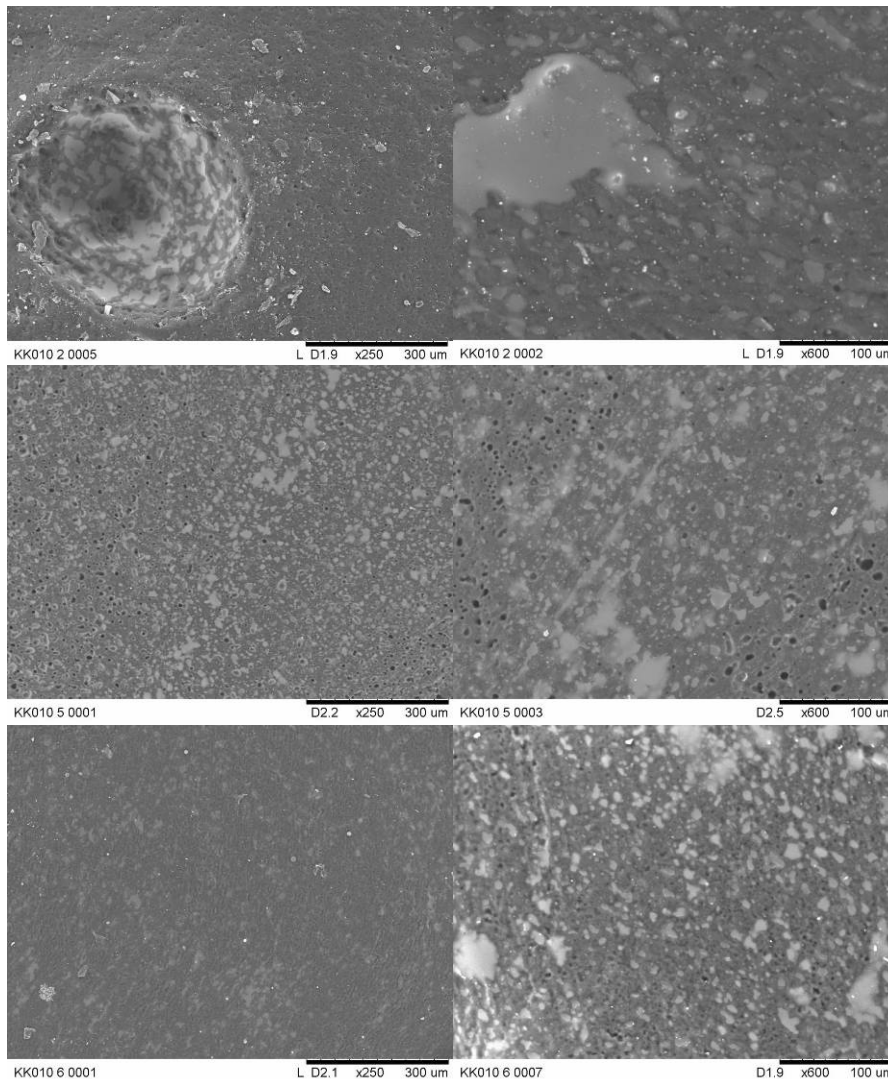
Analog hierzu sind die REM-Aufnahmen der HNBR/MVQ-Blends mit einem MVQ-Gehalt von 10 Gew.-%, die durch gestaffelte Katalysatorzugabe hergestellt wurden (*Abbildung 4-7*). Im Vergleich zur einmaligen Katalysatorzugabe kann durch Staffelung der Katalysatorzugabe die Größe der MVQ-Phasen deutlich reduziert werden.





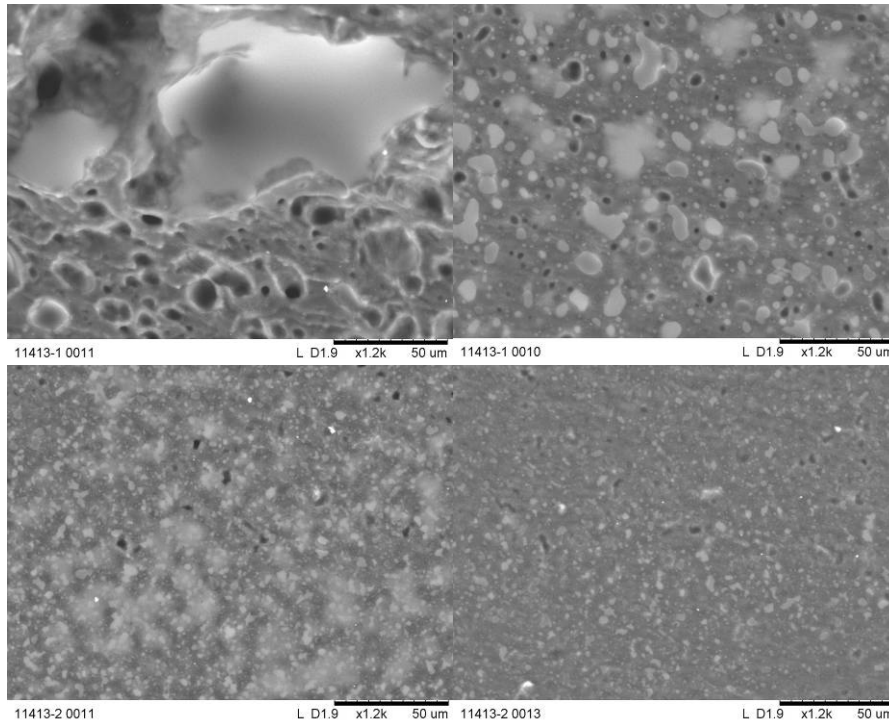
**Abbildung 4-7: REM-Aufnahmen von HNBR/MVQ-Blends mit einem Silicongehalt von 10 Gew.-% und 0 phr (oben) bzw. 0,3 phr (unten) Grubbs-Hoveyda-Katalysator (60 °C; 3 h) (Man beachte die unterschiedlichen Maßstäbe!)**

Auch bei den HNBR/MVQ-Blends mit einem MVQ-Gehalt von 20 Gew.-%, die durch einmalige Katalysatorzugabe hergestellt wurden, kann eine Verkleinerung der MVQ-Phasen durch Katalysatorzugabe festgestellt werden (*Abbildung 4-8*). Die Effekte sind hier stärker ausgeprägt als bei den Blends mit 10 Gew.-% MVQ. Dies ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass dem Katalysator bei einer höheren MVQ-Menge mehr Vinylgruppen zur Verfügung stehen. Gleichzeitig sind die separaten MVQ-Phasen in Blends mit 10 Gew.-% MVQ kleiner als in den Blends mit 20 Gew.-% MVQ, da für eine höhere Menge an Siliconkautschuk eine höhere Menge an Kompatibilizer benötigt wird. Dieser wird offensichtlich unter diesen Reaktionsbedingungen nicht in ausreichender Menge gebildet.



**Abbildung 4-8:** REM-Aufnahmen von HNBR/MVQ-Blends mit einem Silicongehalt von 20 Gew.-% und 0 phr (oben) bzw. 0,1 phr (Mitte) bzw. 0,3 phr (unten) *Grubbs-Hoveyda*-Katalysator (60 °C; 1 h) (Man beachte die unterschiedlichen Maßstäbe!)

Ähnliche Beobachtungen lassen sich bei den Blends mit 20 Gew.-% MVQ machen (*Abbildung 4-9*). Durch Katalysatorzugabe konnte die Morphologie deutlich verbessert werden. Auch hier führt die gestaffelte Katalysatorzugabe zu einer feineren Dispergierung von MVQ in HNBR.



**Abbildung 4-9: REM-Aufnahmen von HNBR/MVQ-Blends mit einem Silicongehalt von 20 Gew.-% und 0 phr (oben) bzw. 0,3 phr (unten) Grubbs-Hoveyda-Katalysator (60 °C; 3 h)**

Zusammenfassend wird anhand der REM-Aufnahmen deutlich, dass die Größe der MVQ-Phase mit steigender Katalysatorkonzentration abnimmt. Die Dispergierung des MVQ in HNBR kann durch die gestaffelte Katalysatorzugabe weiter verbessert werden. Diese Beobachtungen sprechen für die Bildung von Pfropfcopolymeren bei Zusatz von Metathesekatalysator.

#### **4.1.1.2.3 Charakterisierung der HNBR/MVQ-Blends mittels GPC**

Bei der Herstellung von HNBR/MVQ-Blends ist mittels REM kein direkter Nachweis für die Bildung von Pfropfcopolymeren möglich. Für den Nachweis der Pfropfcopolymere wurden die Blends mittels GPC untersucht. Normalerweise ist es mittels GPC nicht möglich, die *in situ*-Bildung von Pfropfcopolymeren durch Kreuzmetathese nachzuweisen, da sich die Molmassen der beiden Kautschuke auch durch Selbstmetathese verändern können. Aufgrund der stark unterschiedlichen Brechungsindizes von HNBR und MVQ gelingt es, die beiden Kautschuke mittels RI-Detektion voneinander zu unterscheiden. Im Gegensatz zu HNBR wird bei MVQ ein negativer Peak detektiert, da MVQ einen höheren Brechungsindex hat und die Differenz zum Lösemittel Chloroform somit negativ wird (*Abbildung 4-10*).

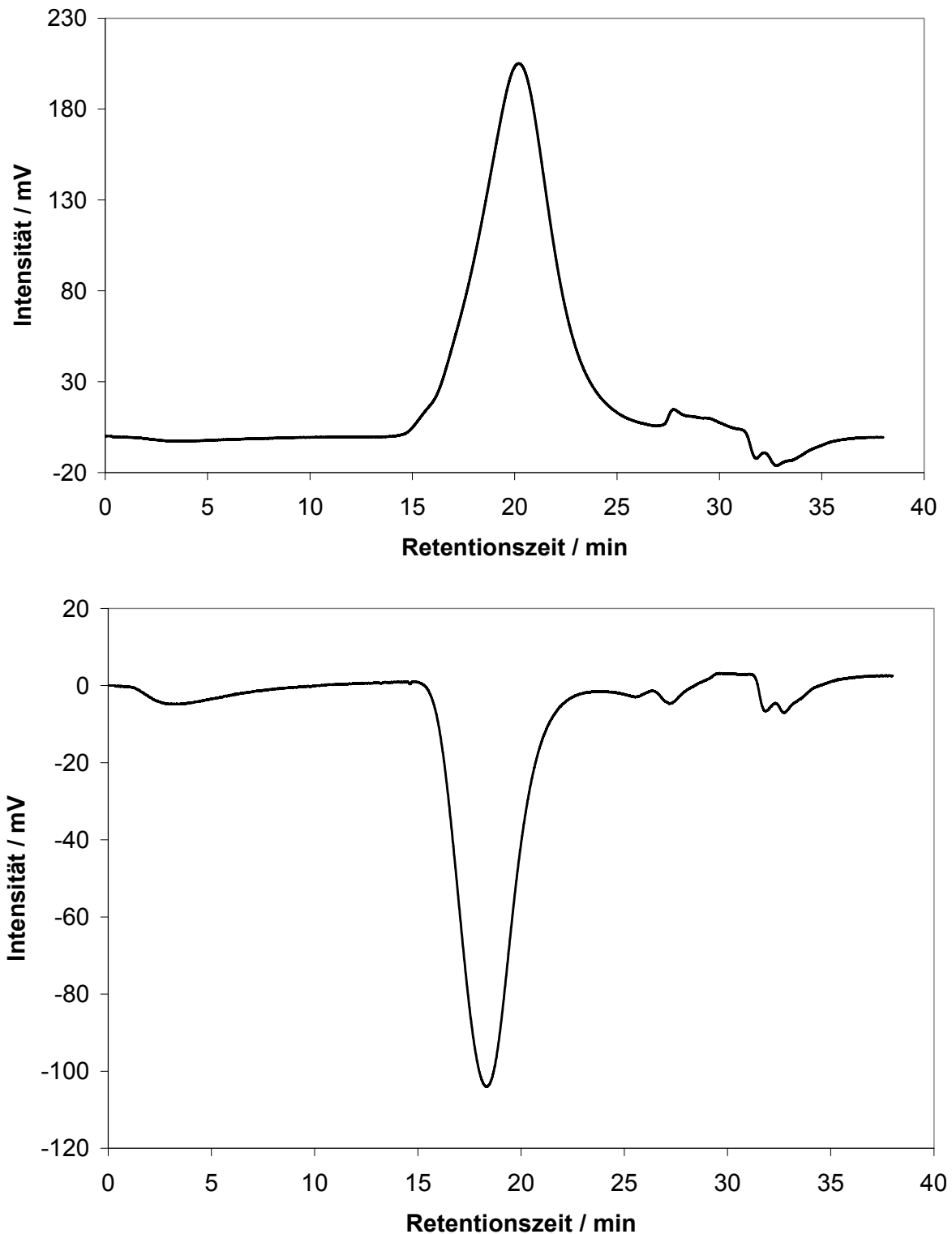


Abbildung 4-10: GPC-Spektrum von HNBR (oben) und Silopren (unten)

Mit Hilfe dieses Effekts können die Pfropfcopolymere indirekt nachgewiesen werden, wie anhand eines Beispiels nachfolgend gezeigt werden soll.

In *Abbildung 4-12* ist das GPC-Spektrum eines HNBR/MVQ-Blends, der ohne Katalysator hergestellt wurde, dargestellt. Der negative Peak der Silopren-Komponente bei

einer Retentionszeit von ca. 18 min wird von der HNBR-Komponente bei einer Retentionszeit von ca. 20 min überlagert. Daher wurde ausschließlich der HNBR-Anteil detektiert.

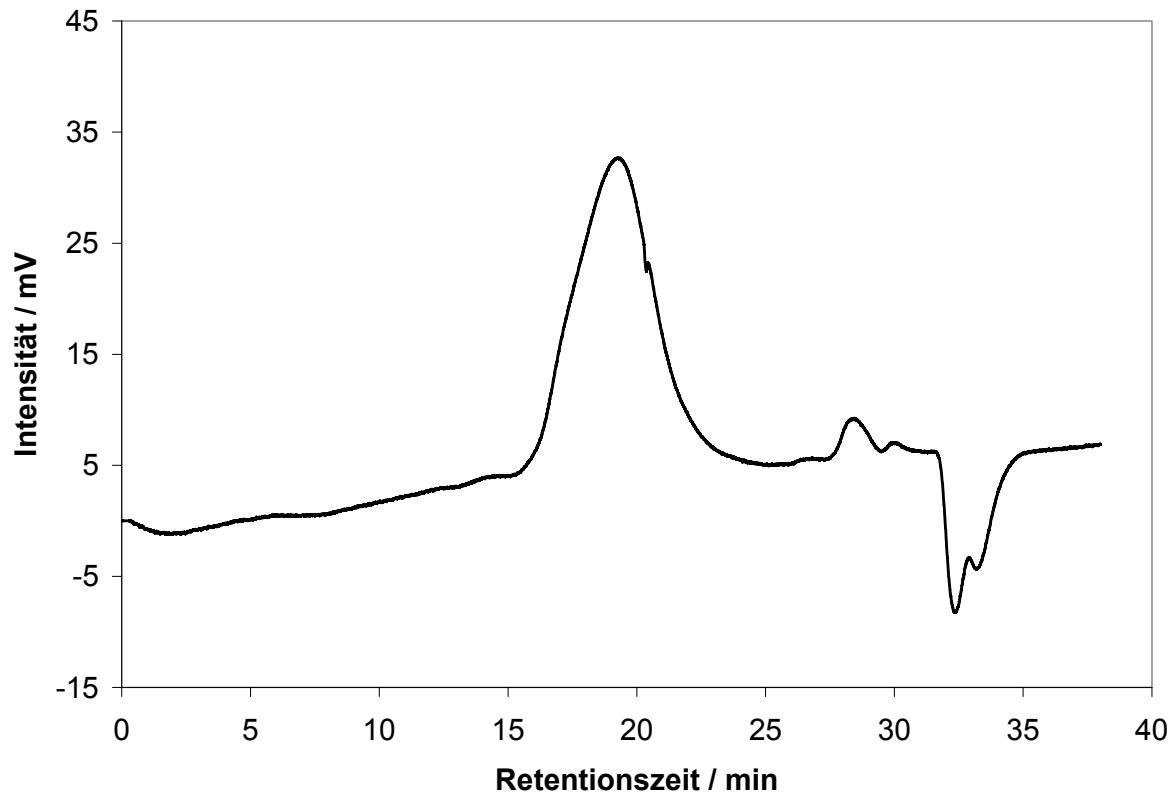


Abbildung 4-11: GPC-Spektrum eines HNBR/MVQ-Blends mit 10 Gew.-% MVQ, der ohne *Grubbs-Hoveyda*-Katalysator hergestellt wurde

Bei Verwendung von 0,1 phr *Grubbs-Hoveyda*-Katalysator tritt wie beim Referenzversuch ein Peak bei einer Retentionszeit von ca. 20 min auf (*Abbildung 4-12*). Zusätzlich tritt ein neuer Peak bei einer Retentionszeit von ca. 16 min und somit einer höheren Molmasse auf. Er kann nicht von der Silopren-Komponente stammen, da er einen negativen Ausschlag verursachen würde. Dieser Peak kann auch nicht HNBR zugeordnet werden, da bei der Selbstmetathese von HNBR nur mit niedrigeren Molmassen zu rechnen ist. Die Selbstmetathese würde somit zu einer Verschiebung des Peaks zu höheren Retentionszeiten führen. Daher ist es sehr wahrscheinlich, dass der hochmolekulare Peak mit der Retentionszeit von ca. 16 min von Ppropfcopolymeren stammt.

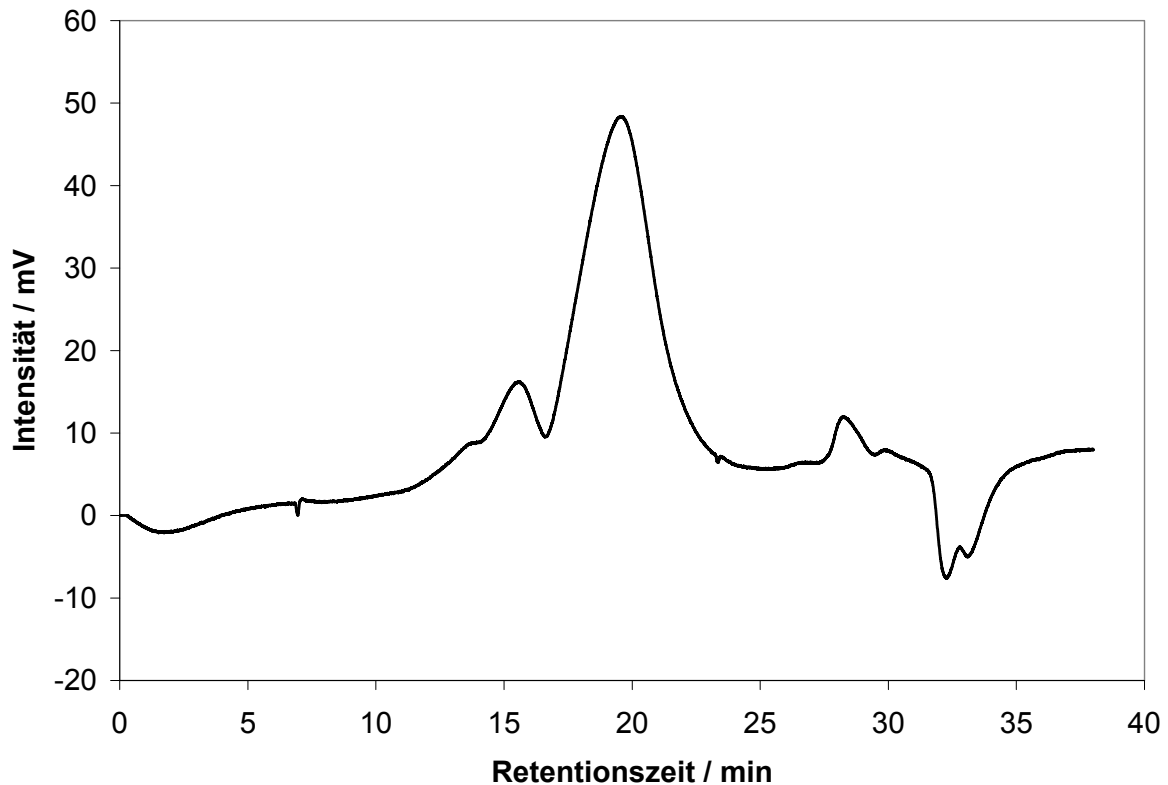


Abbildung 4-12: GPC-Spektrum eines HNBR/MVQ-Blends mit 10 Gew.-% MVQ, der mit 0,1 phr *Grubbs-Hoveyda*-Katalysator hergestellt wurde

Der zusätzliche hochmolekulare Peak wurde für alle löslichen Blends gefunden. Dieser Nachweis konnte für Proben, die durch einmalige Katalysatorzugabe von 0,3 phr hergestellt wurden, nicht erbracht werden, da diese Blends in  $\text{CHCl}_3$  unlöslich sind und daher nicht mittels GPC untersucht werden konnten.

#### 4.1.1.2.4 Charakterisierung der HNBR/MVQ-basierenden Vulkanisate mittels Zug-Dehnungs-Messungen

Von den Blends wurden unter Zugabe von Zusatzstoffen Kautschukmischungen hergestellt, die peroxidisch vulkanisiert wurden. Die Vulkanisate wurden mittels Zug-Dehnungs-Messungen untersucht (*Abbildung 4-13* und *Abbildung 4-14*).

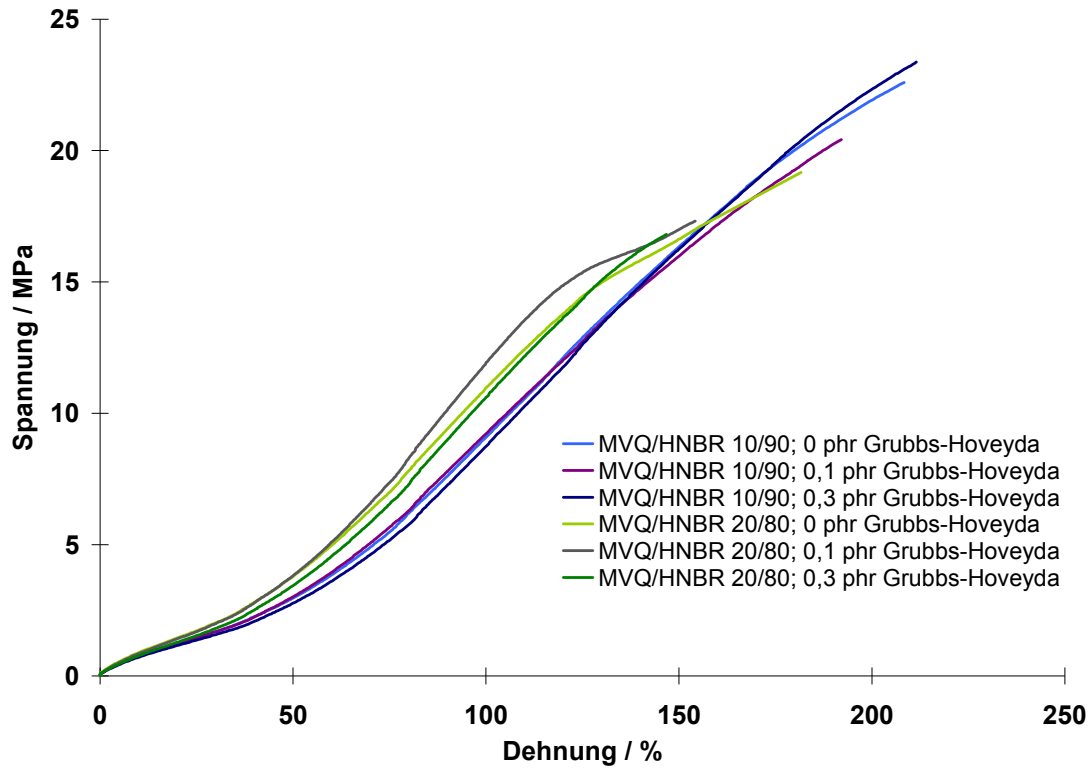


Abbildung 4-13: Spannungs-Dehnungs-Kurven von HNBR/MVQ-basierenden Vulkanisaten, die mittels *Reactive Processing* unter optimierten Bedingungen durch einmalige Katalysatorzugabe hergestellt wurden.

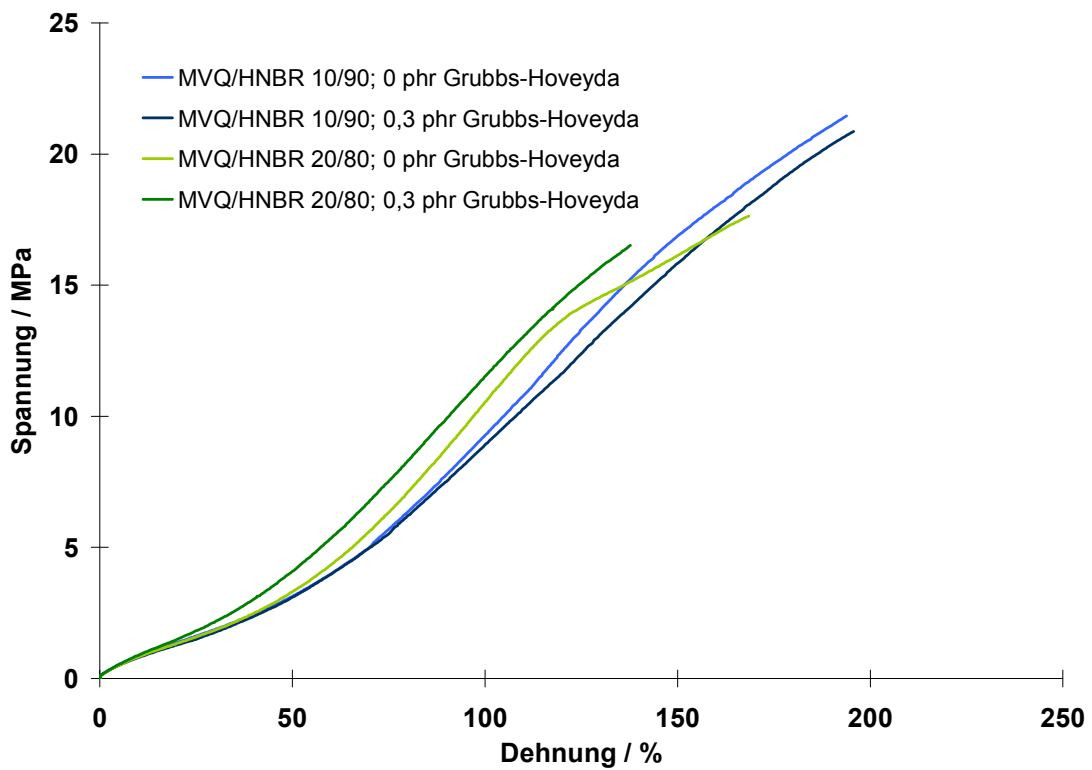


Abbildung 4-14: Spannungs-Dehnungs-Kurven von HNBR/MVQ-basierenden Vulkanisaten, die mittels *Reactive Processing* unter optimierten Bedingungen durch gestaffelte Katalysatorzugabe hergestellt wurden.

Auf der Basis dieser Messungen wurden die Spannungswerte  $S_{10}$ ,  $S_{25}$ ,  $S_{50}$ ,  $S_{100}$ ,  $S_{300}$ , die Bruchdehnung und die Reißfestigkeit ermittelt (Tabelle 7).

**Tabelle 7: Übersicht über die mittels Zug-Dehnungs-Messungen bestimmten Spannungswerte, Bruchdehnungen und Reißfestigkeiten von HNBR/MVQ-basierenden Vulkanisaten, die mittels *Reactive Processing* unter optimierten Bedingungen hergestellt wurden.**

MVQ-Anteil Gew.-%	$c_{Kat}$ phr	$S_{10}$ MPa	$S_{25}$ MPa	$S_{50}$ MPa	$S_{100}$ MPa	$S_{300}$ MPa	EB %	TS MPa
10	0	0,8	1,5	2,9	9	--	209	22,6
	0,1	0,8	1,5	3,1	9,3	--	192	20,4
	0,3	0,7	1,4	2,9	8,9	--	212	23,4
	3 · 0	0,8	1,5	3,0	9,2	--	202	21,6
	3 · 0,1	0,8	1,5	3,1	8,9	--	188	20,2
	20	0	0,9	1,7	3,8	11	--	181
0,1		0,9	1,7	3,8	11,7	--	153	17,3
0,3		0,8	1,5	3,4	10,6	--	154	17,3
3 · 0		0,8	1,6	3,4	10,7	--	168	17,6
3 · 0,1		0,9	1,8	4,2	11,8	--	136	16,7

Bei geringen Dehnungen kann innerhalb der Fehlergrenze kein Einfluss des Katalysators auf die Vulkanisateigenschaften festgestellt werden. Bei höheren Dehnungen von 100% sind die Vulkanisate, die bei Anwesenheit von 0,1 phr *Grubbs-Hoveyda*-Katalysator gemischt wurden, sowie das Vulkanisat, das durch gestaffelte Katalysatorzugabe von 0,3 phr hergestellt wurde, den anderen Vulkanisaten leicht überlegen. Die anderen Vulkanisate, die unter Verwendung von 0,3 phr *Grubbs-Grubbs-Hoveyda*-Katalysator hergestellt wurden, weisen die niedrigsten  $S_{100}$ -Werte auf. Da die REM-Aufnahmen jedoch bei diesen Blends eine Verbesserung der Morphologie zeigen, was für die Bildung von Pfropfcopolymer spricht, ist anzunehmen, dass die Reduktion des  $S_{100}$ -Werts durch Metatheseabbau von HNBR verursacht wird.

Die Bruchdehnungen und die Reißfestigkeiten konnten unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen in keinem der Vulkanisate durch Teilkompatibilisierung verbessert werden. Zwar konnte mittels REM gezeigt werden, dass sich die Phasenmorphologie durch die gestaffelte Katalysatorzugabe deutlich verbessert (Kapitel 4.1.1.2.2). Vermutlich ist die Teilkompatibilisierung von HNBR/MVQ-Blends durch Kreuzmetathese nicht ausreichend, um eine deutliche Verbesserung der mechanischen Eigenschaften zu bewirken.



#### 4.1.1.2.5 Charakterisierung der HNBR/MVQ-basierenden Vulkanisate durch Messung des Druckverformungsrests

Bei der Messung des Druckverformungsrests von HNBR/MVQ-basierenden Vulkanisaten erhofft man sich insbesondere bei tiefen und hohen Temperaturen Verbesserungen im Vergleich zu reinem HNBR, da Silicone für ihre Tieftemperaturflexibilität und ihre Hochtemperaturbeständigkeit bekannt sind (*Kapitel 3.4.3*).

**Tabelle 8:** Übersicht über den Druckverformungsrest der HNBR/MVQ-basierenden Vulkanisate nach unterschiedlichen Belastungszeiten und –temperaturen, die mittels *Reactive Processing* unter optimierten Bedingungen hergestellt wurden.

MVQ-Anteil Gew.-%	C <sub>Kat</sub> phr	-30°C/70h %	23°C/70h %	150°C/70h %	150°C/168h %
0	0	102	7	30	40
10	0	100	7	27	35
	0,1	93	7	28	31
	0,3	101	8	31	40
	3 · 0	97	9	24	32
	3 · 0,1	97	10	29	38
20	0	87	7	26	35
	0,1	90	6	26	34
	0,3	96	7	30	40
	3 · 0	97	7	29	36
	3 · 0,1	97	7	31	39

Diese Verbesserung kann für das Vulkanisat mit 10 Gew.-% MVQ und 0,1 phr *Grubbs-Hoveyda*-Katalysator bei -30 °C/70 h und 150 °C/168 h gefunden werden (*Tabelle 8*). Die anderen Vulkanisate zeigen entweder im Vergleich zum Referenzversuch keine Verbesserung oder sogar eine Verschlechterung des Druckverformungsrests. Eine Erklärung hierfür konnte jedoch nicht gefunden werden, zumal die REM-Aufnahmen eine deutliche Verbesserung der Phasenmorphologie zeigen.

#### 4.1.1.2.6 Charakterisierung der HNBR/MVQ-basierenden Vulkanisate durch Tieftemperaturretraktionstests

Durch Tieftemperaturretraktionstests sollen Aussagen über die Tieftemperaturflexibilität der Vulkanisate getroffen werden. Anhand *Tabelle 9* wird deutlich, dass mit zunehmender Katalysatorkonzentration und zunehmender Siloprenmenge die Temperatur sinkt, bei der sich der Probenkörper um 10 (*TR-10*), 50 (*TR-50*) bzw. 70% (*TR-70*) zurückverformt hat. Insgesamt betrachtet sind die Effekte allerdings sehr gering.

**Tabelle 9: Übersicht über die Tieftemperaturretraktionstests der HNBR/MVQ-basierenden Vulkanisate, die mittels *Reactive Processing* unter optimierten Bedingungen hergestellt wurden.**

MVQ-Anteil Gew.-%	$c_{\text{Kat}}$ phr	TR-10 °C	TR-50 °C	TR-70 °C
10	0	-24,7	-17,4	-13,7
	0,1	-25,5	-18,0	-14,8
	0,3	-25,4	-18,4	-15,0
	3 · 0	-26,5	-18,2	-14,2
	3 · 0,1	-26,7	-18,9	-14,9
20	0	-26,3	-18,1	-14,5
	0,1	-26,5	-18,5	-14,8
	0,3	-27,0	-19,4	-16,0
	3 · 0	-27,2	-18,7	-14,5
	3 · 0,1	-27,8	-19,7	-15,8

## 4.1.2 Kreuzmetathese von HNBR und MVQ in Lösung

### 4.1.2.1 Kreuzmetathese von HNBR und hochmolekularem MVQ in Lösung

Wie REM-Messungen zeigen, führte das *Reactive Processing* von HNBR und MVQ zu einer verbesserten Dispergierung von MVQ in HNBR (*Kapitel 4.1.1*). Allerdings sind die Effekte nicht so groß, dass sich anwendungstechnische Kenngrößen wie der Druckverformungsrest und die Tieftemperaturretraktion signifikant verbessern. Aus diesem Grund wurde die Kreuzmetathese von HNBR und MVQ in Lösung durchgeführt, um die Wahrscheinlichkeit einer Reaktion durch Vergrößerung der Grenzfläche zu erhöhen. Als Lösemittel wurde Chlorbenzol gewählt, da in diesem Lösemittel sowohl HNBR als auch MVQ gut löslich sind (*Tabelle 10*).

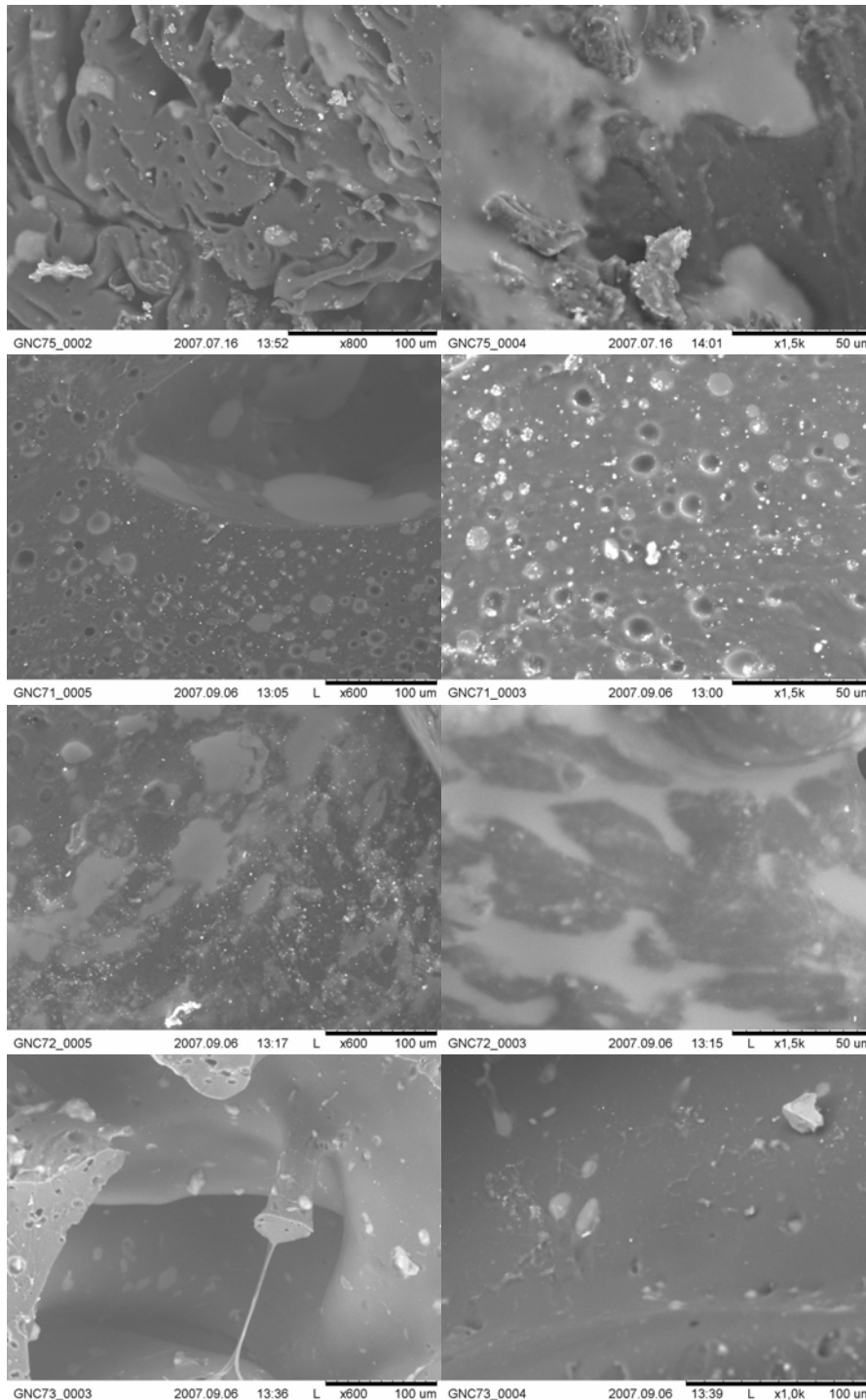
**Tabelle 10:** Übersicht über die *Grubbs-Hoveyda*-katalysierten Kreuzmetathesereaktionen von HNBR und MVQ in Chlorbenzol bei  $T_{H_2O} = 70\text{ °C}$  (8 Gew.-%, 4 h).

MVQ-Anteil Gew.-%	$c_{Kat}$ phr
9,4	0,00
	0,01
	0,10
	0,30
20	0,01
30	0,01

In Vorversuchen zeigte sich, dass bei Blends, die in Lösung bei 30 und 50 °C hergestellt worden waren, der Siliconkautschuk nach der Isolierung des Polymers aus der Lösung aufgrund von Unverträglichkeit ausgeschwitzt wurde. Daher wurde die Versuchsserie zur Blendherstellung bei 70 °C durchgeführt. Die Charakterisierung der Proben erfolgte ausschließlich über REM-Messungen.

In *Abbildung 4-15* sind die REM-Aufnahmen der Blends mit 9,4% MVQ dargestellt, bei deren Herstellung unterschiedliche Mengen an Katalysator zum Einsatz kamen. Der Blend, der ohne Zusatz von Katalysator gemischt wurde, zeigt großflächige Domänen mit Siliconkautschuk. Bei Zusatz von 0,01 phr *Grubbs-Hoveyda*-Katalysator sind diese Domänen teilweise immer noch vorhanden. Insgesamt ist der Siliconkautschuk allerdings feiner dispergiert (die kleinen Löcher im Blend stammen vom Trocknungsprozess). Findet der Blendvorgang unter Zusatz von 0,10 phr *Grubbs-Hoveyda*-Katalysator statt, so bildet sich eine netzwerkartige Struktur aus, deren Bildung zurzeit nicht erklärt werden kann. Bei Einsatz von 0,30 phr *Grubbs-*

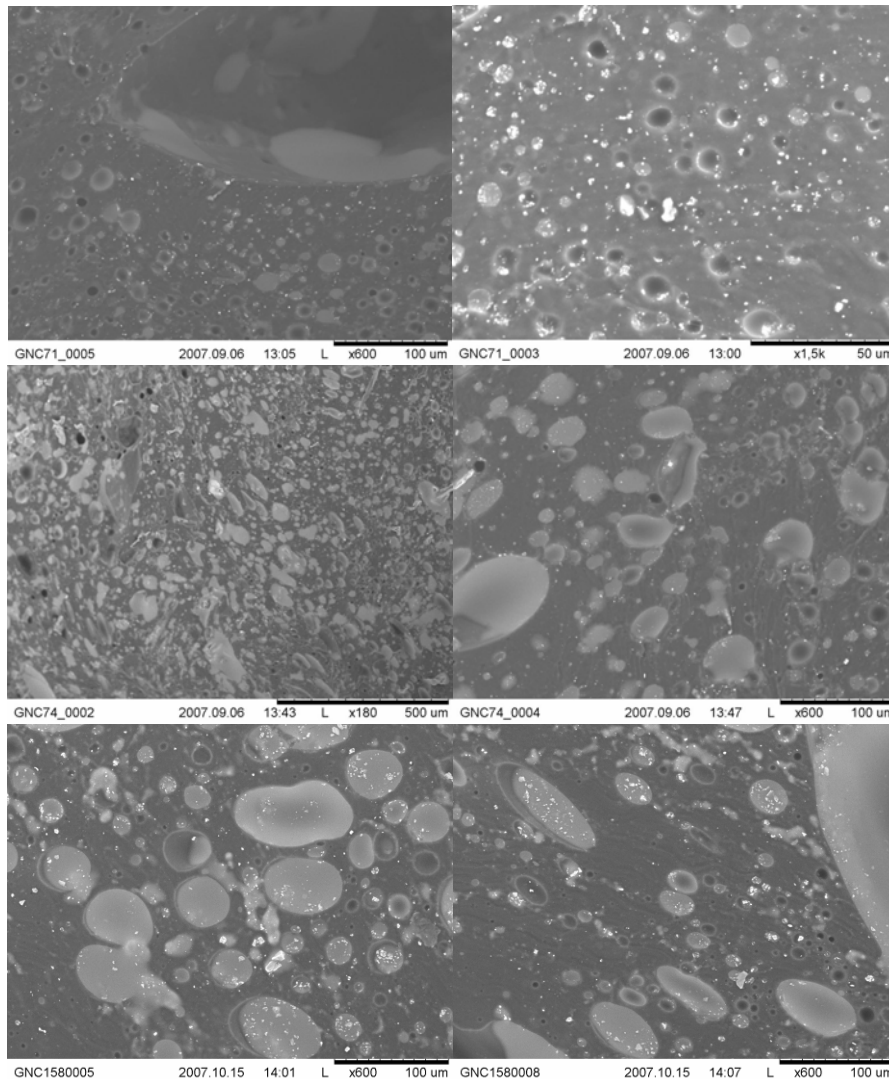
*Hoveyda*-Katalysator findet im Vergleich zum Blend mit 0,01 phr *Grubbs-Hoveyda*-Katalysator keine signifikante Phasenverkleinerung statt. Allerdings konnten keine großflächigen Domänen mehr gefunden werden.



**Abbildung 4-15:** REM-Aufnahmen von HNBR/MVQ-Blends, die bei 70 °C in Chlorbenzol hergestellt wurden: 9,4% MVQ/0 phr *Grubbs-Hoveyda*-Katalysator (1. Reihe); 9,4% MVQ/0,01 phr *Grubbs-Hoveyda*-Katalysator (2. Reihe); 9,4% MVQ/0,10 phr *Grubbs-Hoveyda*-Katalysator (3. Reihe); 9,4% MVQ/0,30 phr *Grubbs-Hoveyda*-Katalysator (4. Reihe) (Man beachte die unterschiedlichen Maßstäbe!)

Außerdem wurde die Abhängigkeit der Blendmorphologie von der MVQ-Konzentration untersucht (*Abbildung 4-16*). Wie oben erläutert, zeigt der Blend mit 9,4 Gew.-%

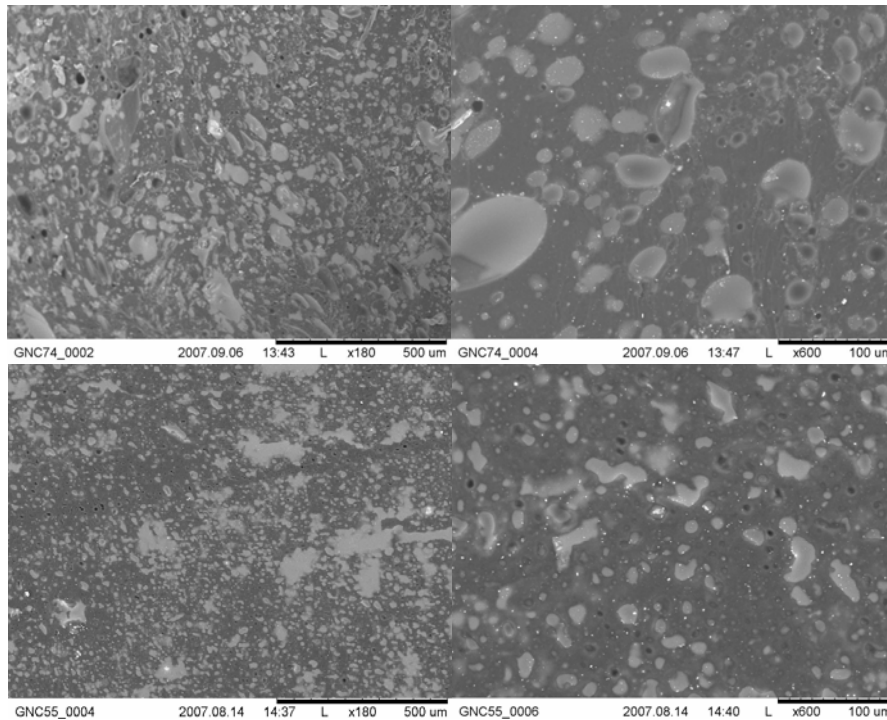
MVQ und 0,01 phr *Grubbs-Hoveyda*-Katalysator bereits eine feine Dispergierung des Siliconkautschuks. Allerdings tendiert er noch zur Bildung großflächiger MVQ-Domänen. Durch Erhöhung der Konzentration an Siliconkautschuk auf 20 bzw. 30 Gew.-% MVQ vergrößerten sich erwartungsgemäß die MVQ-Phasen. Eine deutliche Verschlechterung der Morphologie z.B. durch eine hohe Anzahl an großflächigen koaleszierten MVQ-Phasen war jedoch nicht zu beobachten.



**Abbildung 4-16: REM-Aufnahmen von HNBR/MVQ-Blends, die bei 70 °C in Chlorbenzol hergestellt wurden: 9,4% MVQ/0,01 phr *Grubbs-Hoveyda*-Katalysator (oben); 20% MVQ/0,01 phr *Grubbs-Hoveyda*-Katalysator (Mitte); 30% MVQ/0,01 phr *Grubbs-Hoveyda*-Katalysator (unten) (Man beachte die unterschiedlichen Maßstäbe!)**

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass in Lösung eine höhere Kompatibilität der beiden Kautschuke durch Kreuzmetathese bewirkt werden konnte. Die Kompatibilisierung in Lösung führte im Vergleich zur Kompatibilisierung in Substanz zu einer gleichmäßigeren Dispersion von MVQ in HNBR (*Abbildung 4-17*). Dennoch

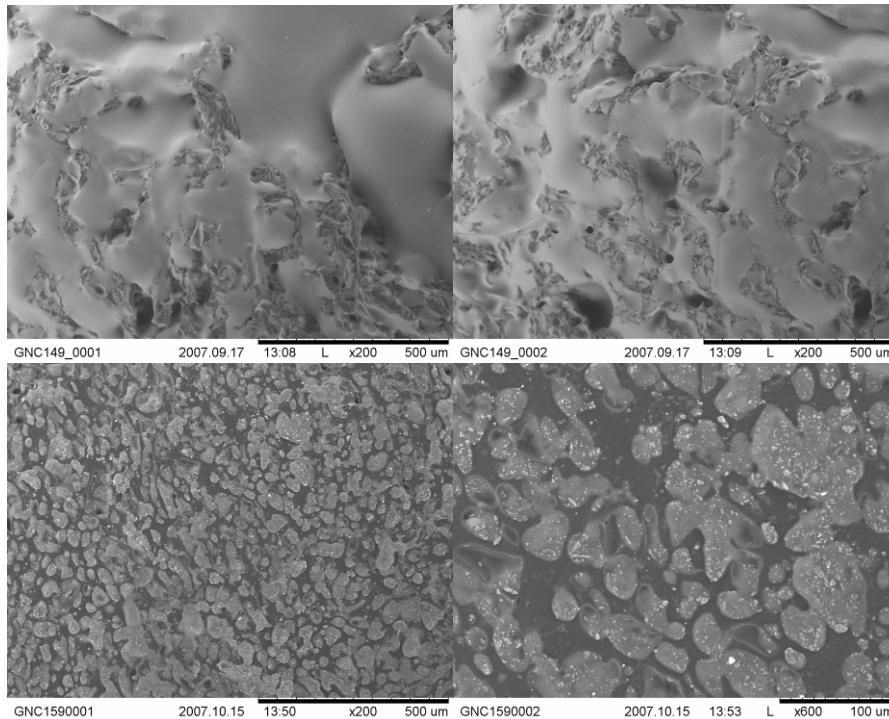
können die MVQ-Phasen von Blends, die in Lösung hergestellt wurden, größer sein als in Blends, die über *Reactive Processing* kompatibelisiert wurden. Da das Blendverfahren eine wesentliche Einflussgröße für die Blendmorphologie ist, kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Größe der MVQ-Phasen durch den Fällvorgang beeinflusst wurde.



**Abbildung 4-17:** Vergleich von REM-Aufnahmen von HNBR/MVQ-Blends mit einem MVQ/HNBR-Verhältnis von 20/80 und einem Katalysatoreinsatz von 0,01 phr *Grubbs-Hoveyda*-Katalysator, die bei 70 °C in Chlorbenzol (oben) bzw. bei 70 °C in Substanz (unten) hergestellt wurden (Man beachte die unterschiedlichen Maßstäbe!)

Aufgrund der bisher gemachten Beobachtungen kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass die höhere Kompatibilität auf einem Molmassenabbau von HNBR beruht, da die Verträglichkeit von Polymeren in der Regel mit steigender Molmasse abnimmt. Um diese Möglichkeit auszuschließen, wurden HNBR und MVQ getrennt voneinander mit je 0,30 phr *Grubbs-Hoveyda*-Katalysator versetzt. Nach Reaktionsende wurden die beiden Lösungen kurz gemischt und nach der gemeinsamen Aufarbeitung mittels REM untersucht. Zum Vergleich wurde ein Blend mit einem MVQ-Gehalt von 50 Gew.-% hergestellt. Der Vergleich ist in *Abbildung 4-18* dargestellt. Anhand der vergleichsweise großen Silopren-Domänen im nachträglich gemischten Blend ist deutlich erkennbar, dass die höhere Kompatibilität der beiden Kautschuke nicht die Folge eines Metatheseabbaus ist. Dies spricht dafür, dass Ppropfcopolymere

durch Kreuzmetathese gebildet wurden, die zu einer feineren Dispergierung von MVQ in HNBR führen.



**Abbildung 4-18:** REM-Aufnahmen von einem HNBR/MVQ-Blend, dessen Komponenten zuerst getrennt voneinander mit je 0,30 phr *Grubbs-Hoveyda*-Katalysator in Chlorbenzol bei 70 °C reagiert haben und anschließend kurz miteinander gemischt wurden (oben) und von einem HNBR/MVQ-Blend, der bei 70 °C in Chlorbenzol mit 0,30 phr *Grubbs-Hoveyda*-Katalysator hergestellt wurde (unten) (jeweils 50 Gew.-% MVQ ; Man beachte die unterschiedlichen Maßstäbe!)

#### 4.1.2.2 Kreuzmetathese von HNBR und oligomerem MVQ in Lösung

Es ist allgemein bekannt, dass durch Reduktion der Molmasse die Verträglichkeit von Polymeren erhöht wird. Deshalb wurde in einer weiteren Reihe von Experimenten (*Tabelle 11*) die Kreuzmetathese von HNBR und oligomerem Siliconkautschuk untersucht.

**Tabelle 11:** Übersicht über die *Grubbs-Hoveyda*-katalysierten Kreuzmetathesereaktionen von HNBR und oligomerem MVQ in Chlorbenzol bei 70 °C (4 h).

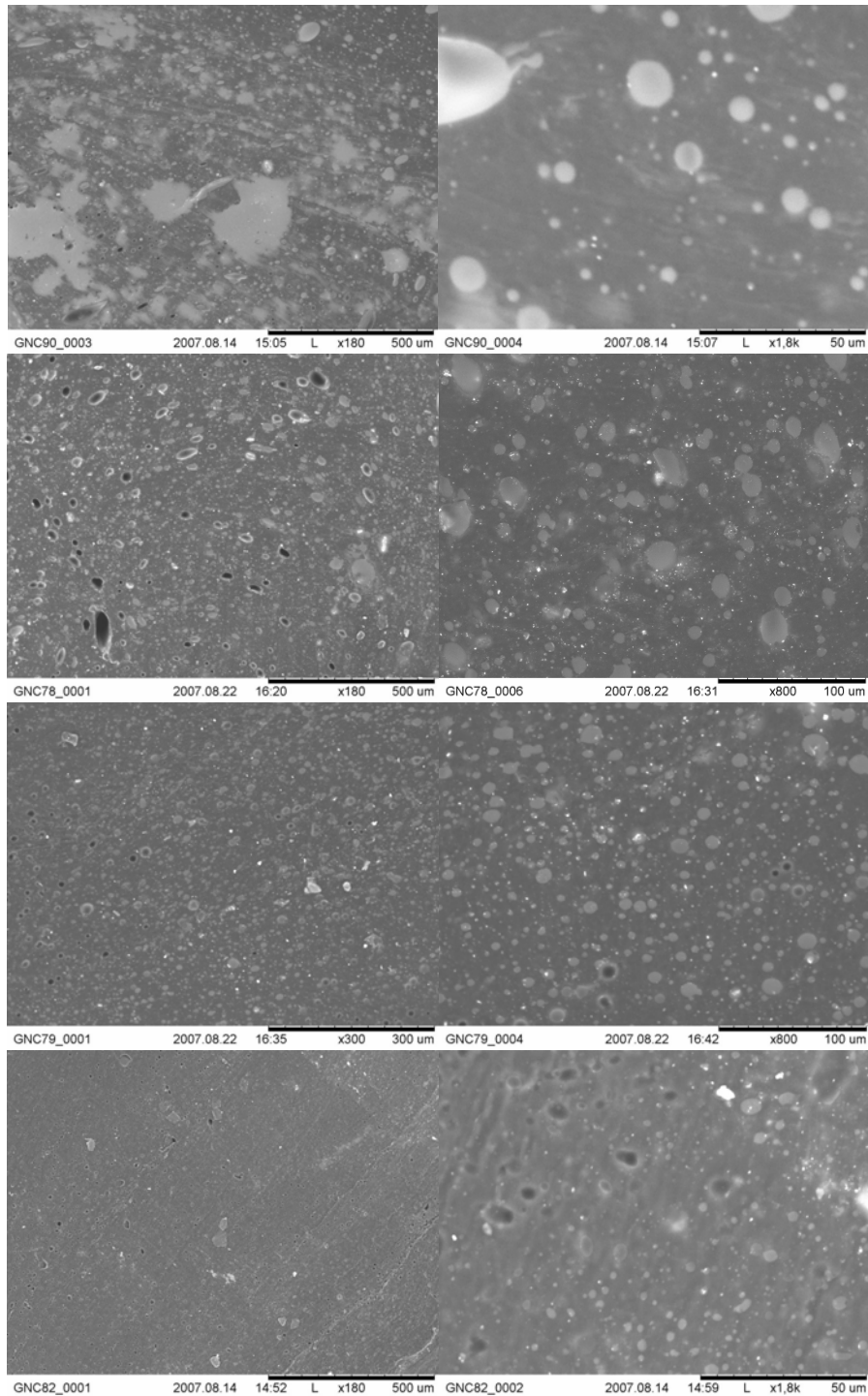
MVQ-Anteil Gew.-%	$C_{Kat}$ phr
9,4	0,00
	0,01
	0,10
	0,30
20	0,30
30	0,30

Der bisher verwendete Siliconkautschuk weist ein mittleres Zahlenmittel von ca. 140.000 g/mol und einen Vinylgehalt von ca. 5 mol% auf. Der oligomere Siliconkautschuk hat ein mittleres Zahlenmittel von ca. 13.000 g/mol und einen Vinylgehalt von 7-8 mol%. Man erwartet somit aufgrund der niedrigeren Molmasse und des höheren Vinylgehalts eine deutlich bessere Kompatibilisierung. Die Blends wurden mittels REM und DSC charakterisiert.

#### **4.1.2.2.1 Charakterisierung der HNBR/MVQ-Blends durch REM**

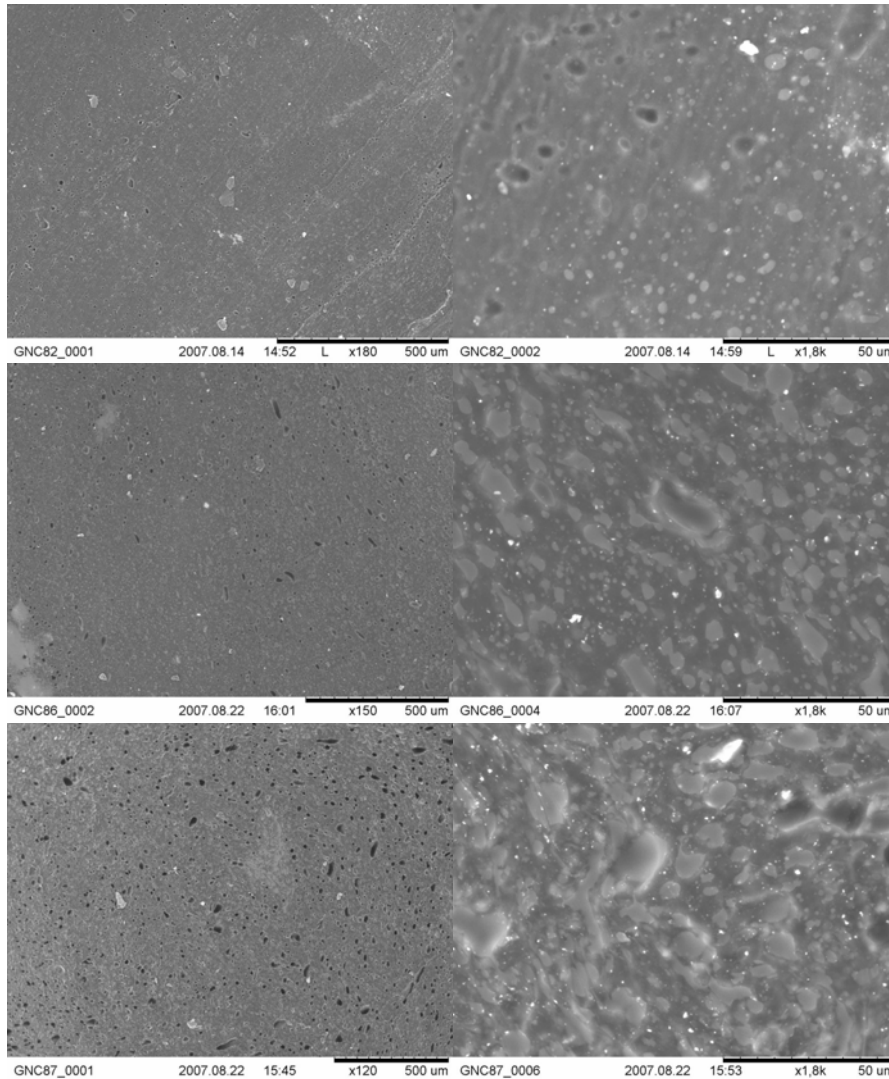
In *Abbildung 4-19* sind die REM-Aufnahmen von Blends, die unter Zusatz unterschiedlicher Katalysatormengen hergestellt wurden, dargestellt. Beim Vergleich dieser Abbildungen wird deutlich, dass die Größe der MVQ-Phasen mit steigender Katalysatorkonzentration abnimmt.





**Abbildung 4-19:** REM-Aufnahmen von HNBR/MVQ-Blends, die bei 70 °C in Chlorbenzol hergestellt wurden: 9,4% MVQ/0 phr *Grubbs-Hoveyda*-Katalysator (1. Reihe); 9,4% MVQ/0,01 phr *Grubbs-Hoveyda*-Katalysator (2. Reihe); 9,4% MVQ/0,10 phr *Grubbs-Hoveyda*-Katalysator (3. Reihe); 9,4% MVQ/0,30 phr *Grubbs-Hoveyda*-Katalysator (4. Reihe) (Man beachte die unterschiedlichen Maßstäbe!)

Bei der Variation des Silicongehalts zeigt sich, dass die Phasengröße vor allem ab 20 Gew.-% MVQ deutlich zunimmt. Generell sind die Phasen aber recht gleichmäßig verteilt. Es kommt nur zu wenigen lokal hohen Konzentrationen an MVQ durch Koaleszenz.



**Abbildung 4-20:** REM-Aufnahmen von HNBR/MVQ-Blends, die bei 70 °C in Chlorbenzol hergestellt wurden: 9,4% MVQ/0,30 phr *Grubbs-Hoveyda*-Katalysator (oben); 20% MVQ/0,30 phr *Grubbs-Hoveyda*-Katalysator (Mitte); 30% MVQ/0,30 phr *Grubbs-Hoveyda*-Katalysator (unten) (Man beachte die unterschiedlichen Maßstäbe!)

In *Abbildung 4-21* sind REM-Aufnahmen von Blends, die unter identischen Reaktionsbedingungen hergestellt wurden, dargestellt. Die beiden Blends unterscheiden sich nur im verwendeten Siliconkautschuk. Der Blend, der durch Kreuzmetathese von HNBR und hochmolekularem MVQ mit 0,01 phr *Grubbs-Hoveyda*-Katalysator hergestellt wurde, zeigt lokal große separate MVQ-Phasen (*Abbildung 4-21* oben). Bei Verwendung des oligomeren MVQ sind die MVQ-Phasen im Mittel deutlich kleiner. Die Annahme, dass durch Senkung der Molmasse und durch Erhöhung des Vinylgehalts des MVQ die Kompatibilität von HNBR und MVQ erhöht werden kann, wurde somit bestätigt.

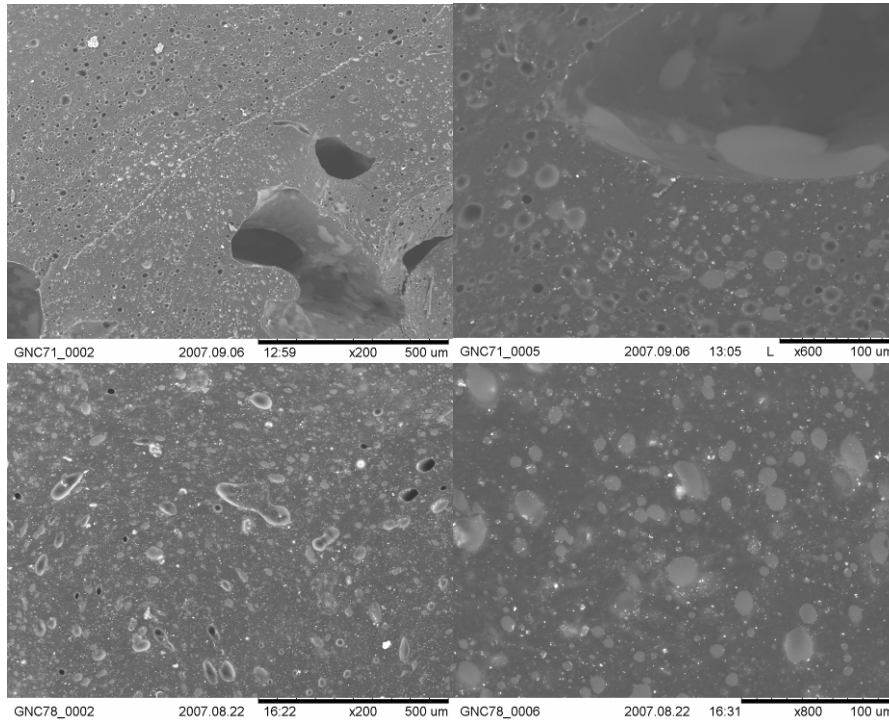


Abbildung 4-21: REM-Aufnahmen von HNBR/MVQ-Blends, die bei 70 °C in Chlorbenzol hergestellt wurden: 9,4% MVQ/0,01 phr *Grubbs-Hoveyda*-Katalysator (oben); 9,4% oligomerer MVQ/0,01 phr *Grubbs-Hoveyda*-Katalysator (unten) (Man beachte die unterschiedlichen Maßstäbe!)

#### 4.1.2.2 Charakterisierung der HNBR/MVQ-Blends durch DSC

Einige Blends, die in Lösung mit dem oligomeren MVQ hergestellt worden waren, wurden auch mittels DSC charakterisiert (*Tabelle 12*).

Tabelle 12: Übersicht über die mittels DSC bestimmten Glasübergangs-, Kristallisations- und Schmelztemperaturen der HNBR/MVQ-Blends, die in Chlorbenzol hergestellt wurden.

MVQ-Anteil Gew.-%	c <sub>Kat</sub> phr	T <sub>g</sub> °C		T <sub>c</sub> °C	T <sub>m</sub> °C
100	0	-127,0	-	-81,7	-53,9
0	0	-	-29,5	-	-
9,4	0,00	-129,5	-28,5	-	-
	0,01	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
	0,10	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
	0,30	-135,0	-28,0	-	-
20	0,30	-132,0	-28,0	-92,4	-55,5
30	0,30	-131,0	-29,0	-88,1	-55,4

Bei den Blends mit 9,4 Gew.-% MVQ können aufgrund des geringen Silopren-Gehalts durch die DSC-Messung keine Phasenübergänge des Siliconanteils nachgewiesen werden. Durch den rein physikalischen Blendvorgang verschiebt sich der Glasübergang der Referenzblends von HNBR und MVQ zu tieferen Temperaturen. Durch Zugabe von 0,30 phr *Grubbs-Hoveyda*-Katalysator sinkt die Glasübergangs-

temperatur der Silicon-Komponente bis auf  $-135,0\text{ °C}$ . Gleichzeitig steigt die Glasübergangstemperatur des HNBR-Anteils um  $0,5\text{ °C}$ . Für diese Beobachtung konnte keine Erklärung gefunden werden. Mit steigendem Silicongehalt im Blend steigt die Glasübergangstemperatur der MVQ-Phase auf  $-132,0\text{ °C}$  (20 Gew.-% MVQ) bzw. auf  $-131,0\text{ °C}$  (30 Gew.-% MVQ), während die Glasübergangstemperatur der HNBR-Phase unverändert bei  $-28,0\text{ °C}$  bleibt (20 Gew.-% MVQ) bzw. auf  $-29\text{ °C}$  sinkt (30 Gew.-% MVQ). Diese Beobachtung spricht für die Bildung von Pfropfcopolymeren.

## 4.2 Synthese von NBR/PDMS<sup>34</sup>-Pfpfocopolymeren durch polymeranaloge Reaktionen

Bei der Herstellung von HNBR/MVQ-Blends konnte beobachtet werden, dass durch Zusatz von Metathesekatalysatoren die Kompatibilität der beiden Kautschuke verbessert wurde (*Kapitel 4.1*). Diese Verbesserung wurde durch die Bildung von Pfpfocopolymer, das als Phasenvermittler wirkt, erklärt. Dieses konnte nur indirekt über REM-, DSC- und GPC-Messungen nachgewiesen werden. Ein direkter Nachweis z.B. mittels NMR-Spektroskopie war nicht möglich, da keine Methode gefunden werden konnte, die die Abtrennung des Produktes von den Edukten MVQ und HNBR erlaubt. Daher wurde nach einer Möglichkeit gesucht, mittels polymeranalogen Reaktionen das Pfpfocopolymer direkt herzustellen und zu charakterisieren. Ein weiterer Vorteil dieses Vorgehens besteht darin, dass bei gelungener Synthese des Pfpfocopolymers dieses in definierten Mengen den Blends zugegeben und somit die notwendige Menge an Kompatibilizer bestimmt werden kann.

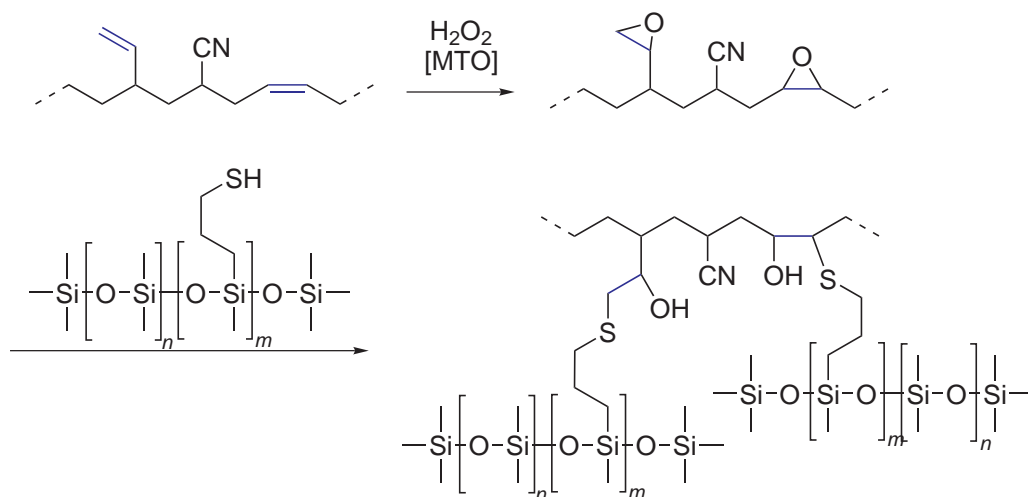


Abbildung 4-22: Epoxidierung von NBR mit anschließender Ringöffnung des Oxiranrings durch modifiziertes Polydimethylsiloxan

Als polymeranaloge Reaktion wurde die Epoxidierung von NBR mittels MTO<sup>35</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ausgewählt. Die nachfolgende Umsetzung der epoxidierten Produkte mit thiolhaltigen

<sup>34</sup> Polydimethylsiloxan

Polydimethylsiloxanen sollte zur Bildung des gewünschten Pfcopolymeres führen (Abbildung 4-22).

### 4.2.1 Epoxidierung von NBR

Die Versuche zur Epoxidierung von NBR<sup>36</sup> sind in *Tabelle 13* zusammengefasst.

**Tabelle 13: Übersicht über die durchgeführten Epoxidierungsversuche von NBR mit MTO/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O (0 °C → RT)**

MTO-Menge mol%	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Menge Äq.	Zeit h	Zugabeart	Löslichkeit des Produktes
0,5	0,25	2	einzel zugeben	löslich
		4	einzel zugeben	löslich
		5	einzel zugeben	löslich
0,5	0,50	2	einzel zugeben	löslich
		4	einzel zugeben	löslich
		4	einzel zugeben	löslich
		4	vorlösen	löslich
		4	vorlösen	unlöslich
		4	MTO in H <sub>2</sub> O vorlösen	löslich
0,5	0,75	2	einzel zugeben	löslich
		4	einzel zugeben	löslich
		4	einzel zugeben	löslich
0,5	1	4	einzel zugeben	löslich
		4	vorlösen	löslich
		4	vorlösen	löslich
		4	MTO in H <sub>2</sub> O vorlösen	löslich
		24	einzel zugeben	löslich
0,5	2	4	vorlösen	löslich
		4	MTO in H <sub>2</sub> O vorlösen	löslich
1	1	4	einzel zugeben	löslich
		4	vorlösen	unlöslich
2	1	4	einzel zugeben	unlöslich
		4	vorlösen	unlöslich
2	2	4	vorlösen	unlöslich

Die erhaltenen Produkte wurden mittels NMR-, IR-Spektroskopie, DSC und Elementaranalyse charakterisiert.

#### 4.2.1.1 Charakterisierung des epoxidierten NBR durch IR

Alle Proben wurden mittels IR-Spektroskopie charakterisiert. Die IR-Spektren von NBR und epoxidiertem NBR sind beispielhaft in *Abbildung 4-23* dargestellt. Bei allen

<sup>35</sup> Methyltrioxorhenium CH<sub>3</sub>ReO<sub>3</sub>

<sup>36</sup> 32,5 – 35,5 Gew.-% Acrylnitril; M<sub>n</sub> = 60.600 g/mol; M<sub>w</sub> = 218.900 g/mol

Reaktionsprodukten wurde eine neue Bande bei ca.  $876\text{ cm}^{-1}$  gefunden. Diese Bande beobachteten *Gregório et al.* bei der Epoxidierung von Polybutadien und wiesen sie dem Epoxidring zu.<sup>[137]</sup>

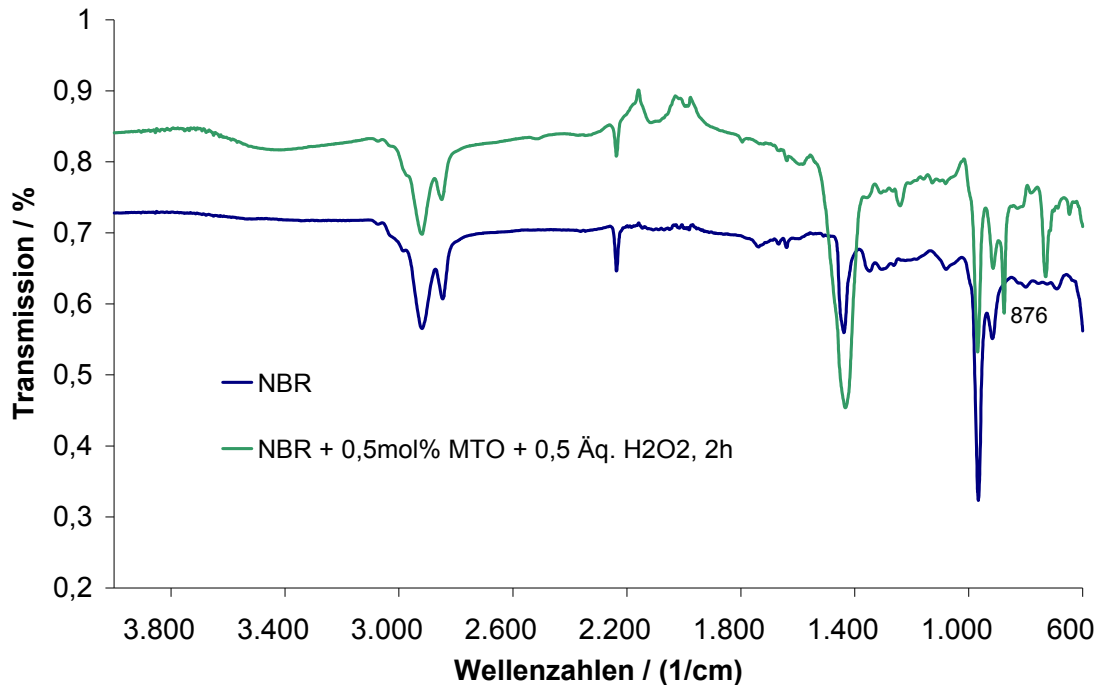


Abbildung 4-23: IR-Spektrum von NBR und epoxidiertem NBR

#### 4.2.1.2 Charakterisierung des epoxidierten NBR durch NMR

Von allen löslichen Epoxidierungsprodukten wurden  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren aufgenommen. Die Verschiebungen sind für alle Produkte identisch. Ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ist exemplarisch in *Abbildung 4-25* dargestellt.

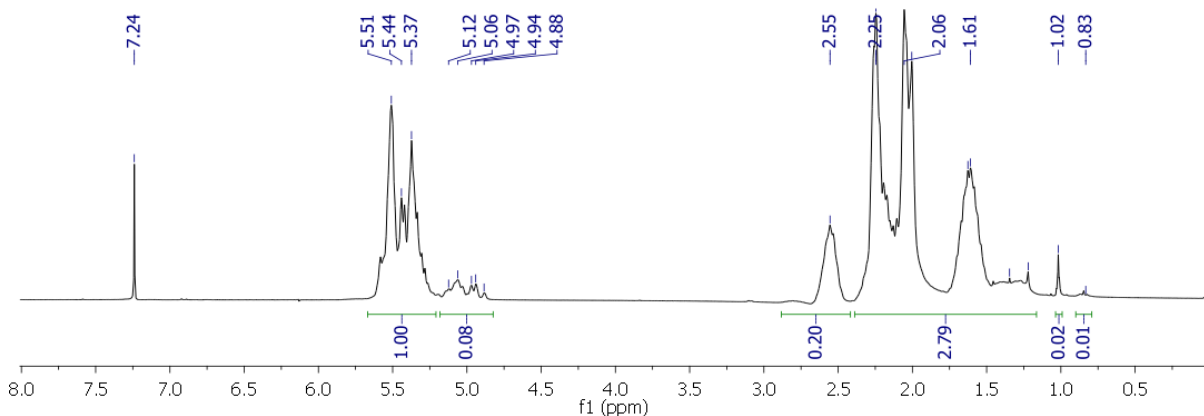


Abbildung 4-24:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von NBR

Im Unterschied zum  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von NBR tritt beim epoxidierten NBR ein neuer Peak bei 2,91 ppm auf, der von den Protonen am Epoxidring stammt. Dies ist im Einklang mit den Beobachtungen von *Gregório et al.* bei der Epoxidierung von Polybutadien.<sup>[137]</sup>

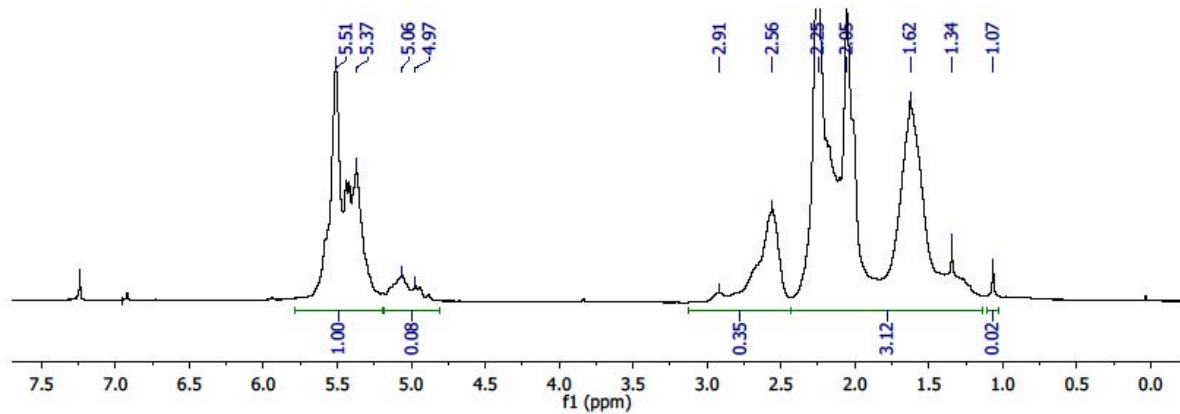


Abbildung 4-25:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von epoxidiertem NBR (0,5 mol% MTO; 0,75 Äq.  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; 4 h)

Außerdem wurden die löslichen Epoxidierungsprodukte mittels  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie charakterisiert. In den Spektren konnten neue Peaks bei ca. 58 ppm beobachtet werden. Diese Peaks sprechen eindeutig für die Bildung von Epoxidringen (Abbildung 4-26).

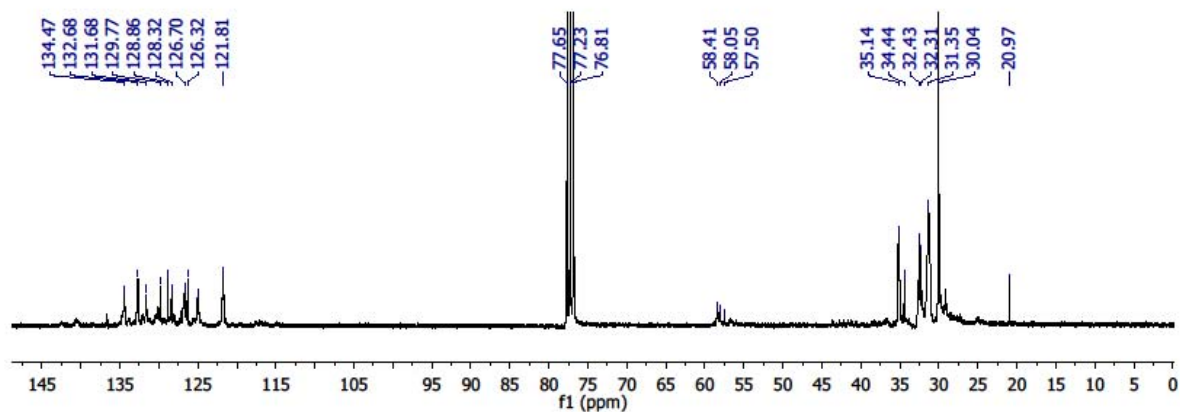


Abbildung 4-26:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von epoxidiertem NBR (0,5 mol% MTO; 0,5 Äq.  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; 4 h)

Mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie konnte zudem die Regioselektivität der Epoxidierung von NBR mit MTO/ $\text{H}_2\text{O}_2$  untersucht werden. Bei der Epoxidierung mit Persäuren werden überwiegend interne Doppelbindungen umgesetzt, da sie eine höhere Elektrophilie aufweisen. Bei der Epoxidierung von NBR mit MTO/ $\text{H}_2\text{O}_2$  bleibt der Vinyl-



gehalt<sup>37</sup> innerhalb der Fehlergrenze konstant (*Abbildung 4-39*). Es werden somit gleichermaßen interne und vinyliche Doppelbindungen epoxidiert.

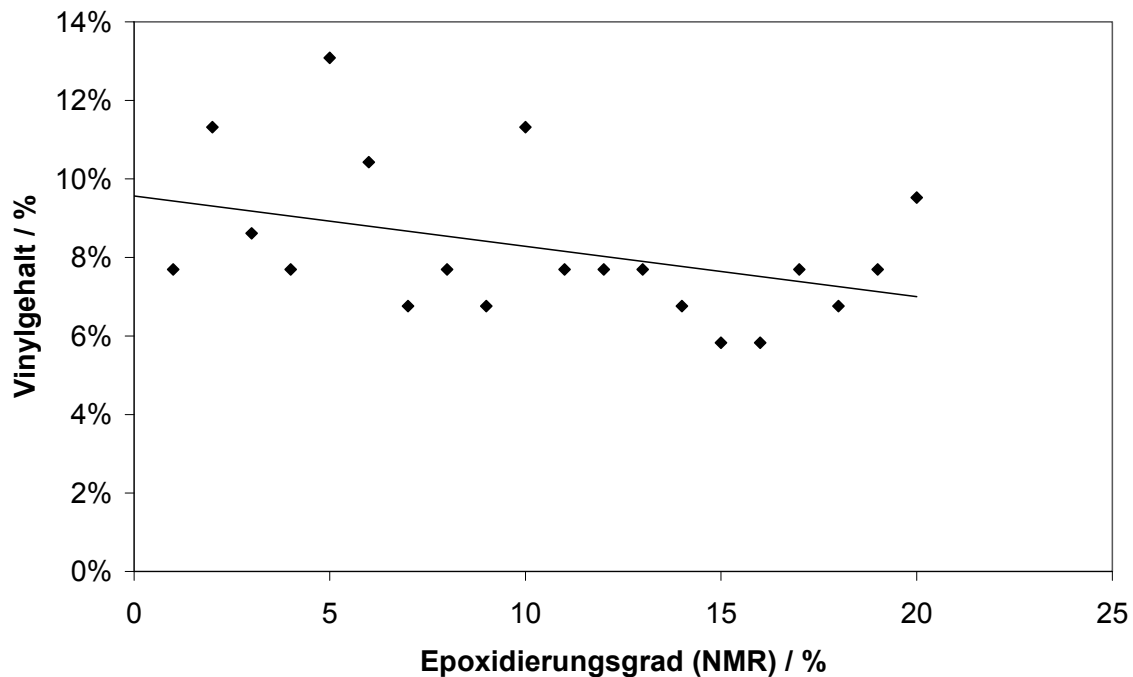


Abbildung 4-27: Abhängigkeit des Vinylgehalts<sup>37</sup> vom <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch bestimmten Epoxidierungsgrad<sup>38</sup> von NBR

#### 4.2.1.3 Bestimmung des Epoxidierungsgrades von NBR durch NMR, Elementaranalyse und DSC

Eine Übersicht über die Epoxidierungsgrade von NBR gibt *Tabelle 14*. Der Epoxidierungsgrad wurde auf mehrere Arten bestimmt. Bei der Bestimmung mittels Elementaranalyse wurden der Kohlenstoff- und der Sauerstoff-Gehalt herangezogen. Der Sauerstoff-Gehalt kann mit Hilfe der verfügbaren Geräte nicht direkt bestimmt werden. Er wurde als Differenz von 100% und dem Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoff-Gehalt angenommen. Bei der Bestimmung des Epoxidierungsgrades mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie wurde dieser über die Peakintegrale berechnet.

In der Regel wurden zu einer Lösung von NBR in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> separat MTO und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in H<sub>2</sub>O zugegeben (*einzeln zugeben*). Allerdings konnte innerhalb der Versuchsreihe keine Reproduzierbarkeit erreicht werden. Daher wurde die Zugabeart variiert: Zum Einen wurde MTO vor der Zugabe in wenig H<sub>2</sub>O vorgelöst, um einen vollständigen

<sup>37</sup> Verhältnis von vinylichen Doppelbindungen zur Gesamtzahl der verbliebenen Doppelbindungen

<sup>38</sup> Verhältnis von Epoxidgruppen zur Summe der Doppelbindungen und Epoxidgruppen

Transfer der sehr geringen MTO-Mengen zu ermöglichen (*MTO in H<sub>2</sub>O vorlösen*). Zum Anderen wurde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zu einer Lösung von MTO in H<sub>2</sub>O zugegeben (*vorlösen*). Sobald H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und MTO miteinander in Kontakt kommen, kommt es zu einer spontanen Gelbfärbung. Dies ist auf die Bildung der oxidationsaktiven Spezies zurückzuführen.<sup>[155]</sup> Aber auch durch Variation der Zugabereihfolge gelang es nicht, reproduzierbare Ergebnisse hinsichtlich des Epoxidierungsgrades und der Glasübergangstemperatur der Produkte zu erhalten.

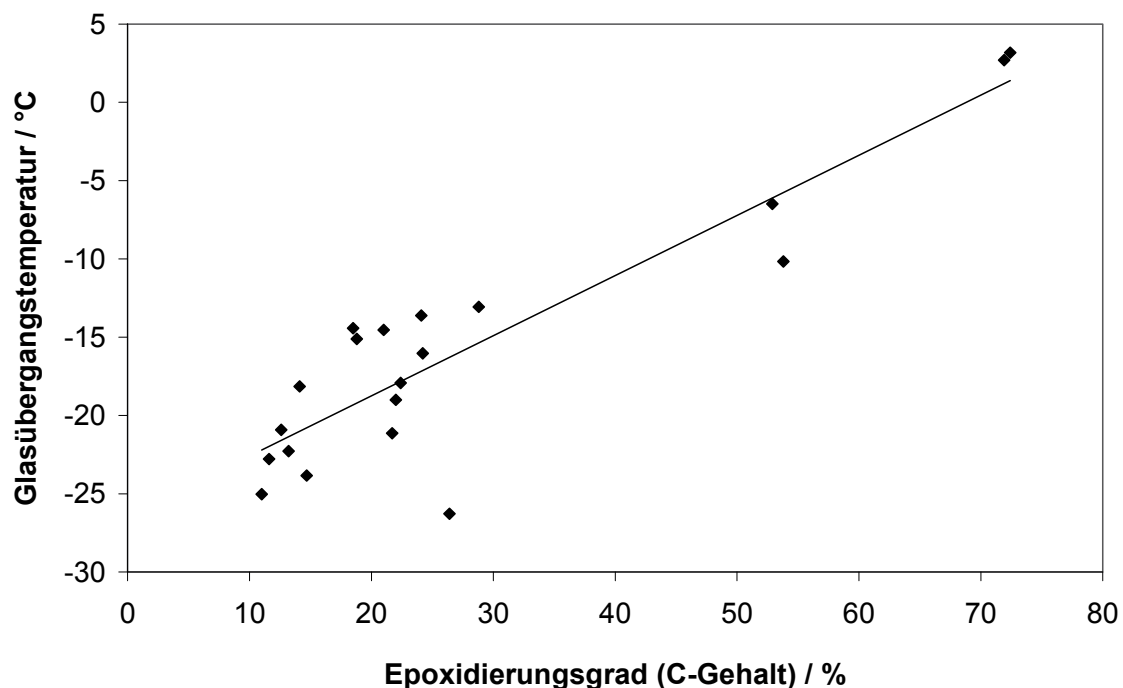
**Tabelle 14: Übersicht über die Epoxidierungsgrade und Glasübergangstemperaturen bei der Epoxidierung von NBR mit MTO/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0 °C → RT)**

MTO-Menge mol%	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Menge Äq.	t h	Epoxidierungsgrad			T <sub>g</sub> °C	Zugabeart
			C-Gehalt <sup>39</sup> %	O-Gehalt <sup>39</sup> %	NMR %		
0,5	0,25	2	11,60	12,10	11,81	-22,8	einzel zugeben
		4	22,00	24,70	15,30	-19,0	einzel zugeben
		5	n.b.	n.b.	24,00	-15,0	einzel zugeben
0,5	0,50	2	39,70	38,20	23,40	n.b.	einzel zugeben
		4	14,10	12,70	20,60	-18,1	einzel zugeben
		4	12,60	10,00	10,70	-20,9	einzel zugeben
		4	28,80	31,60	23,00	-13,1	vorlösen
		4	18,80	21,00	unlöslich	-15,1	vorlösen
		4	24,10	26,30	21,20	-13,6	MTO in H <sub>2</sub> O vorlösen
0,5	0,75	2	13,20	6,20	8,20	-22,3	einzel zugeben
		4	11,00	13,00	3,80	-25,0	einzel zugeben
		4	16,90	18,40	12,30	-20,6	einzel zugeben
0,5	1	4	14,70	9,10	13,00	-23,8	einzel zugeben
		4	26,40	27,70	24,20	-26,3	vorlösen
		4	24,20	24,80	18,00	-16,0	vorlösen
		4	21,70	32,30	24,80	-21,1	MTO in H <sub>2</sub> O vorlösen
		24	22,40	20,90	11,50	-17,9	einzel zugeben
0,5	2	4	18,50	20,60	23,00	-14,4	vorlösen
		4	21,00	22,90	16,70	-14,5	MTO in H <sub>2</sub> O vorlösen
1	1	4	n.b.	n.b.	11,50	-14,5	einzel zugeben
		4	53,80	56,90	unlöslich	-10,2	vorlösen
2	1	4	52,90	61,10	unlöslich	-6,5	einzel zugeben
		4	72,40	79,50	unlöslich	3,2	vorlösen
2	2	4	71,90	77,10	unlöslich	2,7	vorlösen

Abhängig von der für die Bestimmung des Epoxidierungsgrades angewandten Methode variieren diese sehr stark. Dies kann zum Teil darauf zurückgeführt werden, dass das Peakintegral des Epoxidrings im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrem aufgrund der schlechten Peakauflösung stark abhängig von der Phasenkorrektur ist. Außerdem weist die

<sup>39</sup> mittels Elementaranalyse bestimmt

Elementaranalyse zum Teil hohe Varianzen auf. Dennoch kann allgemein festgestellt werden, dass bei einer MTO-Menge von 0,5 mol% der maximale Epoxidierungsgrad bei ca. 30% lag. Nur durch Erhöhung der MTO-Menge auf 1 – 2 mol% konnten höhere Epoxidierungsgrade erzielt werden. Allerdings sind diese Produkte meist unlöslich. Die geringen Epoxidierungsgrade sind überraschend, da *Gregório et al.* bei der Epoxidierung von Polybutadien mit MTO/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> vollständigen Umsatz innerhalb von 30 min beobachteten.<sup>[137]</sup> Möglicherweise sind die geringeren Epoxidierungsgrade von NBR auf eine Wechselwirkung der Nitrilgruppe mit MTO/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zurückzuführen. Allerdings konnten in der Literatur keine Hinweise darauf gefunden werden. *Rudler et al.* gelang sogar die Epoxidierung von nitrilhaltigen Olefinen.<sup>[156]</sup> Eine weitere Möglichkeit ist, dass die Epoxidierung durch Additive wie Emulgatoren, die in NBR enthalten sind, gestört wird. Alternativ kann die geringe Reaktivität mit dem deutlich niedrigeren Gehalt an *cis*-Doppelbindungen im NBR begründet werden. Im Allgemeinen zeigen *cis*-Doppelbindungen eine höhere Reaktivität als *trans*-Doppelbindungen.



**Abbildung 4-28:** Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur vom Epoxidierungsgrad von NBR, der durch den mittels Elementaranalyse bestimmten Kohlenstoffgehalt ermittelt wurde

Vergleicht man die Glasübergangstemperaturen, kann trotz der breiten Streuung eine Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur vom Epoxidierungsgrad beobachtet werden (*Abbildung 4-28*). Diese Tendenz entspricht den Erwartungen, da durch die Umsetzung der Doppelbindungen zu Epoxidringen die Polymerkette hinsichtlich ihrer

Freiheitsgrade stark eingeschränkt wird. Dies führt zu einer Erhöhung der Glasübergangstemperatur.

#### 4.2.2 Umsetzung des epoxidierten NBR mit thiolhaltigen Polysiloxanen

Nach erfolgreicher Epoxidierung sollte der epoxidierte NBR mit thiolhaltigen Polysiloxanen umgesetzt werden. Monofunktionelle thiolhaltige Polydimethylsiloxane sind hierfür besonders geeignet, da auf diese Weise Vernetzungsreaktionen ausgeschlossen werden können. Allerdings sind monofunktionelle thiolhaltige Polysiloxane kommerziell nicht verfügbar. Aus diesem Grund wurde ein Copolymer aus Dimethylsiloxan und Mercaptopropylmethylsiloxan mit einem Gehalt von 2 – 3 mol% Mercaptopropylmethylsiloxan eingesetzt. Bei einer Molmasse von ca. 7.000 g/mol enthält ein Molekül im Mittel 2,25 Thiolgruppen. Durch die Multifunktionalität wird eine Vernetzung wahrscheinlich.

Zur Unterdrückung von Vernetzungsreaktionen wurde daher in stark verdünnten Lösungen und mit einem hohen Überschuss an thiolhaltigem Polysiloxan gearbeitet. Eine Übersicht über die Versuche gibt *Tabelle 15*.

**Tabelle 15: Übersicht über die Umsetzung von epoxidiertem NBR und thiolhaltigem Polysiloxan (RT, 24 h)**

Epoxidierungsgrad %	SH/Epoxid Äq.	Lösemittel	Additiv	Vorlage
32	4,5	THF	-	E-NBR
32	6,8	THF	-	PDMS
5	4,5	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0,1 Äq. CAN <sup>40</sup>	E-NBR

Es wurde bei unterschiedlichen Versuchsbedingungen gearbeitet. Im ersten Versuch wurde E-NBR<sup>41</sup> in THF vorgelegt und das thiolhaltige Polysiloxan zugetropft. In einem zweiten Versuch wurde analog zum Vorgehen von *Brosse et al.* CAN<sup>40</sup> zugesetzt.<sup>[157,158]</sup> Alternativ dazu wurde in einem dritten Versuch E-NBR zu einer Lösung von Polysiloxan in THF zugegeben. In allen Fällen koagulierte das Polymer, meist noch während der Zugabe. Bei allen drei Experimenten wurde das Reaktionsgemisch 24 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit Methanol behandelt. In allen

<sup>40</sup> Cerammoniumnitrat [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]

<sup>41</sup> teilepoxidiertes NBR

drei Fällen war das Reaktionsprodukt in THF, Chloroform und in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  nicht löslich. Aufgrund der Unlöslichkeit ist anzunehmen, dass der epoxidierte NBR durch die Reaktion mit dem multifunktionellen thiolhaltigen Polysiloxan vernetzt wurde.

### 4.3 Hydrosilylierung von NBR

Eine weitere Synthesestrategie zur Herstellung von Pfropfcopolymeren wäre die Hydrosilylierung von NBR mit hydridterminierten Polysiloxanen bzw. mit Copolymeren von Dimethylsiloxan und Hydromethylsiloxan (Abbildung 4-29). Diese wurde modellartig an der Hydrosilylierung von NBR mit niedermolekularen Silanen untersucht. Die Hydrosilylierung hat den Vorteil, dass sie über eine deutlich höhere Triebkraft als die Metathese verfügt. Außerdem kann der Reaktionsfortschritt mittels <sup>1</sup>H-NMR- und IR-Spektroskopie verfolgt werden.

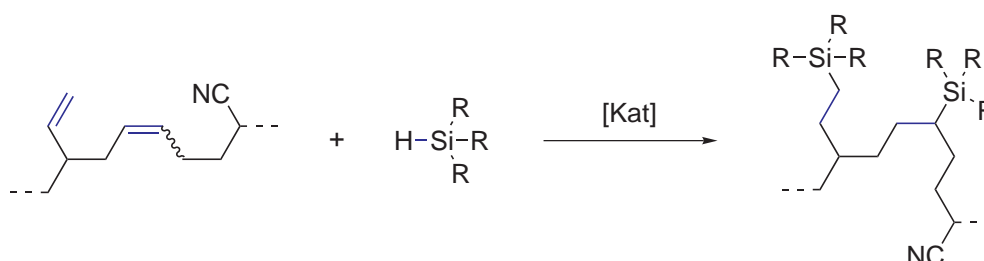


Abbildung 4-29: Hydrosilylierung von NBR

Für die Hydrosilylierung von NBR wurde Triethylsilan ausgewählt. Als Katalysatoren wurden der *Berke*- und der *Karstedt*-Katalysator eingesetzt (Abbildung 4-30). Der *Karstedt*-Katalysator kam zum Einsatz, da er zu den weitverbreitetsten und aktivsten Hydrosilylierungskatalysatoren zählt (Kapitel 3.2.3). Der *Berke*-Katalysator wurde ausgewählt, da er sehr hohe Aktivitäten bei der Hydrosilylierung von Acrylnitril zeigt.<sup>[159]</sup>

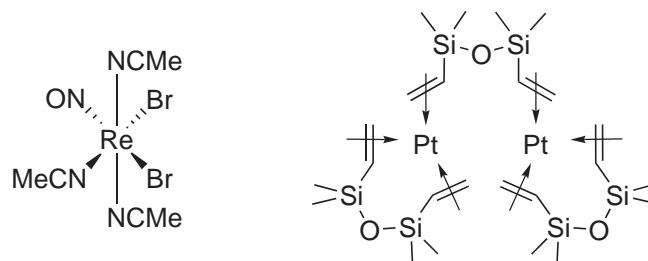


Abbildung 4-30: *Berke*- (links) und *Karstedt*-Katalysator (rechts)

Die Reaktionsprodukte wurden mittels Elementaranalyse und bei Löslichkeit mittels NMR-Spektroskopie charakterisiert.

### 4.3.1 Hydrosilylierung von NBR mit dem *Berke*-Katalysator

Die Hydrosilylierung von NBR mit dem *Berke*-Katalysator wurde unter den von *Berke et al.* zur Hydrosilylierung von Acrylnitril angewandten Reaktionsbedingungen durchgeführt.<sup>[159]</sup> Unabhängig von den Reaktionsbedingungen wurden unlösliche Produkte oder der unveränderte Nitrilkautschuk erhalten. Der *Berke*-Katalysator ist somit unter diesen Versuchsbedingungen nicht für die Hydrosilylierung von NBR geeignet.

Tabelle 16: Übersicht über die Hydrosilylierungsversuche von NBR mit dem *Berke*-Katalysator (24 h)

$C_{\text{Kat}}$ mol%	Silan	Silanmenge Äq.	Lösemittel	T °C	Hydrosilylierungsgrad (NMR) %
1	HSiEt <sub>3</sub>	0,5	Chlorbenzol	130	0
1	HSiEt <sub>3</sub>	2	Chlorbenzol/Acetonitril	115	0
2	PhMe <sub>2</sub> SiH	2	Chlorbenzol/Acetonitril	115	unlöslich

### 4.3.2 Hydrosilylierung von NBR mit dem *Karstedt*-Katalysator

Die Hydrosilylierung von NBR mit dem *Karstedt*-Katalysator wurde in THF für 48 h bei 66 °C durchgeführt. Nur bei Silanmengen von 0,5 bis 1 Äq. wurden lösliche Produkte erhalten (*Tabelle 17*).

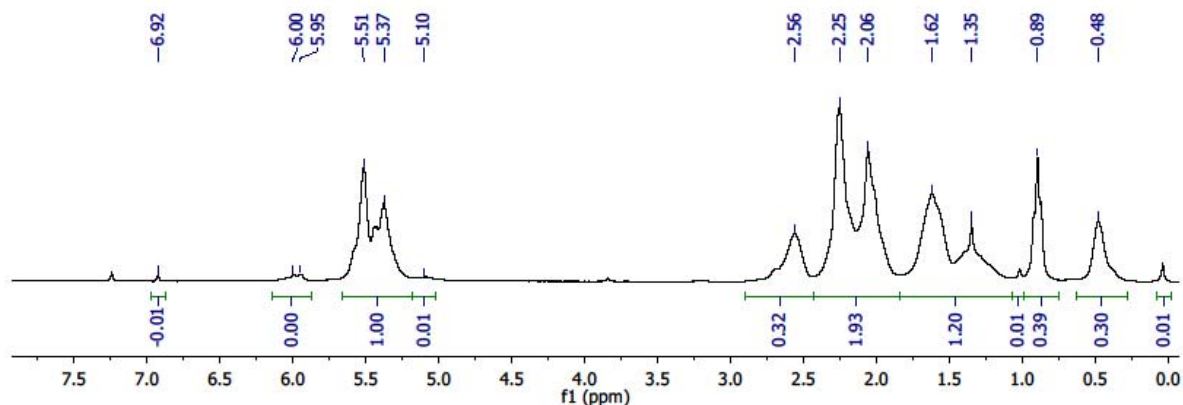
Tabelle 17: Übersicht über die Hydrosilylierungsversuche von NBR mit dem *Karstedt*-Katalysator (HSiEt<sub>3</sub>, THF, 66 °C, 48 h)

$C_{\text{Kat}}$ mol%	Silanmenge Äq.	Hydrosilylierungsgrad	
		NMR %	Si-Gehalt <sup>42</sup> %
0,02	0,5	4,8	n.b.
0,1	0,5	13,0	20,8
		8,3	14,8
0,1	1	23,7	24,5
		18,7	19,3
0,1	2	33,0	n.b.
		unlöslich	n.b.

Nach Isolation des Reaktionsproduktes wurde der Hydrosilylierungsgrad durch Integration der Peaks der Ethylsilylseitengruppe ( $\delta(-\text{CH}_2\text{-Si-}) = 0,48$  ppm) im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum berechnet. Ein typisches Beispiel für das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum eines hydro-

<sup>42</sup> über den mittels Elementaranalyse bestimmten Silicium-Gehalt der Probe ermittelter Hydrosilylierungsgrad von NBR

silylierten NBR ist in *Abbildung 4-31* wiedergegeben. Da kein Multipllett bei 3,60 ppm für die Si-H-Bindung auftritt, müssen die mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum detektierten Ethylsilylseitenketten kovalent an NBR gebunden sein.



**Abbildung 4-31:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eines hydrosilylierten NBR (0,1 mol% *Karstedt*-Katalysator; 1 Äq.  $\text{HSiEt}_3$ , 48 h)

Die Berechnung des Hydrosilylierungsgrades über den Silicium-Gehalt, der mittels Elementaranalyse bestimmt wurde, lieferte etwas höhere Werte als der mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie berechnete Hydrosilylierungsgrad. Möglicherweise ist dies auf Reste von Siliconfett im Produkt zurückzuführen. Trotz aller Vorsichtsmaßnahmen konnte nicht immer verhindert werden, dass geringe Mengen an Schliff fett während der Reaktion gelöst wurden, insbesondere da THF ein sehr gutes Lösemittel für Siliconfett ist. Insgesamt kann jedoch festgestellt werden, dass mit steigender Katalysatormenge und mit steigender Silanmenge der Hydrosilylierungsgrad stetig zunimmt. Dabei wurden zunächst überwiegend vinyllische Doppelbindungen hydrosilyliert. Mit steigendem Umsatz werden zunehmend auch interne Doppelbindungen umgesetzt (*Abbildung 4-32*). Dies stimmt mit den Beobachtungen von *Cole-Hamilton et al.* bei der Hydrosilylierung von Polybutadien überein (*Kapitel 3.2.4*).<sup>[120]</sup>



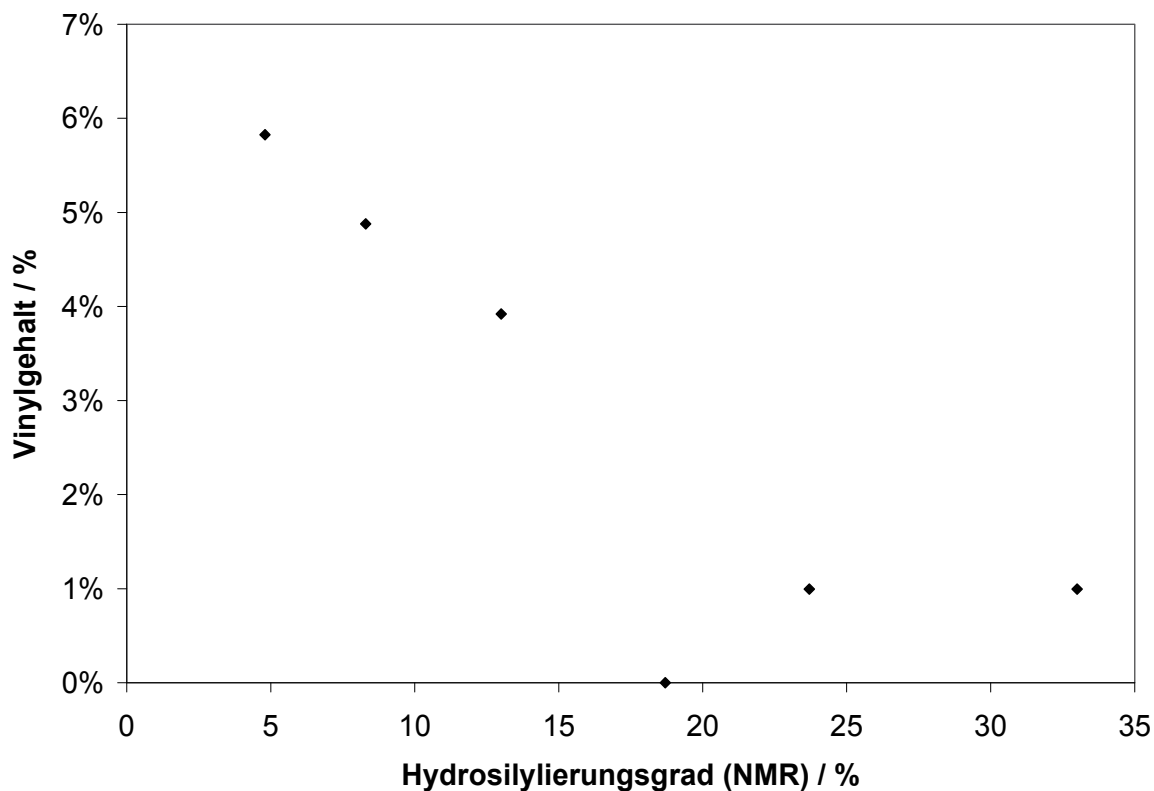


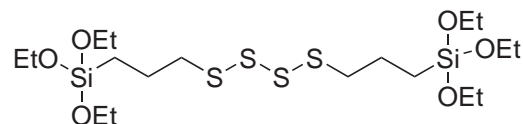
Abbildung 4-32: Abhängigkeit des Vinylgehalts<sup>43</sup> von dem mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie bestimmten Hydrosilyierungsgrad bei der Hydrosilylierung von NBR mit Triethylsilan

Aufgrund dieser Ergebnisse wäre es wünschenswert gewesen, diese Synthesestrategie auf hydridterminierte Polysiloxane anzuwenden. Da jedoch monofunktionelle hydridhaltige Polysiloxane kommerziell nicht verfügbar sind, wurden diese Versuche nicht durchgeführt.

<sup>43</sup> Verhältnis der vinyllischen Doppelbindungen zur Gesamtzahl der verbliebenen Doppelbindungen

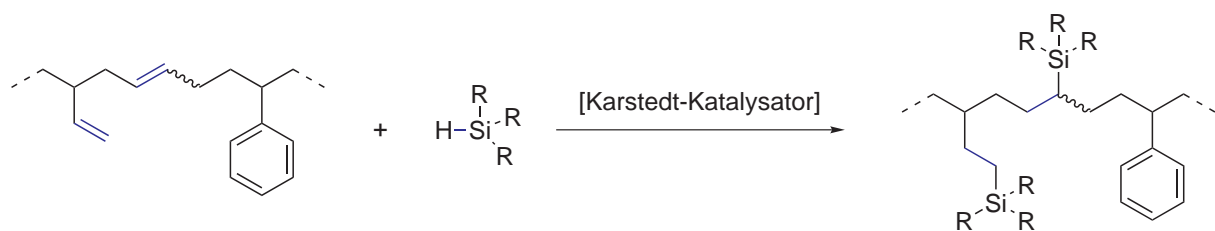
## 4.4 Hydrosilylierung von SBR

Kieselsäuregefüllte Vulkanisate spielen insbesondere seit der Entwicklung des *grünen Reifens* eine große Rolle in der Reifenindustrie. Die Anbindung der Kieselsäure an die Kautschukmatrix erfolgt z.B. über Si 69<sup>® 44</sup> (*Abbildung 4-33*). Durch Reaktion der Schwefelgruppen mit den Doppelbindungen der Kautschukmatrix sowie durch Kondensation der Triethoxysilylgruppen mit den OH-Gruppen der Kieselsäure werden kovalente Bindungen zwischen dem doppelbindungshaltigem Kautschuk und Kieselsäure ausgebildet.



**Abbildung 4-33: Struktur von Si 69<sup>®</sup>**

Alternativ kann die Ankopplung der Kieselsäure auch ohne Verwendung von Si 69<sup>®</sup> durchgeführt werden, wenn ein Kautschuk eingesetzt wird, der mit Alkoxysilangruppen modifiziert ist. Hierfür wurde die Hydrosilylierung von SBR<sup>45</sup> mit Alkoxysilanen untersucht (*Abbildung 4-34*).



**Abbildung 4-34: Hydrosilylierung von SBR (R = Alkoxy)**

Zum Vergleich wurde als Silankomponente zunächst Triethylsilan eingesetzt. Anschließend wurde die Hydrosilylierung von SBR mit Alkoxysilanen getestet. Außerdem wurde untersucht, ob die Effizienz der Hydrosilylierung durch Verwendung eines

<sup>44</sup> Bis(triethoxysilylpropyl)polysulfid

<sup>45</sup> 25 Gew.-% Styrolgehalt; 50 Gew.-% Vinylgehalt; 25 Gew.-% interne Doppelbindungen;  $M_n = 249.900 \text{ g/mol}$ ;  $M_w = 426.900 \text{ g/mol}$

SBR, der in einem vorangehenden Schritt von Restfeuchtigkeit befreit wurde, gesteigert werden kann. Die erhaltenen Produkte wurden mittels NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert.

#### 4.4.1 Hydrosilylierung von unvorbehandeltem SBR

##### 4.4.1.1 Hydrosilylierung von unvorbehandeltem SBR mit Triethylsilan

Die Hydrosilylierung von SBR war gut reproduzierbar und lieferte ausschließlich lösliche Produkte. Eine Übersicht über die Hydrosilylierungsversuche von SBR mit Triethylsilan gibt *Tabelle 18*.

**Tabelle 18:** Übersicht über die Hydrosilylierungsversuche von SBR mit Triethylsilan mit dem *Karstedt*-Katalysator in THF bei 66 °C (48 h)

C <sub>Kat</sub> mol%	Silanmenge Äq.	Hydrosilylierungsgrad	
		NMR %	Si-Gehalt <sup>46</sup> %
0,05	0,5	4,7	5,7
	2	30,6	n.b.
0,1	0,5	9,1	16,9
		10,7	14,2
0,1	1	20,9	29,1
		18,0	19,6
0,1	2	40,0	42,0

Die Bestimmung des Hydrosilylierungsgrades über <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie erfolgte analog zur Hydrosilylierung von NBR über die Peakintegration der Ethylsilylseitenketten (*Kapitel 4.3.2* und *Abbildung 4-35*).

<sup>46</sup> über den mittels Elementaranalyse bestimmten Silicium-Gehalt der Probe ermittelter Hydrosilylierungsgrad von SBR

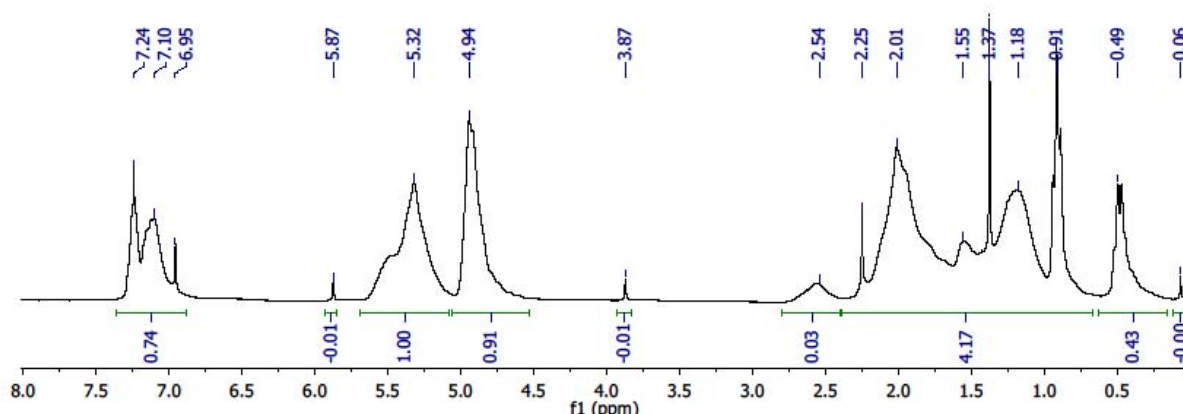


Abbildung 4-35:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum eines hydrosilylierten SBR (0,1 mol% Karstedt-Katalysator; 1 Äq.  $\text{HSiEt}_3$ , 48 h)

Die Unterschiede in den mittels  $^1\text{H}$ -NMR- und Elementaranalyse-bestimmten Hydrosilylierungsgraden können teilweise durch die Fehlerbreite der Analysenmethode erklärt werden (Tabelle 18).<sup>47</sup> Unabhängig von den Varianzen nimmt der Hydrosilylierungsgrad mit steigender Katalysatormenge und mit steigender Silanmenge zu.

Die bei der Hydrosilylierung von SBR erzielten Hydrosilylierungsgrade sind mit denen der Hydrosilylierung von NBR vergleichbar. Die Nitrilgruppe des NBR scheint somit nicht die Aktivität des Katalysators zu beeinträchtigen.

Wie bereits bei der Hydrosilylierung von NBR beobachtet wurde, nimmt auch bei der Hydrosilylierung von SBR der Vinylgehalt mit steigendem Hydrosilylierungsgrad leicht ab (Abbildung 4-36). Die absolute Abnahme ist vergleichbar mit der Beobachtung bei der Hydrosilylierung von NBR. Da der ursprüngliche Vinylgehalt in SBR jedoch viel höher als in NBR ist, war hier mit einer deutlich stärkeren Abnahme zu rechnen, da die Vinylgruppen im Allgemeinen bei der Hydrosilylierung schneller umgesetzt werden als interne Doppelbindungen (Kapitel 3.2). Bei der Hydrosilylierung von SBR mit Triethylsilan kann daher kein Reaktivitätsunterschied zwischen internen und vinyli-schen Doppelbindungen festgestellt werden.

<sup>47</sup> Wurde eine Probe mehrfach mittels derselben Analyse-methode charakterisiert, so wurden hier die Mittelwerte der Ergebnisse angegeben.

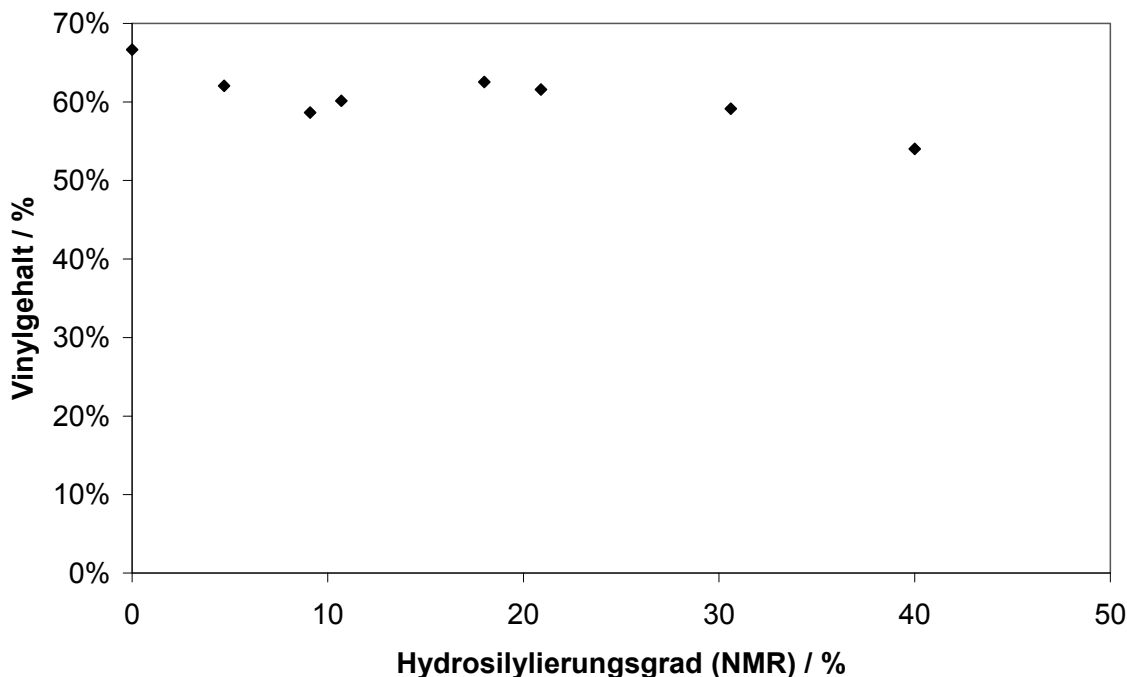


Abbildung 4-36: Abhängigkeit des Vinylgehalts von dem mittels <sup>1</sup>H-NMR-bestimmten Hydrosilylierungsgrad bei der Hydrosilylierung von SBR mit Triethylsilan

#### 4.4.1.2 Hydrosilylierung von SBR mit Alkoxysilanen

Die Hydrosilylierung von SBR mit Alkoxysilanen führte ausschließlich zu unlöslichen Produkten (*Tabelle 19*). Vermutlich hydrolysierten die Ethoxygruppen aufgrund des Restfeuchtegehaltes des eingesetzten SBR. Die hydrolysierten Gruppen können anschließend kondensieren und somit zur Bildung eines vernetzten Produktes führen (*Abbildung 3-28*).

Tabelle 19: Übersicht über die Hydrosilylierungsversuche von SBR mit HSiMe<sub>2</sub>(OEt) mit dem *Karstedt*-Katalysator in THF bei 66 °C (48 h)

C <sub>Kat</sub> mol%	Silanmenge Äq.	Hydrosilylierungsgrad	
		NMR %	Si-Gehalt %
0,1	1	unlöslich	n.b.
	2	unlöslich	95,6

Unter identischen Reaktionsbedingungen führte die Hydrosilylierung von SBR mit Triethylsilan zu niedrigeren Hydrosilylierungsgraden als mit Dimethylethoxysilan.

## 4.4.2 Hydrosilylierung von vorgetrocknetem SBR

Bei der Hydrosilylierung von SBR mit Alkoxysilanen wurden ausschließlich vernetzte Produkte erhalten (*Kapitel 4.4.1.2*). Dies wurde auf eine Hydrolyse der Ethoxygruppen mit anschließender Kondensation zurückgeführt, die aufgrund von Restfeuchtigkeit im SBR stattfinden kann. Aus diesem Grund wurde bei dieser Versuchsreihe ein SBR eingesetzt, bei dem das Wasser, das über die Restfeuchtigkeit des SBR in die Lösung eingebracht wurde, vor der Hydrosilylierung durch azeotrope Destillation mit Chlorbenzol entfernt worden war. Dadurch sollte überprüft werden, ob auf diese Weise lösliche Produkte bei der Hydrosilylierung von SBR mit Alkoxysilanen erhalten werden können.

### 4.4.2.1 Hydrosilylierung von vorgetrocknetem SBR mit Triethylsilan

Zunächst sollte überprüft werden, ob die Verwendung von vorgetrocknetem SBR einen Einfluss auf die Aktivität des Katalysators hat. Dazu wurden Hydrosilylierungsexperimente mit Triethylsilan durchgeführt (*Tabelle 20*).

**Tabelle 20:** Übersicht über die Hydrosilylierungsversuche von vorgetrocknetem SBR mit Triethylsilan mit dem *Karstedt*-Katalysator in THF bei 66 °C (48 h)

$c_{\text{Kat}}$ mol%	Silanmenge Äq.	Hydrosilylierungsgrad	
		NMR %	Si-Gehalt %
0,1	1	12,3	14,7
	2	23,0	29,2
0,5	2	57,8	49,8

Bei Vergleich der Hydrosilylierungsgrade wird deutlich, dass die Aktivität des Katalysators um ca. 50% sinkt, wenn SBR vor der Hydrosilylierung getrocknet wird. Vermutlich ist dies auf den sogenannten *Sauerstoff-Effekt* zurückzuführen (*Kapitel 3.2.3*). Demnach können manche Hydrosilylierungsreaktionen nur unter Anwesenheit von Sauerstoff stattfinden. In diesem Fall wurde SBR vor der Reaktion getrocknet und unter Schutzgas aufbewahrt. Der unvorbehandelte SBR dagegen wurde an Luft gelagert. Vermutlich wurden durch ihn Sauerstoffmoleküle in das System eingetragen, die die Hydrosilylierungsreaktion begünstigen, während diese beim vorgetrockneten SBR durch den Trocknungsprozess und die Lagerung unter Schutzgas weitgehend entfernt wurden.

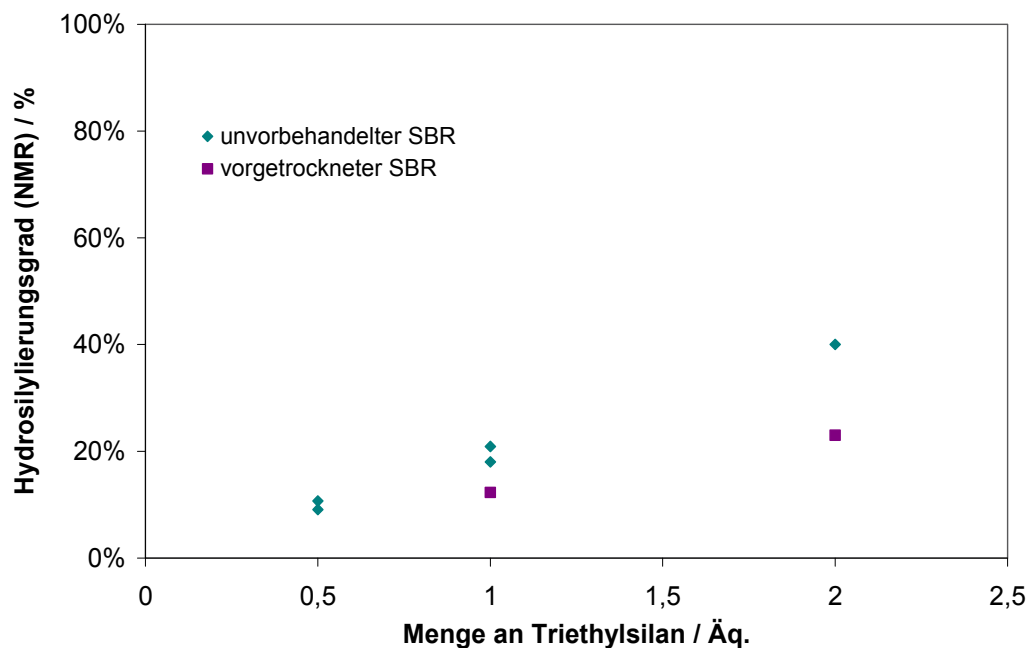


Abbildung 4-37: Abhängigkeit des mittels  $^1\text{H-NMR}$ -bestimmten Hydrosilylierungsgrades von der eingesetzten Triethylsilanmenge bei der Hydrosilylierung von SBR mit 0,1 mol% *Karstedt*-Katalysator

Im Vergleich zur Hydrosilylierung von unvorbehandeltem SBR nimmt der Hydrosilylierungsgrad von vorgetrocknetem SBR stark ab. Nur bei Verwendung von hohen Katalysatormengen kann der Hydrosilylierungsgrad stark gesteigert werden (*Tabelle 20* und *Abbildung 4-37*).

Beide Kautschuke zeigen dieselbe Regioselektivität. Bei beiden werden bevorzugt die internen Doppelbindungen hydrosilyliert (*Abbildung 4-38*).

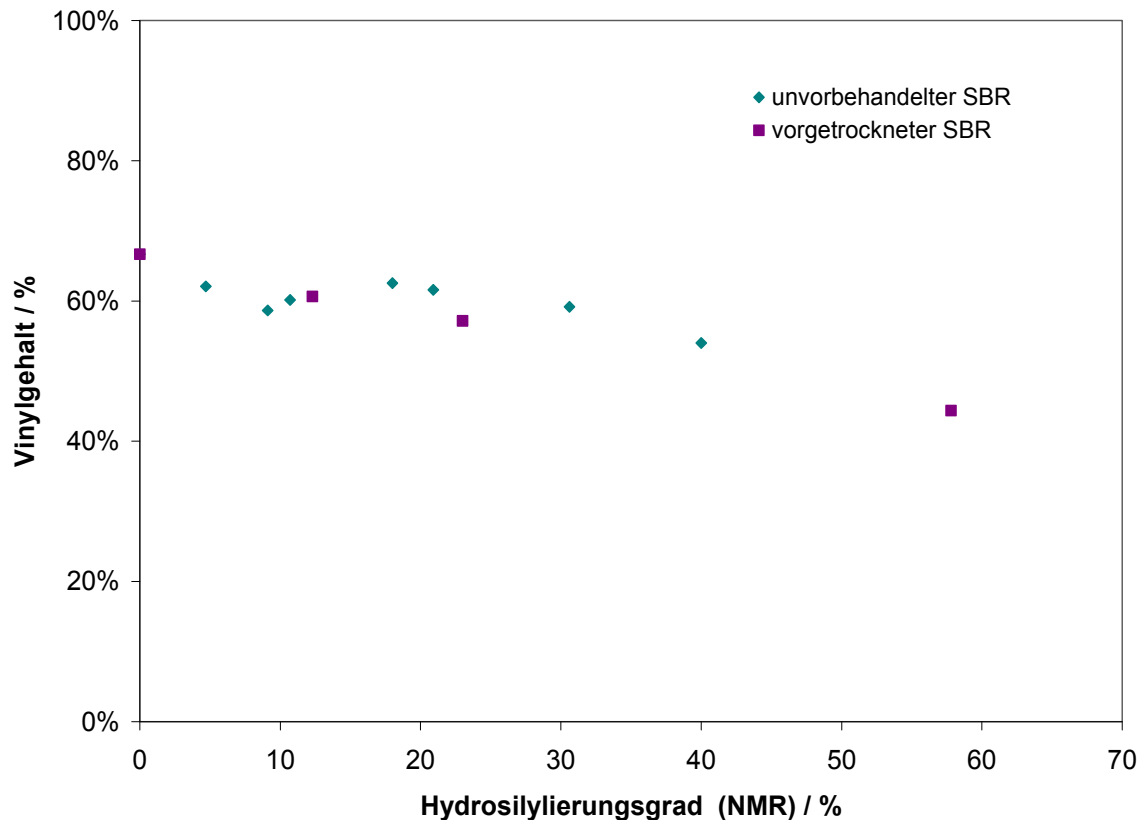


Abbildung 4-38: Abhängigkeit des Vinylgehalts von dem mittels  $^1\text{H-NMR}$ -bestimmten Hydrosilylierungsgrad bei der Hydrosilylierung von SBR mit Triethylsilan

#### 4.4.2.2 Hydrosilylierung von vorgetrocknetem SBR mit Alkoxysilanen

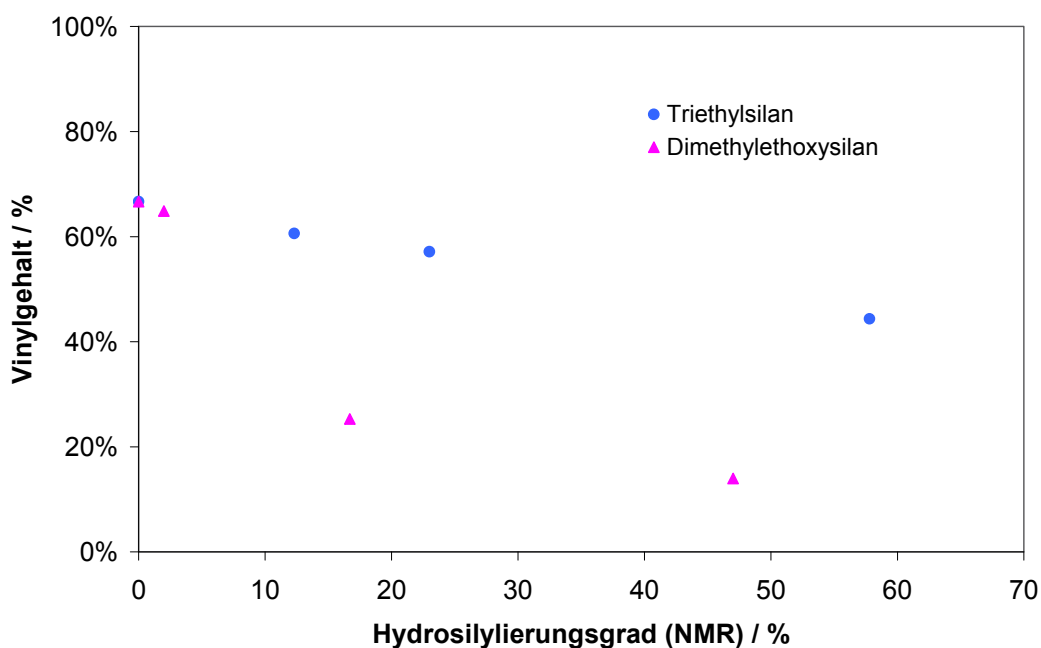
Einen Überblick über die Versuche zur Hydrosilylierung von SBR mit Alkoxysilanen gibt *Tabelle 21*. Bei der Hydrosilylierung von SBR mit  $\text{HSiMe}_2(\text{OEt})$  werden lösliche Produkte erhalten. Hier kann die Vernetzung durch den vorangehenden Trocknungsprozess verhindert werden. Werden hingegen Di- und Trialkoxysilane eingesetzt, so werden ausschließlich vernetzte Produkte erhalten. Vermutlich nimmt mit steigendem Substitutionsgrad durch Alkoxygruppen am Silicium die Hydrolysegeschwindigkeit zu, so dass die Vernetzung hier kaum verhindert werden kann.<sup>[160]</sup> Dies erklärt auch die schlechte Reproduzierbarkeit dieser Versuche: Durch das Abscheiden des vernetzten Produktes an der Glaswand wird der Kautschuk der Reaktionslösung entzogen und kann nur noch sehr eingeschränkt umgesetzt werden. Aufgrund der höheren Reaktivität der Alkoxysilane gegenüber den Alkylsilanen ist somit der Hydrosilylierungsgrad nicht mehr direkt abhängig von der eingesetzten Silanmenge, sondern von der vorhandenen Wassermenge, die für die Vernetzung verantwortlich ist und somit der Reaktion Polymer entzieht. Für die zum Teil gegenläufigen Tendenzen bzgl. dem



Hydrosilylierungsgrad – je nach Methode, mittels der er bestimmt worden ist – kann zum derzeitigen Zeitpunkt keine Erklärung gefunden werden.

**Tabelle 21: Übersicht über die Hydrosilylierungsversuche von vorgetrocknetem SBR mit Alkoxysilanen mit dem Karstedt-Katalysator in THF bei 66 °C (48 h)**

C <sub>Kat</sub> mol%	Silan	Silanmenge Äq.	Hydrosilylierungsgrad	
			NMR %	Si-Gehalt %
0,1	HSiMe <sub>2</sub> (OEt)	1	47,0	55,8
		1	2,0	4,2
		2	16,7	55,7
0,1	HSiMe(OEt) <sub>2</sub>	1	unlöslich	52,1
		2	unlöslich	98,2
0,1	HSi(OiPr) <sub>3</sub>	1	unlöslich	35,1
		1	9,1	51,2
		1	unlöslich	57,3



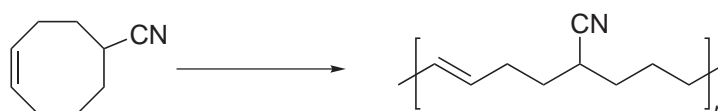
**Abbildung 4-39: Abhängigkeit des Vinylgehalts von dem mittels <sup>1</sup>H-NMR-bestimmten Hydrosilylierungsgrad bei der Hydrosilylierung von SBR**

Generell lässt sich feststellen, dass Alkoxysilane zu höheren Hydrosilylierungsgraden als Alkylsilane führen (*Tabelle 20* und *Tabelle 21*). Außerdem zeigt die Hydrosilylierung von SBR mit Triethylsilan eine andere Regioselektivität als bei Verwendung von Dimethylethoxysilan. Bei der Hydrosilylierung mit Triethylsilan werden bevorzugt interne Doppelbindungen umgesetzt (*Abbildung 4-39*). Wird anstelle von Triethylsilan Dimethylethoxysilan eingesetzt, so werden ausschließlich die vinyllischen Doppelbindungen hydrosilyliert. Dies ist analog zu den Beobachtungen von *Cole-Hamilton et*

*a/.* Bei der Hydrosilylierung von Polybutadien mit Chlorsilanen nahm die Tendenz zur Hydrosilylierung von internen Doppelbindungen mit steigender Anzahl der Chloratome am Silicium ab.<sup>[120]</sup>

## 4.5 Ringöffnungsmetathesepolymerisation von Cyclooctenen

Bei Metathesereaktionen wird eine niedrigere Reaktivität von NBR im Vergleich mit anderen Kautschuken wie Polybutadien festgestellt.<sup>[8]</sup> *M. Schneider* setzte beim Metatheseabbau von NBR Kautschuke mit unterschiedlichem Nitrilgehalt ein und stellte fest, dass die Aktivität mit steigendem Nitrilgehalt abnimmt.<sup>[161]</sup> Allerdings enthält der eingesetzte NBR zahlreiche Additive wie Emulgatoren, deren Menge zum Teil stark chargenabhängig ist. Des Weiteren ist bekannt, dass einige Additive einen großen Einfluss auf die Metatheseaktivität ausüben.<sup>[8,162]</sup> Dennoch liegt der Schluss nahe, dass die Nitrilgruppe einen störenden Effekt auf die Katalysatoraktivität hat. Eine quantitative Beurteilung des störenden Effekts der Nitrilgruppen ist bisher nicht erfolgt. Aus diesem Grund sollte die ROMP von Cyanocyclooct-4-en untersucht werden (*Abbildung 4-40*). Das resultierende Polymer hat eine mit NBR vergleichbare Struktur.



**Abbildung 4-40:** ROMP von Cyanocyclooct-4-en

Im ersten Schritt wurden orientierende Versuche durchgeführt, in denen verschiedene Katalysatoren bzgl. ihrer Aktivität bei der ROMP von Cyanocyclooct-4-en und der hierfür benötigten Katalysatorkonzentration untersucht wurden. *Grubbs et al.* zeigten, dass mit den *Grubbs*-Katalysatoren erster Generation keine Polymerisation von Cyanocyclooct-4-en erfolgt.<sup>[76]</sup> Daher sollte zunächst die Polymerisation unter Verwendung von *Grubbs*-Katalysatoren der zweiten und dritten Generation untersucht werden (*Abbildung 4-41*).

Unter optimierten Bedingungen sollte durch Vergleich des Umsatzes bei der ROMP unterschiedlich substituierter Cyclooctene der Einfluss der Nitrilgruppe auf die Metathese herausgearbeitet werden.

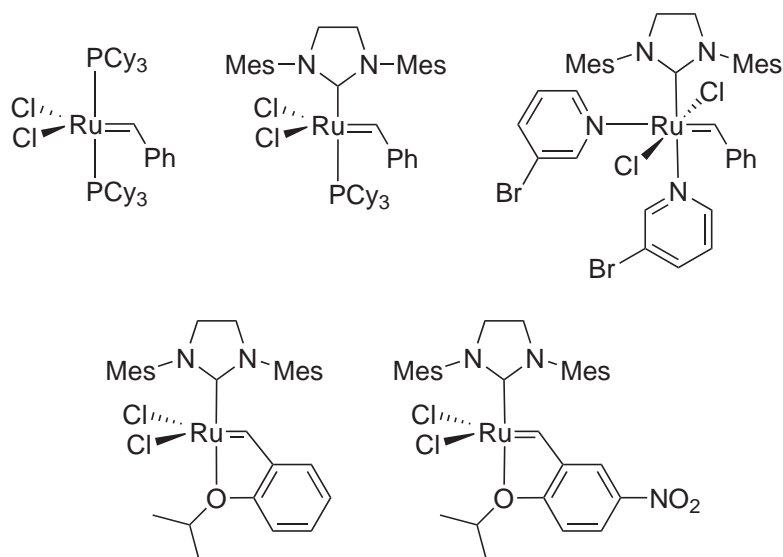


Abbildung 4-41: *Grubbs I*- (links oben), *Grubbs II*- (Mitte oben), *Grubbs III*- (rechts oben), *Hoveyda*- (links unten) und *Grela*-Katalysator (rechts unten)

## 4.5.1 ROMP von Cyanocyclooct-4-en

### 4.5.1.1 Orientierende Versuche zur ROMP von Cyanocyclooct-4-en

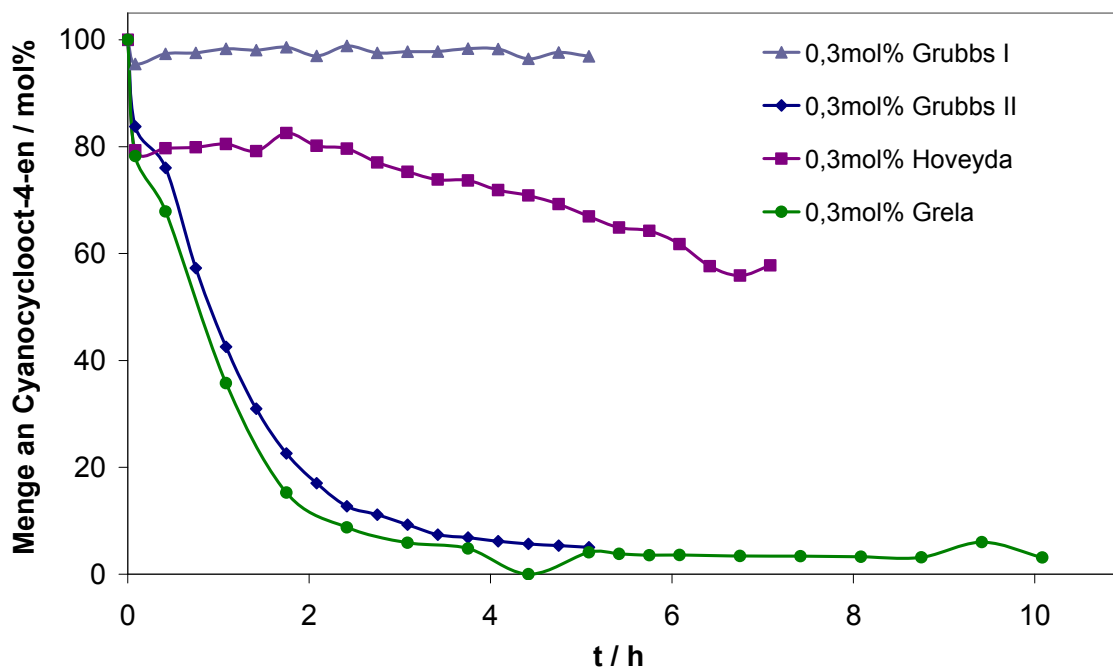
Zu Beginn wurde die ROMP von Cyanocyclooct-4-en in einem GC-Glas<sup>48</sup> durchgeführt. Das GC-Glas wurde konstant auf 30 °C geheizt und permanent geschüttelt. Nach definierten Zeiten wurde eine geringe Probenmenge entnommen und mittels GC untersucht. Mittels dieser GC-Messungen konnte der Restmonomergehalt in der Polymerisationslösung und damit auch der Umsatz bestimmt werden. Auf diese Weise konnte ein einfaches Screening von Katalysatoren und Katalysatormengen stattfinden, um geeignete Reaktionsbedingungen für die ROMP von Cyanocyclooct-4-en zu finden.

Tabelle 22: Variation der Katalysators bei der ROMP von Cyanocyclooct-4-en im GC-Glas (0,05 mol/L Monomer in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; 30 °C)

Katalysator	c <sub>Kat</sub> mol%
<i>Grubbs II</i> -Katalysator	0,3
<i>Grubbs III</i> -Katalysator	
<i>Grubbs-Hoveyda</i> -Katalysator	
<i>Grela</i> -Katalysator	

<sup>48</sup> Gaschromatographie

Als Katalysatoren für die ROMP von Cyanocyclooct-4-en kamen der *Grubbs I*-, der *Grubbs II*-, der *Grubbs-Hoveyda*- und der *Grela*-Katalysator zum Einsatz (Tabelle 22). Der Restmonomergehalt in Abhängigkeit von der Reaktionszeit ist in *Abbildung 4-42* dargestellt.



**Abbildung 4-42:** Entwicklung des Gehalts an Cyanocyclooct-4-en in Abhängigkeit von der Reaktionszeit und des eingesetzten Katalysators (0,05 mol/L Monomer in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; 30 °C)

Der *Grela*-Katalysator zeigte eine ähnliche Aktivität wie der *Grubbs II*-Katalysator. Das Monomer wurde hier innerhalb von 3 h nahezu vollständig umgesetzt. Bei Verwendung des *Grubbs I*-Katalysators wurde erwartungsgemäß kein Monomer umgesetzt. Der *Grubbs I*-Katalysator zeigt eine hohe Empfindlichkeit gegenüber Nitrilgruppen und ist daher auch nicht für den Metatheseabbau von Nitrilkautschuk geeignet.<sup>[8]</sup> Mit dem *Grubbs-Hoveyda*-Katalysator wurde nach 7 h nur ein Umsatz von ca. 55% erreicht. Hierfür konnte keine Erklärung gefunden werden, da der *Grubbs-Hoveyda*-Katalysator in der Regel aktiver als der *Grubbs II*-Katalysator ist.

Des Weiteren sollte der Einfluss der *Grubbs II*-Katalysatorkonzentration auf die Geschwindigkeit der ROMP von Cyanocyclooct-4-en untersucht werden (*Abbildung 4-43*).

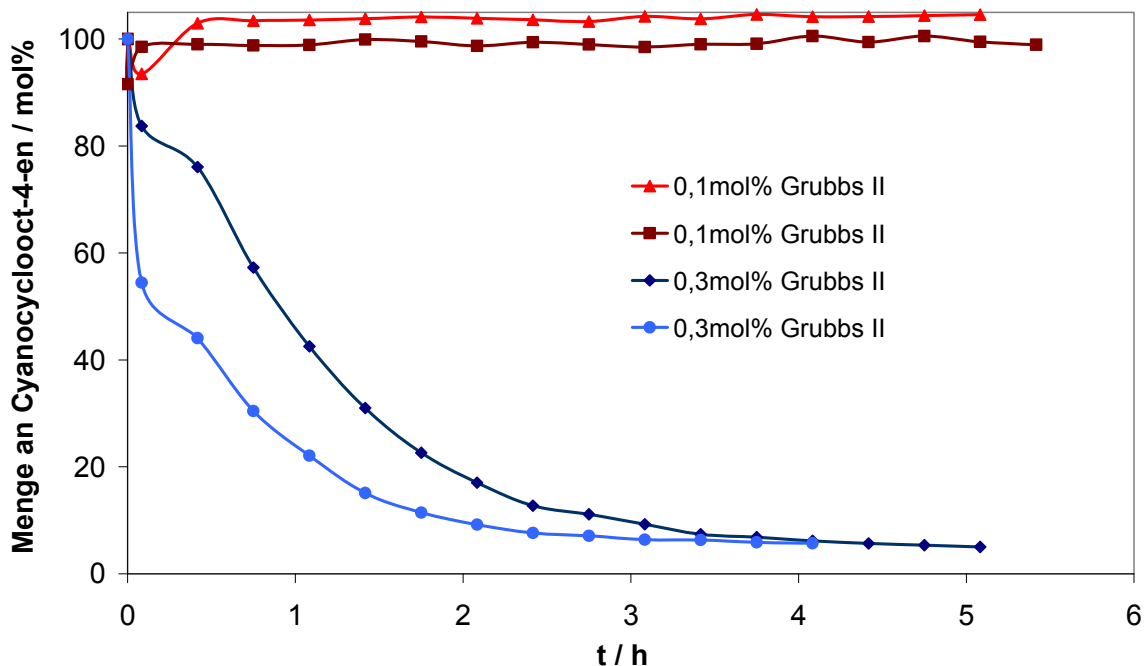


Abbildung 4-43: Entwicklung des Gehalts an Cyanocyclooct-4-en in Abhängigkeit von der Reaktionszeit und der eingesetzten Menge an *Grubbs II*-Katalysator (0,05 mol/L Monomer in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; 30 °C)

Wurde die Katalysatorkonzentration auf 0,1 mol% reduziert, wurde kein Monomer umgesetzt. In *Abbildung 4-43* wird außerdem deutlich, dass die Ergebnisse gut reproduzierbar sind. Die überhöhten Werte und Schwankungen sind vermutlich weitgehend auf GC-Messfehler zurückzuführen.

#### 4.5.1.2 Detaillierte Untersuchungen zur ROMP von Cyanocyclooct-4-en

Die Durchführung der Polymerisation im Kolben ermöglichte die Synthese größerer Polymermengen, so dass neben den GC-Messungen auch GPC-Messungen durchgeführt wurden. Mittels der Molmassenverteilungen lässt sich ermitteln, ob es sich dabei um eine lebende Polymerisation, d.h. eine sehr schnelle Initiation bei gleichzeitig langsamer Wachstumsgeschwindigkeit, handelt. Außerdem kann bei einer Durchführung der Polymerisation im Kolben unter Schutzgas gearbeitet werden.

##### 4.5.1.2.1 Variation der *Grubbs II*-Katalysatorkonzentration bei der ROMP von Cyanocyclooct-4-en

Die Versuche zur Untersuchung der Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von Cyanocyclooct-4-en von der Menge an *Grubbs II*-Katalysator sind in *Tabelle 23* aufgeführt.

Tabelle 23: Variation der *Grubbs II*-Katalysatorkonzentration bei der ROMP von Cyanocyclooct-4-en unter optimierten Bedingungen (0,40 mol/L Monomer in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; 30 °C)

Katalysator	$c_{\text{Kat}}$ mol%
<i>Grubbs II</i> -Katalysator	0,05
	0,1
	0,2
	0,3

#### 4.5.1.2.1.1 GC-Kinetik der ROMP von Cyanocyclooct-4-en mit dem *Grubbs II*-Katalysator

Auch hier wurden GC-Messungen durchgeführt, um die Abnahme des Cyanocyclooct-4-engehalts zu bestimmen (Abbildung 4-44).

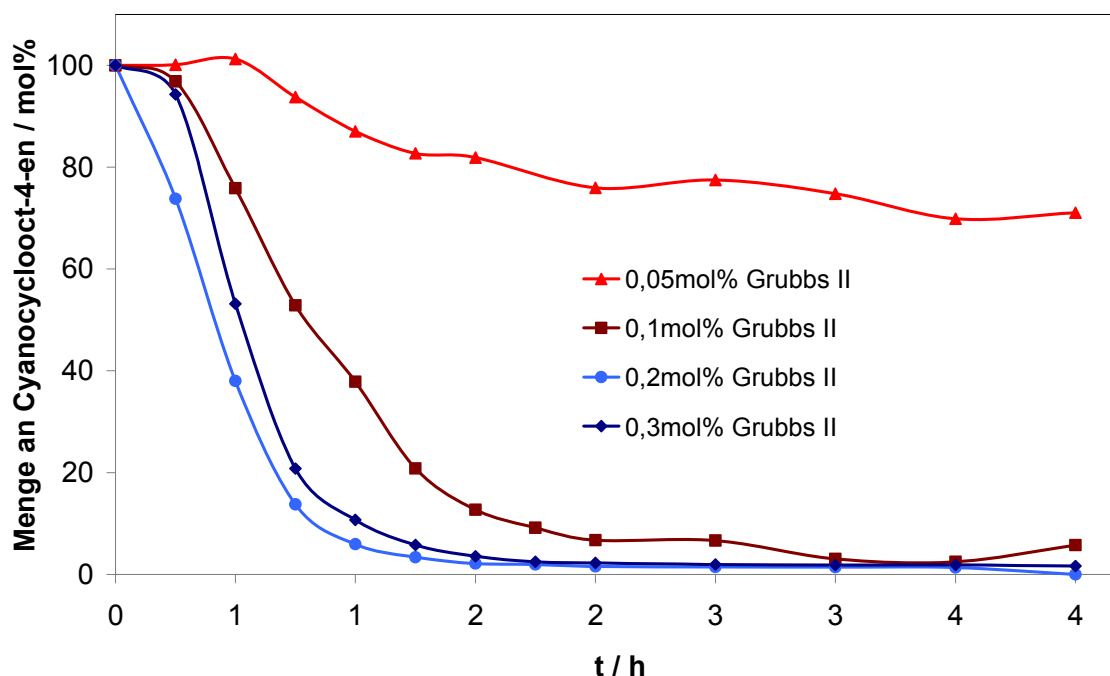


Abbildung 4-44: Entwicklung des Gehalts an Cyanocyclooct-4-en in Abhängigkeit von der Reaktionszeit und der eingesetzten Menge an *Grubbs II*-Katalysator (0,40 mol/L Cyanocyclooct-4-en in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; 30 °C)

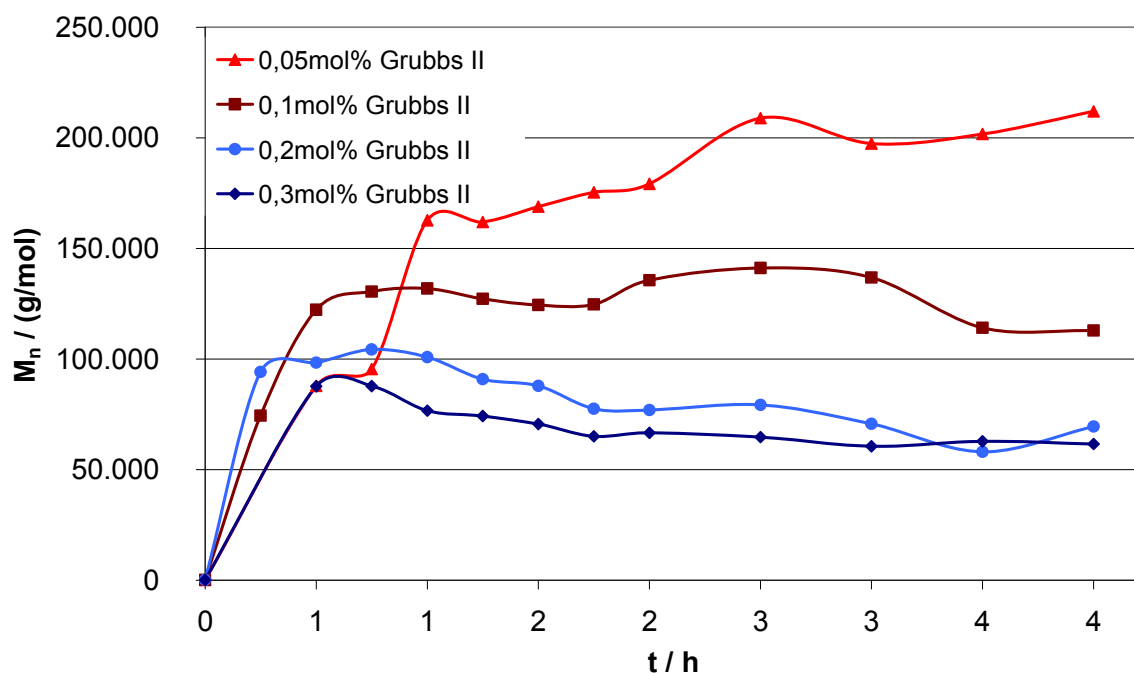
Die Geschwindigkeit der ROMP von Cyanocyclooct-4-en war zwischen 0,1 und 0,3 mol% nahezu unabhängig von der Katalysatorkonzentration. Bei einer weiteren Reduzierung der eingesetzten Katalysatormenge auf 0,05 mol% trat ein drastischer Abfall des Umsatzes auf. Es konnte also keine lineare Abhängigkeit des Umsatzes von der Katalysatorkonzentration gefunden werden. Hierfür konnte keine Erklärung gefunden werden.

Außerdem wird deutlich, dass die ROMP stark abhängig von der Monomerkonzentration ist. Bei der Polymerisation im Kolben (0,40 mol/L Cyanocyclooct-4-en) konnte

bereits mit 0,1 mol% *Grubbs II-Katalysator* nahezu vollständiger Umsatz innerhalb von 4 h erreicht werden. Im Gegensatz dazu wurde bei der ROMP in der GC, bei der die Monomerkonzentration 0,05 mol/L betrug, mit 0,1 mol% *Grubbs II-Katalysator* kein Monomer umgesetzt. Diese Beobachtung entspricht den Erwartungen, da es aufgrund der geringen Monomerkonzentration von 0,05 mol/L zu Diffusionslimitierungen kommen kann.

#### 4.5.1.2.1.2 GPC-Kinetik der ROMP von Cyanocyclooct-4-en mit dem *Grubbs II-Katalysator*

Mit Hilfe der GPC-Messungen sollte geklärt werden, ob die ROMP von Cyanocyclooct-4-en lebend abläuft. Zur Bestimmung der Molmassen wurde der Reaktionslösung eine geringe Probenmenge entnommen, mit Ethylvinylether abgestoppt und nach Lösen in DMAc mittels GPC untersucht. Die Ergebnisse für die ROMP von Cyanocyclooct-4-en mit verschiedenen Konzentrationen an *Grubbs II-Katalysator* sind in *Abbildung 4-45* dargestellt.



**Abbildung 4-45:** Entwicklung des mittleren Zahlenmittels von Poly(cyanocyclooct-4-en) in Abhängigkeit von der Reaktionszeit und der eingesetzten Menge an *Grubbs II-Katalysator* (0,40 mol/L Monomer in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; 30 °C)

Bei der ROMP von Cyanocyclooct-4-en mit 0,05 mol% *Grubbs II-Katalysator* nahm die Molmasse stetig zu und erreichte nach 4 h einen Wert von ca. 210.000 g/mol. Bei der Verwendung von 0,1 mol% *Grubbs II-Katalysator* stieg die Molmasse sehr schnell an, blieb über einen großen Zeitraum konstant und nahm dann etwas ab. Die Molmassenabnahme kann durch den Metatheseabbau des Poly(cyanocyclooct-4-



en)s als Nebenreaktion erklärt werden. Wurde die eingesetzte Katalysatormenge auf 0,2 bzw. 0,3 mol% *Grubbs II-Katalysator* erhöht, so stieg die Molmasse zu Beginn stark an, um sofort wieder langsam durch Metatheseabbau reduziert zu werden. Aus diesen Beobachtungen kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass zu Beginn der Reaktion aufgrund der Ringspannung von Cyanocyclooct-4-en und seinem geringeren sterischen Anspruch ausschließlich die ROMP von Cyanocyclooct-4-en stattfand. Nachdem das Monomer vollständig verbraucht worden war, konnte aufgrund der vorhandenen aktiven Katalysatormoleküle Metatheseabbau als Nebenreaktion stattfinden.

Unter der Annahme, dass alle Katalysatormoleküle aktiv sind, berechnet sich der Polymerisationsgrad aus dem Verhältnis von Monomer zu Katalysator (*Tabelle 24*). Multipliziert mit der Molmasse des Monomers erhält man daraus das mittlere Zahlenmittel.

**Tabelle 24: Abhängigkeit des theoretischen und experimentellen mittleren Zahlenmittels von Poly(cyanocyclooct-4-en) von der Katalysatorkonzentration**

$c_{\text{Kat}}$ mol%	theoret. mittleres Zahlenmittel g/mol	exp. mittleres Zahlenmittel g/mol
0,05	81.000 <sup>49</sup>	212.000
0,1	135.000	112.900
0,2	67.500	69.500
0,3	45.000	61.600

Hieraus wird deutlich, dass die ROMP von Cyanocyclooct-4-en nicht lebend verlief. Die Molmasse lag meist höher als die theoretisch berechnete Molmasse. Dies wurde auf die niedrige Initiierungsgeschwindigkeit des *Grubbs II-Katalysator* zurückgeführt (*Kapitel 3.1.1*) und wirkte sich in einem erhöhten PDI<sup>50</sup> aus (*Abbildung 4-46*).

<sup>49</sup> Bei vollständigem Umsatz des Monomers beträgt das theoretische mittlere Zahlenmittel 270.000 g/mol. Da bei einer Katalysatorkonzentration von 0,05 mol% innerhalb der Reaktionszeit von 4 h nur ca. 30 mol% des Monomers polymerisiert wurden, wurde das theoretische mittlere Zahlenmittel mit dem Umsatz multipliziert.

<sup>50</sup> Polydispersitätsindex

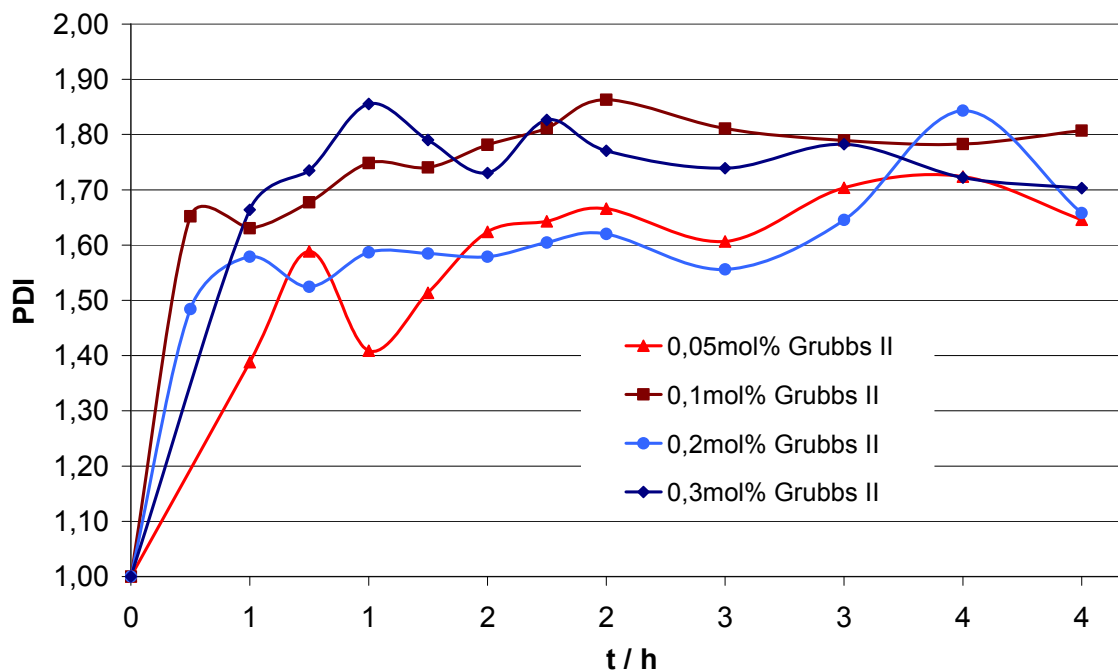


Abbildung 4-46: Entwicklung des PDI von Poly(cyanocyclooct-4-en) in Abhängigkeit von der Reaktionszeit und der eingesetzten Menge an *Grubbs II*-Katalysator (0,40 mol/L Monomer in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; 30 °C)

#### 4.5.1.2.2 Variation des Katalysators bei der ROMP von Cyanocyclooct-4-en

Durch Einsatz schnell initiiender Katalysatoren sollte geprüft werden, ob eine lebende Polymerisation von Cyanocyclooct-4-en erreicht werden kann. Als Katalysatoren kamen der *Grubbs I*-, der *Grubbs III*- und der *Grela*-Katalysator zum Einsatz (Tabelle 25).

Tabelle 25: Variation des Katalysators bei der ROMP von Cyanocyclooct-4-en im Kolben (0,40 mol/L Monomer in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; 30 °C)

Katalysator	c <sub>Kat</sub> mol%
<i>Grubbs I</i> -Katalysator	0,3
<i>Grubbs II</i> -Katalysator	0,05 0,3
<i>Grubbs III</i> -Katalysator	0,05 0,3
<i>Grela</i> -Katalysator	0,3

##### 4.5.1.2.2.1 GC-Kinetik der ROMP von Cyanocyclooct-4-en

Die Abnahme des Cyanocyclooct-4-engehalts ist in *Abbildung 4-47* dargestellt. Der *Grubbs I*-Katalysator zeigt auch bei der Polymerisation unter optimierten Bedingungen keine Aktivität. Die Inaktivität des *Grubbs I*-Katalysators ist somit nicht auf eine

Diffusionslimitierung, sondern wie auch zuvor vermutet auf die Instabilität gegenüber Nitrilgruppen zurückzuführen. Zwischen dem *Grubbs III*- und dem *Grela*-Katalysator war kein Unterschied zu erkennen. Beide weisen bei der Polymerisation von Cyanocyclooct-4-en eine höhere Aktivität auf als der *Grubbs II*-Katalysator.

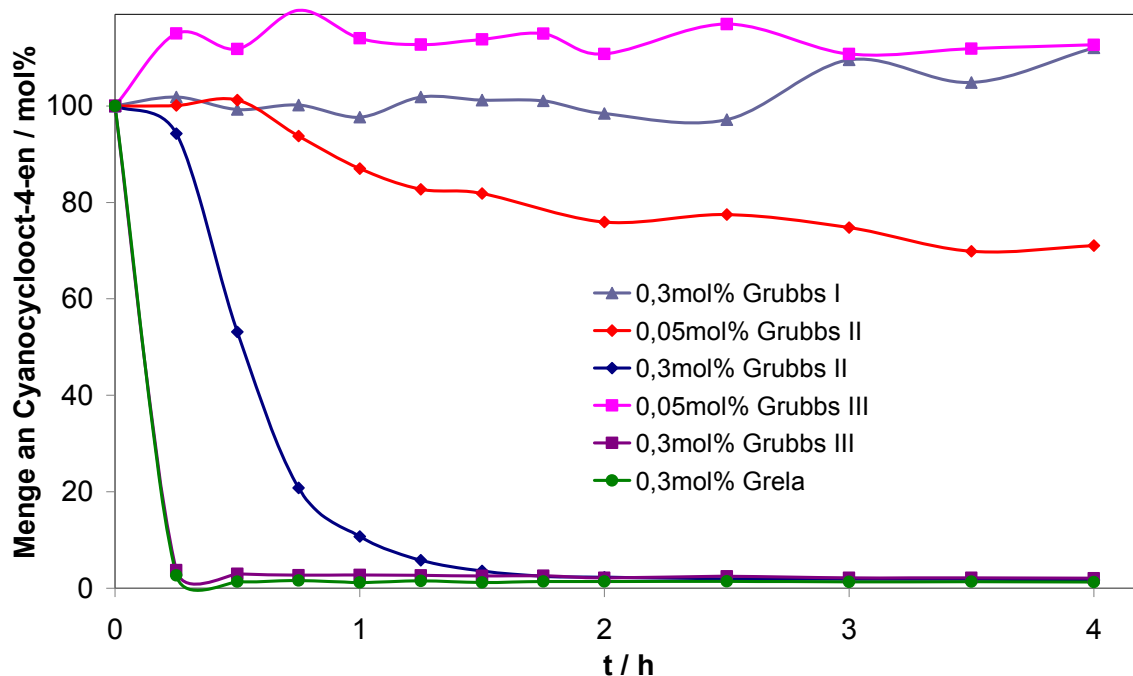


Abbildung 4-47: Entwicklung des Gehalts an Cyanocyclooct-4-en in Abhängigkeit von der Reaktionszeit und des eingesetzten Katalysators (0,40 mol/L Monomer in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; 30 °C)

Aufgrund der hohen Aktivität des *Grubbs III*-Katalysators wurde eine Polymerisation mit einer geringen *Grubbs III*-Menge durchgeführt. Allerdings zeigte er bei dieser geringen Konzentration keine Aktivität. Dies ist erstaunlich, da der weniger aktive *Grubbs II*-Katalysator bei dieser Konzentration nach 4 h zumindest zu einem Umsatz von ca. 30% führte.

#### 4.5.1.2.2.2 GPC-Kinetik der ROMP von Cyanocyclooct-4-en

Mit Hilfe der GPC-Messungen sollte geklärt werden, ob bei Verwendung schnell initiiender Katalysatoren die ROMP von Cyanocyclooct-4-en lebend abläuft. Die GPC-Ergebnisse für die ROMP von Cyanocyclooct-4-en mit verschiedenen Katalysatoren sind in *Abbildung 4-48* dargestellt.

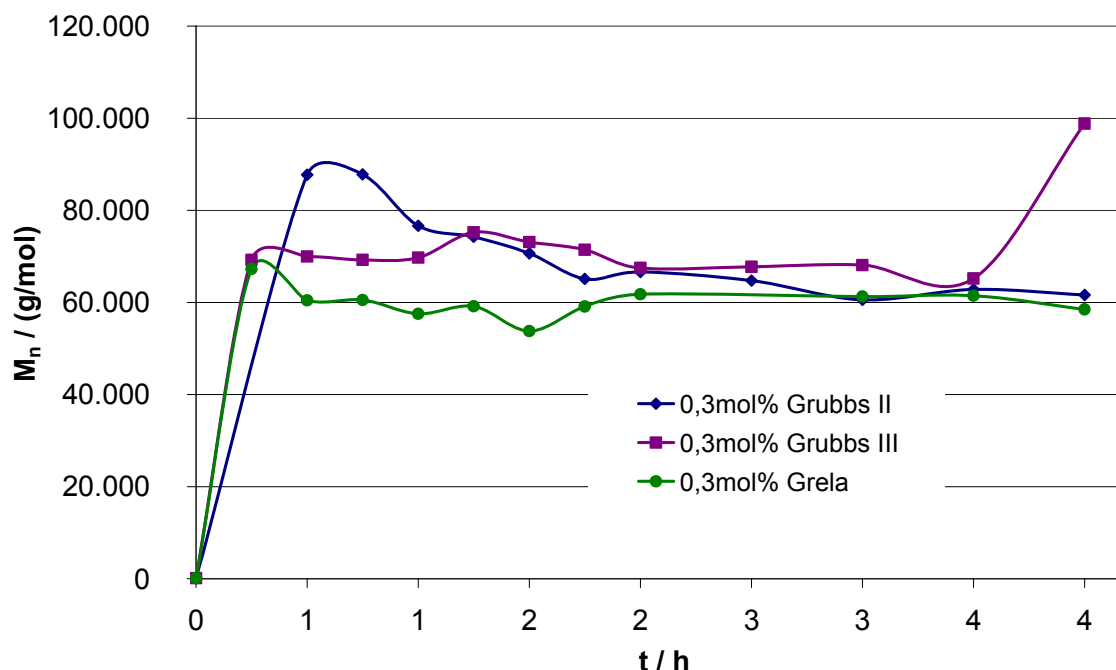


Abbildung 4-48: Entwicklung des mittleren Zahlenmittels von Poly(cyanocyclooct-4-en) in Abhängigkeit von der Reaktionszeit und des eingesetzten Katalysators (0,40 mol/L Monomer in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; 30 °C)

Alle drei Katalysatoren zeigten eine hohe Polymerisationsgeschwindigkeit.<sup>51</sup> Bei der ROMP mit dem *Grubbs III*- und dem *Grela*-Katalysator wurden anfangs niedrigere Molmassen erhalten als bei Verwendung des *Grubbs II*-Katalysators. Hier wird deutlich, dass der *Grubbs III*- und der *Grela*-Katalysator schneller initiierten als der *Grubbs II*-Katalysator. Durch die höhere Initiierungsgeschwindigkeit waren zu Beginn der Polymerisation mehr aktive Katalysatormoleküle vorhanden. Dadurch wurden mehr Ketten gestartet, deren Kettenlänge mit steigender Konzentration an aktiven Katalysatormolekülen sinkt. Bereits nach kurzer Zeit trat beim *Grubbs II*-Katalysator Metatheseabbau auf. Die Molmasse sank von ca. 90.000 g/mol auf ca. 60.000 g/mol. Die ROMP mit dem *Grubbs III*- und dem *Grela*-Katalysator zeigte dagegen nach der schnellen Initiierungsphase nahezu keine Änderung in der Molmasse.<sup>52</sup> Dies ist darauf zurückzuführen, dass das Monomer bereits nach ca. 1 h vollständig ver-

<sup>51</sup> Die GPC-Probe der ROMP mit 0,3 mol% *Grubbs II*-Konzentration zeigte nach 15 min kein Signal. Daher wirkt es bei der Auftragung so, als steige die Molmasse bei der ROMP von Cyanocyclooct-4-en mit dem *Grubbs II*-Katalysator langsamer an als bei Verwendung des *Grela*- und des *Grubbs III*-Katalysators. Dies ist zwar wahrscheinlich, allerdings kann hier keine definitive Aussage gemacht werden.

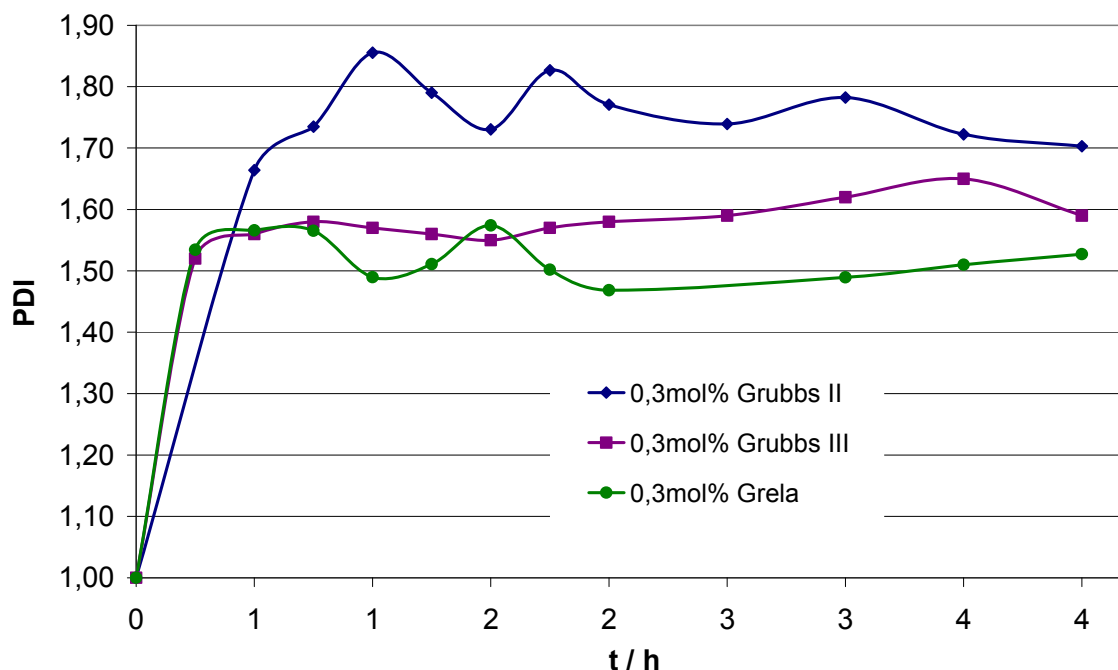
<sup>52</sup> Der stark abweichende Wert nach 4 h bei der Verwendung des *Grubbs III*-Katalysators ist auf Probleme bei der Peakintegration zurückzuführen.

braucht worden war. Außerdem schienen Nebenreaktionen wie Metatheseabbau beim *Grubbs III*- und *Grela*-Katalysator nicht aufzutreten. Vermutlich tritt bei dem *Grubbs III*- und dem *Grela*-Katalysator aufgrund der schnelleren Initiierung die Zersetzung früher ein.

Insgesamt lag bei allen drei Katalysatoren die Endmolmasse über dem theoretisch ermittelten Wert (Tabelle 26). Dies spiegelte sich auch in den PDI-Werten wieder (Abbildung 4-49). Vermutlich war die Initiierungsgeschwindigkeit im Vergleich zur Wachstumsgeschwindigkeit noch zu niedrig. Ein weiterer Grund könnte die Deaktivierung von Katalysatormolekülen durch das Monomer sein.

**Tabelle 26:** Abhängigkeit des theoretischen und experimentellen mittleren Zahlenmittels von Poly(cyanocyclooct-4-en) vom eingesetzten Katalysator (Die Endmolmasse bei der ROMP mit 0,3 mol% *Grubbs III*-Katalysator weicht stark von der Tendenz ab und wurde daher in runde Klammern gesetzt. Sie wurde durch die Molmasse nach 3,5 h ersetzt.)

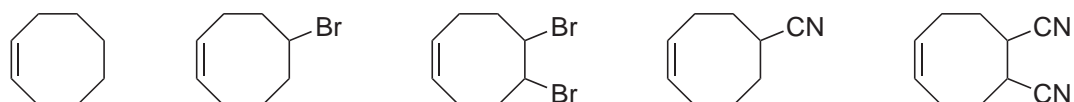
$C_{Kat}$ mol%	Katalysator	theoret. mittleres Zahlenmittel g/mol	exp. mittleres Zahlenmittel g/mol
0,3	<i>Grubbs II</i> -Katalysator	45.000	61.600
	<i>Grubbs III</i> -Katalysator		65.200 / (98.800)
	<i>Grela</i> -Katalysator		58.500



**Abbildung 4-49:** Entwicklung des PDI von Poly(cyanocyclooct-4-en) in Abhängigkeit von der Reaktionszeit und dem eingesetzten Katalysator (0,40 mol/L Monomer in  $CH_2Cl_2$ ; 30 °C)

### 4.5.2 ROMP verschiedener Cyclooctene

Im vorangegangenen Kapitel wurde gezeigt, dass die ROMP von Cyanocyclooct-4-en mit *Grubbs*-Katalysatoren der zweiten und dritten Generation in relativ kurzer Zeit erfolgen kann. Nun soll die Kinetik der ROMP von Cyanocyclooct-4-en mit der diverser anderer Cyclooctene verglichen werden. Dadurch soll gezeigt werden, dass die Nitrilgruppe die Metatheseaktivität des *Grubbs II*-Katalysators herabsetzt. Die eingesetzten Monomere sind in *Abbildung 4-50* dargestellt.



**Abbildung 4-50: verschieden substituierte ROMP-Monomere**

Anhand der ROMP von Cycloocten, 5-Bromcycloocten und 5,6-Dibromcycloocten sollte überprüft werden, ob die Substitution des Cyclooctens in 5- und 6-Position einen Einfluss auf die Aktivität des Katalysators hat. Durch Vergleich mit der ROMP von Cyanocyclooct-4-en und 1,2-Dicyanocyclooct-5-en sollte geklärt werden, ob im Falle einer Aktivitätssenkung diese durch die Substitution an sich oder durch die Art des Substituenten ausgelöst wird. Dafür eignen sich die bromsubstituierten Cyclooctene, da Cyanid ein Pseudohalogenid ist und daher ähnliche Eigenschaften wie Bromid aufweist.

#### 4.5.2.1 GC-Kinetik der ROMP verschiedener Cyclooctene mit dem *Grubbs II*-Katalysator

Die Abnahme des Monomergehalts ist in *Abbildung 4-52* dargestellt. Cycloocten polymerisierte sehr schnell. Die Polymerisation war bereits nach 5 min abgeschlossen. Ähnlich schnell polymerisierten 5-Bromcycloocten und 5,6-Dibromcycloocten. Da bei der ROMP dieser beiden Monomere keine Probe nach 5 min entnommen worden war, konnte hier nicht geklärt werden, ob sie ebenso schnell polymerisierten wie Cycloocten. Allerdings war der Unterschied, falls er besteht, sehr gering. Die Substitution in 5- und 6-Position durch Brom hatte somit keinen Einfluss auf die Metatheseaktivität des *Grubbs II*-Katalysators.

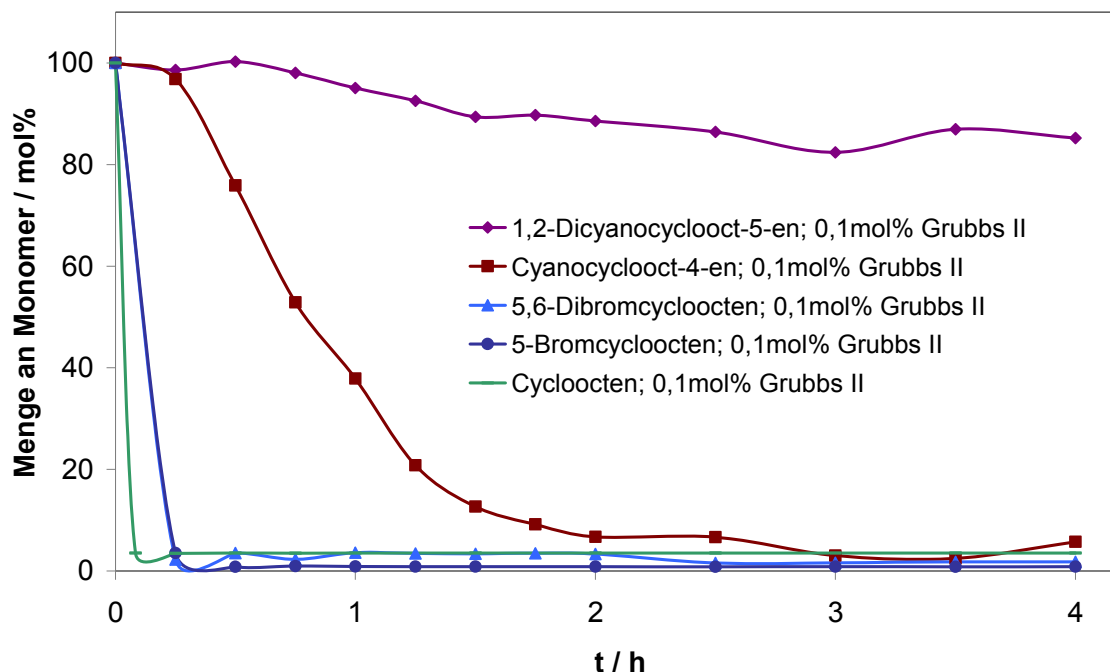


Abbildung 4-51: Entwicklung des Restmonomergehalts in Abhängigkeit von der Reaktionszeit und vom eingesetzten Monomer (0,40 mol/L Monomer in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; 30 °C)

Die ROMP von Cyanocyclooct-4-en verlief dagegen deutlich langsamer. Hier war das Monomer erst nach ca. 2 h vollständig aufgebraucht. Die Cyanidgruppe war somit eindeutig für die Aktivitätssenkung des *Grubbs II-Katalysator* verantwortlich. Dieser Effekt wurde nochmals verstärkt, wenn das Monomer zwei Cyanidgruppen trug. Bei der ROMP von 1,2-Dicyanocyclooct-5-en wurden innerhalb von 4 h nur ca. 15 mol% an Monomer verbraucht. Die Aktivitätssenkung des *Grubbs II-Katalysator* könnte z.B. durch eine Komplexierung des Ruthenium-Zentrums durch die Cyanidgruppen hervorgerufen worden sein.

#### 4.5.2.2 GPC-Kinetik der ROMP verschiedener Cyclooctene mit dem *Grubbs II-Katalysator*

Aufgrund der unterschiedlichen Monomermolmassen wurden hier nicht die Endmolmassen, sondern die Polymerisationsgrade der Polymere untereinander verglichen (Abbildung 4-52).

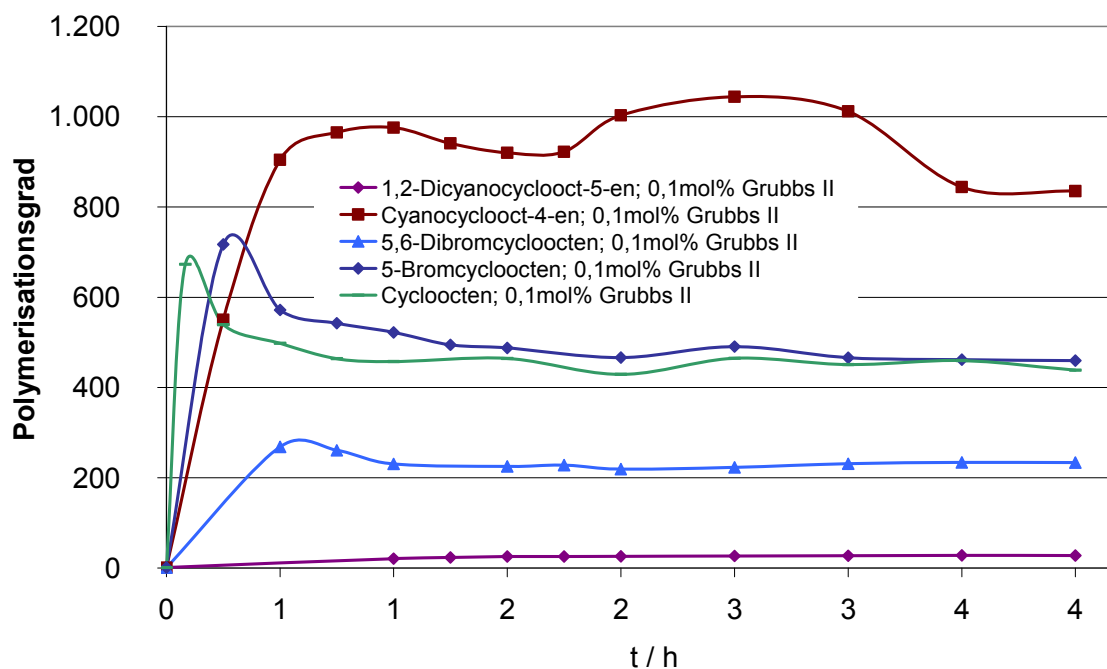


Abbildung 4-52: Entwicklung des Polymerisationsgrades in Abhängigkeit von der Reaktionszeit und vom eingesetzten Monomer (0,40 mol/L Monomer in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; 30 °C)

Die Polymerisationsgrade von Polycycloocten und Poly(5-bromcycloocten) verliefen sehr ähnlich. Nach einem sehr schnellen Anstieg erfolgte sofort eine starke Abnahme aufgrund des Metatheseabbaus. Dieser konnte insbesondere hier so früh in diesem Maß erfolgen, da das Monomer bereits nach 15 min verbraucht war und somit der vorliegende Katalysator für den Metatheseabbau zur Verfügung stand. Möglicherweise wurde der theoretische Polymerisationsgrad von 1.000 erreicht, konnte hier aber aufgrund der geringen Probenanzahl zu Beginn der Polymerisation nicht erfasst werden.

Der Polymerisationsgrad von Poly(5,6-dibromcycloocten) lag deutlich unter dem von Polycycloocten und Poly(5-bromcycloocten). Dies ist erstaunlich, da für die drei Monomere eine nahezu identische Kinetik gefunden wurde. Möglicherweise fand hier mehr Kettenübertragung statt als bei der ROMP der anderen Monomere.

Bei der ROMP von Cyanocyclooct-4-en war nach einem schnellen Anstieg des Polymerisationsgrades eine langsame, aber kontinuierliche Zunahme zu beobachten, bis das gesamte Monomer verbraucht war. Hier wurde auch der theoretisch ermittelte Polymerisationsgrad annähernd erreicht. Ab dem Zeitpunkt, an dem das gesamte Monomer verbraucht worden war, fand Metatheseabbau statt und der Polymerisationsgrad sank.



Bei der ROMP von 1,2-Dicyanocyclooct-5-en wurden nur Oligomere gefunden. Dies entspricht den Erwartungen, da innerhalb von 4 h nur ca. 15 mol% des Monomers verbraucht worden sind.

Abgesehen von der ROMP von Cyanocyclooct-4-en wurden die theoretisch bestimmten Polymerisationsgrade nicht erreicht (*Tabelle 27*). Dies kann dadurch erklärt werden, dass bei der Verwendung des *Grubbs II*-Katalysators Nebenreaktionen wie Metatheseabbau zu sehr dominieren.

**Tabelle 27: Abhängigkeit des theoretischen und experimentellen Polymerisationsgrades von Polycyclooctenen vom eingesetzten Monomer**

$C_{\text{Kat}}$ mol%	Monomer	theoret. Polymerisationsgrad	exp. Polymerisationsgrad
0,1	1,2-Dicyanocyclooct-5-en	150 <sup>53</sup>	28
0,1	Cyanocyclooct-4-en	1.000	835
	5,6-Dibromcycloocten		234
	5-Bromcycloocten		460
	Cycloocten		439

Aufgrund dieser Nebenreaktionen und der niedrigen Initiierungsgeschwindigkeit des *Grubbs II*-Katalysator verlief die ROMP nicht lebend (*Abbildung 4-53*). Dies macht sich insbesondere bei der ROMP von 1,2-Dicyanocyclooct-5-en bemerkbar.

Allerdings erfolgte die Messung der GPC-Proben der ROMP von Cycloocten, 5-Bromcycloocten und 5,6-Dibromcycloocten in Chloroform, während die GPC-Proben der ROMP von Cyanocyclooct-4-en und 1,2-Dicyanocyclooct-5-en in DMAc gelöst wurden. Die GPC-Ergebnisse sind somit nicht vollständig miteinander vergleichbar.

<sup>53</sup> Bei vollständigem Umsatz des Monomers ist der theoretische Polymerisationsgrad 1.000. Da bei der ROMP von 1,2-Dicyanocyclooct-5-en innerhalb der Reaktionszeit von 4 h nur ca. 15 mol% des Monomers polymerisiert wurden, wurde der theoretische Polymerisationsgrad mit dem Umsatz multipliziert.

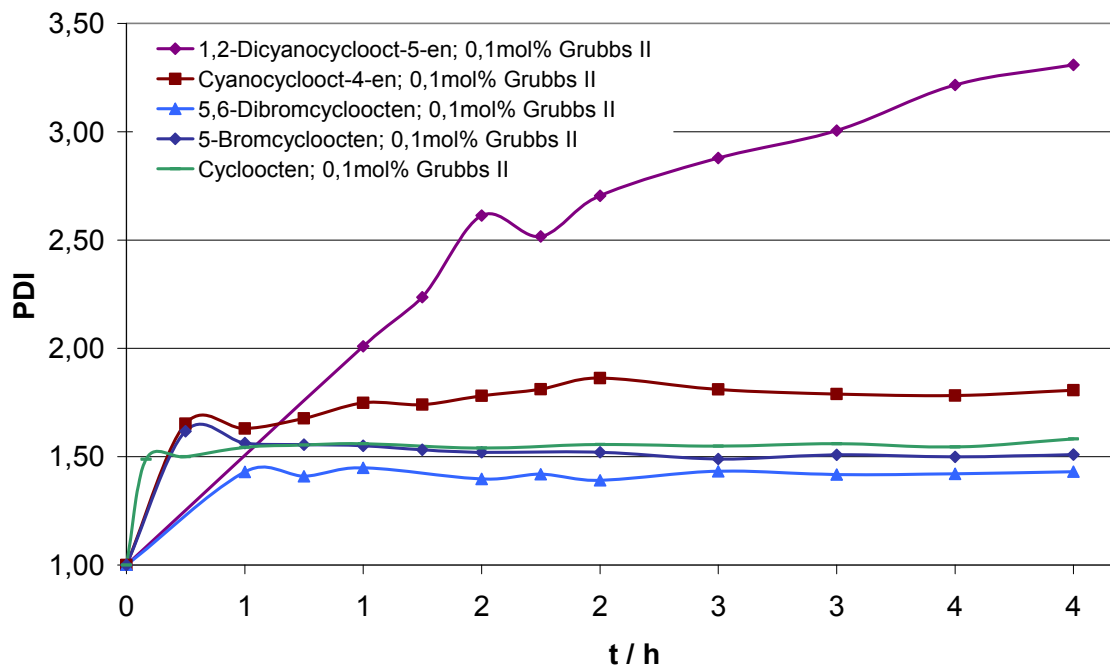


Abbildung 4-53: Entwicklung des PDI in Abhängigkeit von der Reaktionszeit und vom eingesetzten Monomer (0,40 mol/L Monomer in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; 30 °C)

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Da die Synthese neuer Polymere auf der Basis neuer Monomere sehr kostenintensiv ist, werden häufig Polymerblends eingesetzt, um die für die in den unterschiedlichsten Anwendungsgebieten geforderten Eigenschaften einzustellen. Durch Verwendung von Polymerblends kann das Eigenschaftsspektrum zweier Polymere kombiniert bzw. eine nachteilige Eigenschaft eines Polymers durch Kombination mit einem zweiten Polymer ausgeglichen werden. Der Einsatz von Polymerblends ist allerdings dadurch limitiert, dass viele Polymere nicht mischbar sind.

Auch die in dieser Arbeit verwendeten Kautschuke HNBR und Siliconkautschuk sind nicht verträglich. Daher sollte zur Verbesserung der Blendeigenschaften die Teilkompatibilisierung dieser zwei Kautschuke mit Hilfe von Pfropfcopolymeren untersucht werden. Da eine direkte Copolymerisation der entsprechenden Monomere nicht möglich ist, sollte versucht werden, die Pfropfcopolymere über verschiedene Syntheserouten herzustellen:

1. *In situ*-Bildung des Pfropfcopolymers durch Kreuzmetathese in Substanz
2. *In situ*-Bildung des Pfropfcopolymers durch Kreuzmetathese in Lösung
3. *In situ*-Bildung des Pfropfcopolymers durch Kreuzmetathese in Lösung unter Verwendung eines oligomeren Siliconkautschuks
4. Umsetzung von teilepoxidiertem NBR mit thiolmodifizierten Polysiloxanen
5. Hydrosilylierung von NBR

Bei orientierenden Versuchen zur Kreuzmetathese von HNBR und Silopren in Substanz (*Syntheseroute 1*) wurden die *Grubbs*-Hoveyda-Katalysatorkonzentration, die Reaktionstemperatur und der Silopren-Gehalt variiert. Anhand von REM-Aufnahmen wurde gefunden, dass im Temperaturbereich von 30 bis 50 °C die Siloprenphasen in HNBR besonders fein verteilt wurden (*Kapitel 4.1.1.1.1*). Bei der Bestimmung der Glasübergangstemperaturen der Blends durch DSC und Torsionspendel wurden die

Glasübergangstemperaturen der beiden Blendkomponenten bei nahezu unveränderten Temperaturen vorgefunden (*Kapitel 4.1.1.1.2*). Die Blends mit einem Silopren-Gehalt von 20 und 30 Gew.-%, die mit Katalysator hergestellt wurden, zeigten mittels Torsionspendelmessungen eine leicht höhere Glasübergangstemperatur für die Siloprenkomponente als die Referenzversuche, was für die Bildung von Pfropfcopolymeren spricht.

Nach der peroxidischen Vernetzung wurden die Vulkanisate auf ihre mechanischen Eigenschaften hin untersucht (*Kapitel 4.1.1.1.3*). Im Temperaturbereich zwischen 30 und 50 °C konnten die  $S_{100}$ -Werte leicht verbessert werden. Die höchsten  $S_{100}$ -Werte wurden für Vulkanisate mit Silicongehalten von 20 und 30 Gew.-% erhalten. Allerdings zeigten die meisten teilkompatibilisierten Vulkanisate eine niedrigere Reißfestigkeit und Bruchdehnung als die entsprechenden Referenzversuche.

In einer anschließenden umfangreichen Testserie wurde überprüft, ob durch die Blendherstellung unter optimierten Bedingungen die anvisierten Eigenschaftsverbesserungen erzielbar sind. Hierbei wurden zwei Testreihen miteinander verglichen. Bei der ersten Testreihe wurde die gesamte Katalysatormenge zu Beginn des Prozesses zugesetzt. Bei der zweiten Testreihe erfolgte die Katalysatorzugabe in drei Stufen. Dabei konnte durch REM gezeigt werden, dass die gestaffelte Katalysatorzugabe im Vergleich zur einmaligen Katalysatorzugabe zu einer weiteren Verfeinerung der Phasenmorphologie führte (*Kapitel 4.1.1.2.2*). Mittels GPC konnte die Bildung von Pfropfcopolymer indirekt nachgewiesen werden (*Kapitel 4.1.1.2.3*). Dennoch wurde in fast allen Fällen nur eine sehr geringe Annäherung der Glasübergangstemperaturen erreicht (*Kapitel 4.1.1.2.1*).

Bei den mechanischen Prüfungen wurden sehr unterschiedliche Ergebnisse erhalten. Die  $S_{100}$ -Werte konnten nur für die Vulkanisate, die in Anwesenheit von 0,1 phr *Grubbs-Hoveyda*-Katalysator gemischt wurden, sowie für das Vulkanisat mit einem MVQ-Gehalt von 20 Gew.-%, das durch gestaffelte Zugabe von 0,3 phr *Grubbs-Hoveyda*-Katalysator hergestellt wurde, verbessert werden (*Kapitel 4.1.1.2.4*). Dagegen wurde eine Erhöhung der Bruchdehnung und der Reißfestigkeit in der Regel nicht erzielt. Auch der Druckverformungsrest wurde ausschließlich beim Vulkanisat, das durch einmalige Katalysatorzugabe von 0,1 phr *Grubbs-Hoveyda*-Katalysator erhalten wurde, verbessert (*Kapitel 4.1.1.2.5*). Eine weitere wichtige Eigenschaft, nämlich die Tieftemperaturflexibilität (Tieftemperaturretraktionstest), konnte bei allen

Blends mit steigender Katalysatormenge und steigendem Silopren-Gehalt leicht verbessert werden (*Kapitel 4.1.1.2.6*).

Zusammenfassend konnte durch die Kreuzmetathese von HNBR und MVQ in Substanz eine Teilkompatibilisierung erreicht werden. Allerdings konnten anwendungstechnische Kenngrößen nur in geringem Umfang verbessert werden. Als einer der Hauptgründe hierfür wird die geringe Mischbarkeit von HNBR und MVQ angenommen.

Daher wurde die Kreuzmetathese von HNBR und MVQ in Lösung durchgeführt (*Syntheseroute 2*), um die Grenzfläche während der Reaktion und somit die Ausbeute an Pfcopolymer zu erhöhen. Die REM-Aufnahmen zeigen, dass die MVQ-Phasen mit steigender Katalysatormenge kleiner werden (*Kapitel 4.1.2.1*). Die Reaktion in Lösung lieferte eine feinere Verteilung von MVQ in HNBR als die Reaktion in Substanz.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde überprüft, ob durch die Verwendung eines Siliconkautschuks mit einer niedrigeren Molmasse und einem höheren Vinylgehalt die Ausbeute von Pfcopolymeren erhöht werden kann (*Syntheseroute 3*). Da die Versuche in Lösung zu besseren Ergebnissen führten als in Substanz, wurde diese Umsetzung in Chlorbenzol durchgeführt. Laut den REM-Aufnahmen nahm mit steigendem Katalysatoreinsatz die Größe der Silopren-Phasen ab (*Kapitel 4.1.2.2.1*). Außerdem konnte mittels DSC eine Annäherung der Glasübergangstemperaturen mit steigendem Silopren-Gehalt festgestellt werden (*Kapitel 4.1.2.2.2*). Durch die Verwendung eines niedermolekularen Siloprens mit einem höheren Vinylgehalt kann somit eine höhere Kompatibilität von HNBR und MVQ erreicht werden.

Die vorliegenden Ergebnisse liefern einen indirekten Beweis für die Bildung von Pfcopolymeren bei der Kreuzmetathese von HNBR und MVQ. Allerdings ist die Kompatibilisierung nicht ausreichend, um sich in einer Verbesserung der mechanischen Eigenschaften niederzuschlagen. Zudem wird angenommen, dass die Nitrilgruppen des HNBR die Kreuzmetathese stören. Für weitere Untersuchungen an diesem System ist daher interessant, wie sich die Verwendung eines anderen Katalysators, der eine höhere Stabilität gegenüber Nitrilgruppen zeigt, auswirken würde. Mögliche Systeme hierfür sind der *Grela*- und der *Grubbs III*-Katalysator. Vermutlich könnten Nebenreaktionen wie Metatheseabbau durch die gestaffelte Zugabe geringer Katalysatormengen weiter unterdrückt werden. Weitere Varianten wären der Einsatz von HNBR mit einem höheren Restdoppelbindungsgehalt und eines Siliconkau-

tschuks mit einem höheren Vinylgehalt. Bezüglich der Prozessführung könnten dem Siliconkautschuk Füllstoffe wie Kieselsäure zugesetzt werden. Durch die höhere Viskosität könnte möglicherweise eine bessere Vermischung der beiden Kautschuke erfolgen. Zudem könnte die Blendherstellung bei niedrigeren Temperaturen stattfinden.

Da die Bildung von Pfcopolymeren durch Kreuzmetathese nicht direkt nachgewiesen werden konnte, sollten die Pfcopolymere durch polymeranaloge Reaktionen hergestellt werden, die einen direkten analytischen Nachweis zulassen. Hierfür wurde die Epoxidierung von NBR untersucht (*Syntheseroute 4*). Die Synthese der Pfcopolymere sollte durch Ringöffnung der Epoxidringe mit thiolhaltigen Polysiloxanen erfolgen.

Alle IR-Spektren zeigten nach der Epoxidierung von NBR mit MTO/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eine neue Bande bei 876 cm<sup>-1</sup>, die eindeutig dem Epoxidring zugeordnet werden konnte (*Kapitel 4.2.1.1*). Ebenso konnte die Epoxidierung von NBR durch das Auftreten neuer Peaks im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bei 2,91 ppm bzw. im <sup>13</sup>C-Spektrum bei ca. 58 ppm nachgewiesen werden (*Kapitel 4.2.1.2*). Die Glasübergangstemperatur des epoxidierten Nitrilkautschuks stieg erwartungsgemäß mit steigendem Epoxidierungsgrad (*Kapitel 4.2.1.3*). Allerdings konnten keine Reaktionsbedingungen gefunden werden, unter denen eine reproduzierbare Durchführung der Epoxidierung möglich war. Für weitere Untersuchungen wäre der Einfluss von alternativen Epoxidierungssystemen wie MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>[3-(diethoxyphosphinyl)campher]/*t*-BuOOH interessant.<sup>[163]</sup>

Bei der Umsetzung des epoxidierten Nitrilkautschuks mit thiolhaltigen Polysiloxanen fiel der Kautschuk sofort aus (*Kapitel 4.2.2*). Es konnte kein lösliches Produkt isoliert werden. Dieses Problem könnte durch Verwendung eines monofunktionellen thiolhaltigen Polysiloxans vermieden werden. Alternativ könnten auch monofunktionelle aminomodierte Systeme verwendet werden.

Einen Zugang zu den gewünschten Pfcopolymeren wurde durch Hydrosilylierung von NBR erwartet (*Syntheseroute 5*). Modellartig wurde diese anhand der Hydrosilylierung von NBR mit niedermolekularen Silanen untersucht. Als Katalysatoren kamen der *Berke*- und der *Karstedt*-Katalysator zum Einsatz. Bei der Hydrosilylierung von NBR mit dem *Berke*-Katalysator wurden entweder unlösliche Produkte oder unmodifizierter NBR erhalten (*Kapitel 4.3.1*). Bei Verwendung des *Karstedt*-Katalysators konnte mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse eine Zunahme des

Hydrosilyierungsgrades mit steigendem Katalysatoreinsatz und steigender Silanmenge festgestellt werden (*Kapitel 4.3.2*).

In weiteren Arbeiten könnte die Herstellung von Pfcopolymeren durch Hydrosilylierung von NBR mit monofunktionellen hydridmodifizierten Polysiloxanen untersucht sowie die anschließende Prüfung der mit diesen Pfcopolymeren versetzten HNBR/MVQ-Blends durchgeführt werden.

Außerdem wurde die Hydrosilylierung von SBR untersucht. Die Produkte könnten für die Anbindung von Kieselsäure an SBR genutzt werden. Mit Kieselsäure verstärkter SBR findet vor allem im Reifensektor Anwendung. Als Modellreaktion wurde zunächst die Hydrosilylierung von SBR mit Triethylsilan und dem *Karstedt*-Katalysator untersucht. Durch Charakterisierung der Reaktionsprodukte via  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und Elementaranalyse konnte gezeigt werden, dass der Hydrosilyierungsgrad proportional zur Katalysatorkonzentration und zur Silanmenge ist (*Kapitel 4.4.1.1*).

Anschließend wurde Triethylsilan durch verschiedene Alkoxysilane ersetzt (*Kapitel 4.4.1.2*). Durch Charakterisierung der Produkte mittels Elementaranalyse zeigte sich, dass Alkoxysilane bei der Hydrosilylierung eine höhere Reaktivität als Alkylsilane aufwiesen. Allerdings wurden ausschließlich unlösliche Produkte erhalten. Als Grund für die Unlöslichkeit wird angenommen, dass die Alkoxygruppen durch die im SBR enthaltene Restfeuchtigkeit hydrolysieren und anschließend durch Kondensation vernetzen.

Daher wurde in weiteren Experimenten vor der Hydrosilylierung das im SBR enthaltene Wasser durch azeotrope Destillation entfernt. Zum Vergleich wurde dieser vorge-trocknete SBR sowohl mit Triethylsilan als auch mit verschiedenen Alkoxysilanen umgesetzt (*Kapitel 4.4.2*). Bei der Umsetzung mit Triethylsilan zeigte sich, dass die Aktivität des Katalysators durch die Entfernung der Restfeuchtigkeit abnimmt. Bei der Hydrosilylierung des vorge-trockneten SBR mit Dimethylethoxysilan konnten lösliche Produkte erhalten werden. Mit Methyldiethoxysilan oder Triisopropoxysilan konnten trotz der Trocknung des SBR nur vernetzte Produkte isoliert werden. Offensichtlich wurden durch die Silane geringe Restwassermengen ins System eingetragen, so dass es zur Vernetzung der Produkte kam. Die Hydrosilylierung mit Triisopropoxysilan war aufgrund der schnellen Hydrolyse der Alkoxygruppen nicht reproduzierbar. Wie bei der Hydrosilylierung von unvorbehandeltem SBR konnte bei der Hydrosilylie-

nung von vorgetrocknetem SBR mit Alkoxysilanen ein höherer Hydrosilyierungsgrad als bei der Verwendung von Triethylsilan erzielt werden.

Für weiterführende Arbeiten wird vorgeschlagen, die Hydrosilylierung von SBR mit monofunktionellen Hydrid-modifizierten Polysiloxanen zu untersuchen. Die Umsetzung sollte sowohl in Lösung als auch in Substanz durchgeführt werden. Zur besseren Vermischung der Komponenten bei der Reaktion in Substanz wird vorgeschlagen, zur Erhöhung der Viskositäten Kieselsäure zuzusetzen. Diese Pfropfcopolymere könnten zudem für die Kompatibilisierung von SBR/MVQ-Blends eingesetzt werden.

Die Versuche zur Herstellung kompatibilisierter HNBR/MVQ-Blends mittels Kreuzmetathese lieferten insgesamt sehr unbefriedigende Ergebnisse. Daher sollte geklärt werden, ob die Nitrilgruppen einen negativen Einfluss auf die Kreuzmetathese haben. Daher sollte durch die ROMP von Cyanocyclooct-4-en ein mit NBR vergleichbares Modellpolymer hergestellt werden. Die ROMP von Cyanocyclooct-4-en wurde in Vorversuchen zunächst in einem GC-Glas durchgeführt, um geeignete Reaktionsbedingungen zu finden. Dabei wurde durch Bestimmung des Restmonomergehalts in der Reaktionslösung mittels GC gefunden, dass der *Grela*- und der *Grubbs II*-Katalysator bei Katalysatormengen von 0,3 mol% die ROMP von Cyanocyclooct-4-en sehr effektiv katalysieren (*Kapitel 4.5.1.1*). Der *Grubbs-Hoveyda*-Katalysator zeigte eine deutlich geringere, der *Grubbs I*-Katalysator überhaupt keine Aktivität.

Bei detaillierten kinetischen Untersuchungen zeigte sich, dass die Polymerisationsgeschwindigkeit im Bereich von 0,1 bis 0,3 mol% nahezu unabhängig von der *Grubbs II*-Katalysatorkonzentration ist (*Kapitel 4.5.1.2.1*). Allerdings trat bei hohen Polymerisationsumsätzen mit steigender Katalysatorkonzentration Metatheseabbau von Poly(cyanocyclooct-4-en) ein. Der *Grubbs III*- und der *Grela*-Katalysator erwiesen sich bei der ROMP von Cyanocyclooct-4-en als die effektivsten Katalysatoren (*Kapitel 4.5.1.2.2*). Bei ihnen konnte kein Metatheseabbau des Produktes festgestellt werden. Anhand der hohen PDI-Werte lässt sich feststellen, dass bei keinem der getesteten Katalysatoren die ROMP lebend verlief.

Zur Untersuchung des Einfluss des Nitrilgehalts auf die Polymerisationsgeschwindigkeit wurden unter Verwendung des *Grubbs II*-Katalysators die Polymerisationsgeschwindigkeiten von Cycloocten, 5-Bromcycloocten, 5,6-Dibromcycloocten, Cyanocyclooct-4-en und 1,2-Dicyanocyclooct-5-en verglichen. Hierbei nahm die Polymerisationsgeschwindigkeit mit steigendem Nitrilgehalt ab. Anhand der Abnahme wird der negative Einfluss der Nitrilgruppe sehr deutlich (*Kapitel 4.5.2*). Unabhängig vom



Monomer trat am Ende der Polymerisation Metatheseabbau ein. Es konnte kein Zusammenhang zwischen der Polymerisationsgeschwindigkeit und dem Polymerisationsgrad gefunden werden.

Es wird vorgeschlagen, in weiteren Arbeiten zu prüfen, ob es gelingt, die Polymerisation dieser Monomere lebend durchzuführen, indem die ROMP bei tieferen Temperaturen mit schnell initiierenden Katalysatoren wie dem *Grubbs III*-Katalysator und durch Zusatz von Phosphanen durchgeführt wird.<sup>[68]</sup> Zudem könnten die zum Teil neuen Polymere auf ihre Eigenschaften wie Glasübergangstemperatur und auf ihre Vulkanisateigenschaften wie Quellbeständigkeit oder mechanische Eigenschaften untersucht werden.

## 6 Summary and Outlook

Due to the high costs associated with the development of new polymers, polymer blends are often used to adjust the material properties required for specific applications. By using polymer blends, ideally any negative properties of one polymer should be compensated by the positive properties of the second polymer. In reality, such a strategy is limited due to the low miscibility of many polymers resulting in blends with poor physical and chemical properties.

The rubbers used in this project, HNBR and MVQ are not miscible. Therefore the properties of HNBR/MVQ blends are to be improved by partial compatibilisation with graft copolymers. A copolymerisation of the appropriate monomers to generate such a graft copolymers is not possible, hence the graft copolymers shall be synthesised by the following strategies:

1. In situ-formation of the graft copolymer by cross metathesis of HNBR and MVQ in the solid state
2. In situ-formation of the graft copolymer by cross metathesis of HNBR and MVQ in solution
3. In situ-formation of the graft copolymer by cross metathesis in solution of HNBR with an oligomeric siloxane
4. Reaction of a partially epoxidised nitrile rubber and a thiol modified polysiloxane
5. Hydrosilylation of NBR

In the preliminary screening reactions of the cross metathesis of HNBR and MVQ in the solid state (*strategy 1*) the catalyst concentration, the reaction temperature and the MVQ content were varied. On the basis of REM measurements a temperature optimum of 30 to 50 °C could be found for the dispersion of MVQ in HNBR (*chapter 4.1.1.1.1*). The glass transition temperatures determined by DSC and torsion pendu-

lum were not shifted in comparison with the references (*chapter 4.1.1.1.2*). The glass transition temperatures of the blends prepared by the addition of catalyst, containing 20 and 30 wt.-% MVQ show a slightly higher glass transition temperature than the references when determined by torsion pendulum. This observation can be interpreted as a result of the formation of graft copolymer.

After peroxidic vulcanisation the final cured articles were characterised by stress strain measurements (*chapter 4.1.1.1.3*). Within the temperature range of 30 to 50 °C the  $S_{100}$  values could be slightly improved. Particularly high  $S_{100}$  values were obtained for the vulcanisates containing 20 to 30 wt.-% of the silicone rubber. However, most of the partially compatibilised vulcanisates showed a reduced tensile strength and elongation at break when compared to the corresponding references.

A comprehensive test series was developed which should provide the necessary information to determine if the desired blend properties could be realised by performing the cross metathesis under optimised conditions. Two such test series have been compared. In the first test series the catalyst has been added to the rubbers at the beginning of the mixing procedure all at once (*single addition*). In the second test series the catalyst has been added throughout the mixing procedure in three stages (*staged addition*). The REM measurements show that the staged catalyst addition further improves the blend morphology in comparison to the single addition (*chapter 4.1.1.2.2*). GPC measurements provided further indirect evidence for the formation of graft copolymers (*chapter 4.1.1.2.3*). However the glass transition temperatures converged only slightly (*chapter 4.1.1.2.1*).

The results of the stress strain measurements were quite different. Only the  $S_{100}$  values of the vulcanisates prepared by staged addition of 0,3 phr *Grubbs-Hoveyda* catalyst to a blend containing 20 wt.-% MVQ or by single addition of 0,1 phr *Grubbs-Hoveyda* catalyst were improved (*chapter 4.1.1.2.4*). The improvement of the tensile strength and the elongation at break were not achieved in most cases. In addition the compression set was only enhanced for the vulcanisate prepared by adding 0,1 phr *Grubbs-Hoveyda* catalyst (*chapter 4.1.1.2.5*). According to the results of the temperature retraction tests the low temperature flexibility was slightly enhanced with increasing catalyst concentration and increasing silicone rubber content (*chapter 4.1.1.2.6*). In summary the cross metathesis of HNBR and MVQ in the solid state resulted in a partial compatibilisation of the two polymers. Various vulcanisate property parame-

ters could only be improved to a small extent. One of the main reasons for this may be due to the low miscibility of HNBR and MVQ.

Hence the cross metathesis of HNBR and MVQ was performed in solution to increase the interface during the reaction and therefore the yield of the desired graft copolymer (*strategy 2*). REM measurements show a decrease of the size of the MVQ phases with increasing catalyst concentration (*chapter 4.1.2.1*). Thus the compatibilisation of HNBR and MVQ can be enhanced by performing the reaction in solution.

Further experiments shall give information if the yield of graft copolymer can be further increased by using a silicone rubber featuring a lower molar mass and a higher vinyl content (*strategy 2*). Because of the higher compatibilisation in solution this reaction was run in chlorobenzene. According to the REM measurements the size of the MVQ phases was diminished with increasing catalyst content (*chapter 4.1.2.2.1*). Furthermore DSC measurements showed a convergence of the glass transition temperatures with increasing MVQ content (*chapter 4.1.2.2.2*). In summary a higher compatibility of HNBR and MVQ could be achieved by using an oligomeric silicone featuring a higher vinyl content.

These results provide indirect evidence for the formation of graft copolymers by cross metathesis of HNBR and MVQ. However, in all cases the compatibilisation was not sufficient to improve the mechanical properties. Furthermore the nitrile groups of HNBR interfere with the cross metathesis in all probability. For further experiments it may be interesting to apply catalysts featuring a higher stability to nitrile groups. Examples therefore are the *Gréla* and the *Grubbs III* catalyst. Probably side reactions like metathetical degradation could be diminished by staged addition of low catalyst amounts. Further alternatives could be the use of a HNBR with a higher residual double bond content and of a silicon rubber with a higher vinyl content. In respect of the processing, perhaps a silica gel could be added to the MVQ phase. In doing so the viscosity would be increased and consequently a better mixing of the rubbers could occur. Besides the blend preparation could take place at lower temperatures.

The formation of the desired graft copolymers could not be proven directly. Therefore the graft copolymers should be synthesised by polymer analogues reactions to permit direct analytical proof. Thus the epoxidation of NBR was investigated (*strategy 4*). The synthesis of graft copolymers was to be realised by ring opening of the epoxide rings by thiol modified polysiloxanes.

Each IR spectrum showed a new peak at  $876\text{ cm}^{-1}$  after the epoxidation with could be assigned to the epoxide ring (*chapter 4.2.1.1*). In addition the epoxidation of NBR could be verified by new peaks in the  $^1\text{H}$  NMR spectrum at 2,91 ppm and in the  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum near 58 ppm (*chapter 4.2.1.2*). The glass transition temperatures of the epoxidised NBR samples increased with increasing epoxidation level (*chapter 4.2.1.3*). However no reaction conditions could be found to conduct the NBR epoxidation reproducibly. In further experiments the influence of alternative epoxidation systems like  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2[3\text{-[diethoxyphosphinyl]camphor}]/t\text{-BuOOH}$  could be investigated.<sup>[163]</sup>

During the reaction of the epoxidised NBR with thiol modified polysiloxanes the rubber precipitated immediately (*chapter 4.2.2*). The isolated product could not be dissolved any more. This problem could be avoided by using a monofunctional thiol containing polysiloxane. Alternatively monofunctional amino modified polysiloxanes could be applied.

Another strategy for the synthesis of graft copolymers via polymer analogues reactions is the hydrosilylation of NBR (*strategy 5*). This was to be investigated with the help of the hydrosilylation of NBR with low molecular weight silanes. For this purpose the *Berke* and the *Karstedt* catalyst have been used. Following the hydrosilylation of NBR with the *Berke* catalyst either insoluble products or unmodified NBR were obtained (*chapter 4.3.1*). Using the *Karstedt* catalyst the yield increased with increasing amount of catalyst and increasing amount of silane (*chapter 4.3.2*). The yield has been determined via NMR analysis and via elemental analysis.

In further experiments the synthesis of graft copolymers by hydrosilylation of NBR with monofunctional hydride modified polysiloxanes shall be investigated as well as HNBR/MVQ blends containing these graft copolymers.

Furthermore the hydrosilylation of SBR has been studied. The products are thought to be compatibilisers for silica filled SBR compounds. Such SBR compounds are widely used for tyres. A model reaction for this purpose is the hydrosilylation of SBR with triethylsilane and the *Karstedt* catalyst. The characterisation of the reaction products via  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy and elemental analysis showed that the yield can be enhanced by increasing the catalyst concentration and the amount of silane (*chapter 4.4.1.1*).

Afterwards, triethylsilane was substituted by several alkoxysilanes (*chapter 4.4.1.2*). The characterisation of the products via elemental analysis demonstrated that alkoxy-

silanes have a higher reactivity in hydrosilylation than alkylsilanes. However, only insoluble products were obtained. The reason for this is most likely the hydrolysis of the alkoxy groups by the residual water content in SBR resulting in condensation reactions.

Hence a SBR sample, for which the residual water content was reduced by azeotropic distillation, was used in further experiments. For comparison the hydrosilylation of this predried SBR with triethylsilane and several alkoxy silanes has been studied (*chapter 4.4.2*). Following the reaction with triethylsilane the activity of the catalyst was decreased by the predrying process. Following the hydrosilylation of the predried SBR with dimethylethoxysilane soluble products could be isolated. The use of methyl-diethoxysilane and triisopropoxysilane resulted in the formation of crosslinked products. Apparently small amounts of water had been brought into the system, resulting in the crosslinking of the products. The hydrosilylation with triisopropoxysilane was not reproducible because of the fast hydrolysis of the alkoxy groups. The use of alkoxy silanes resulted in higher yields in comparison with the use of triethylsilane.

It is proposed for further experiments to investigate the hydrosilylation of SBR with monofunctional hydride modified polysiloxanes. The reaction is to be conducted both in solution and as a neat reaction. It is further proposed to add silica to increase the viscosity. This procedure shall yield in a better mixing of the compounds. These graft copolymers may find use in the compatibilisation of SBR/MVQ blends.

The preparation of compatibilised HNBR/MVQ blends by cross metathesis provided only dissatisfactory results. Thus it was to be clarified if the nitrile groups have a negative influence on the cross metathesis. Hence a product similar to NBR was to be synthesised by ROMP of cyanocyclooct-4-ene. The screening of the ROMP of cyanocyclooct-4-ene in a GC glass was run to find appropriate reaction conditions. It was found by examining the residual monomer content in the reaction solution by GC that the *Gréla* and *Grubbs II* catalyst catalyse the ROMP of cyanocyclooct-4-ene very efficiently using 0,3 mol% of catalyst (*chapter 4.5.1.1*). The *Grubbs-Hoveyda* catalyst showed a significantly reduced activity, while the *Grubbs I* catalyst showed that no monomer was consumed.

Detailed kinetic studies revealed that the polymerisation rate is nearly independent of the *Grubbs II* catalyst concentration in the range of 0,1 to 0,3 mol% (*chapter 4.5.1.2.1*). However, there was metathetical degradation of poly(cyanocyclooct-4-

ene) at high conversions with increasing catalyst concentration. The *Grubbs III* and *Grela* catalyst proved to be the most efficient catalysts for the ROMP of cyanocyclooct-4-ene (*chapter 4.5.1.2.2*). They also showed no metathetical degradation of the product. The high PDI values disclose that none of the used catalysts provided a living character of the polymerisation.

The polymerisation rates of cyclooctene, 5-bromocyclooctene, 5,6-dibromocyclooctene, cyanocyclooct-4-ene and 1,2-dicyanocyclooct-5-ene were compared to investigate the influence of the nitrile content on the polymerisation rate. Here the polymerisation rate decreased with increasing nitrile content of the monomer. This clearly reveals the negative influence of the nitrile group (*chapter 4.5.2*). Independent of the monomer metathetical degradation occurred at the end of the polymerisation. A correlation between the polymerisation rate and the polymerisation degree could not be found.

It is proposed for further investigations to analyse if a living ROMP of these monomers will take place by using fast initiating catalysts at lower temperatures with the addition of phosphanes.<sup>[68]</sup> Furthermore these partially new polymers can be fully characterised to determine for example the effect of the structure on the glass transition temperature of the polymer itself or on the swelling and mechanical properties of appropriate cured articles formed from the resulting polymers.

## 7 Experimenteller Teil

### 7.1 Geräte und Hilfsmittel

#### 7.1.1 Laborkneteter

Bei der Herstellung der HNBR/MVQ-Blends im Labormaßstab wurde folgender Kneteter eingesetzt:

Laborkneteter:	Walzenkneteter 50H, BRABENDER
Motor:	AM 100 LS4, AEG
Getriebe:	H-Trieb-V54 M <sub>2</sub> , HEYNAU MÜNCHEN
Drehzahl:	0 – 33 U/min (Stufe 0 – 8)
Knetkammervolumen:	ca. 50 mL

Die Herstellung der HNBR/MVQ-Blends im Technikumsmaßstab erfolgte bei der Lanxess Deutschland GmbH. Dabei kam ein MIM BRABENDER-Mischer mit einem Knetkammervolumen von ca. 350 mL zum Einsatz.

#### 7.1.2 Rasterelektronenmikroskop

Für die REM-Untersuchungen wurden von den Blends mittels eines Skalpell 1 – 2 mm starke Proben ohne Unebenheiten herauspräpariert. Vor der REM-Untersuchung wurden die Proben nicht wie sonst üblich mit einem Metallfilm bedampft. Zur Reduktion der Aufladung während der REM-Untersuchung wurde der *Charge-up Reduction Mode* gewählt.

Mikroskop:	TM-1000, HITACHI
------------	------------------



### 7.1.3 Gelpermeationschromatographie

Für die Probenvorbereitung wurden eine Lösung von 3 mg/mL Polymer im Eluenten bei Raumtemperatur hergestellt. Nach der Filtration durch einen Spritzenfilter wurden die Proben mittels GPC charakterisiert.

Spritzenfilter: Chromafil O-20/25 PTFE, MACHEREY-NAGEL

#### 7.1.3.1 Eluent A: *N,N*-Dimethylacetamid

Autosampler: 717, WATERS  
Säulen: Vorsäule PSS GRAM + PSS GRAM 30 Å 300 x 8 mm +  
2 · PSS GRAM 1000 Å 300 x 8 mm, POLYMER STANDARDS  
SERVICE  
Detektor: 410 RI-Detektor, WATERS  
Eluent: *N,N*-Dimethylacetamid + 5 g/L LiBr  
Flussgeschwindigkeit: 1 mL/min  
Temperatur: 80 °C  
Pumpe: 510, WATERS  
Kalibrierstandard: Polymethylmethacrylat, POLYMER STANDARD SERVICE  
Molmassen von 600 bis 1.640.000 g·mol<sup>-1</sup>.

#### 7.1.3.2 Eluent B: Chloroform

Autosampler: 717, WATERS  
Säulen: Vorsäule PLgel + PLgel 5 µm MIXED-C 300 x 7,5 mm +  
PLgel 5 µm MIXED-C 600 x 7,5 mm, POLYMER LABO-  
RATORIES  
Detektor: 410 Differential Refraktometer, WATERS  
Eluent: Chloroform  
Flussgeschwindigkeit: 1 mL/min  
Temperatur: Raumtemperatur  
Pumpe: 510, WATERS  
Kalibrierstandard: Polystyrol, POLYMER STANDARD SERVICE  
Molmassen von 1.100 bis 2.057.000 g/mol.

### 7.1.4 GC-Messungen

Für die Probenvorbereitung wurde eine Lösung von 0,05 mol/L Polymer in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei Raumtemperatur hergestellt.

Gaschromatograph:	CP-3800 mit Kapillarinjektor, VARIAN
Detektor:	Flammenionisationsdetektor FID/1177
Kapillarsäule:	CP-Sil 8 CB, Länge 25 m
Autosampler:	Combi PAL, ...CTC ANALYTICS
Trägergas:	Helium

### 7.1.5 Infrarotspektroskopie

FT-IR-Spektrometer:	VERTEX 70 mit einem ATR-Probenaufsatz mit einem Diamantkristall von HARRICK und einem MCT-Detektor, BRUKER
Software:	Opus NT, BRUKER

### 7.1.6 DSC-Messungen

Kalorimeter:	Q2000, TA INSTRUMENTS
Kalibrierung:	Temperatur: Indium (Schmelz-Onset)
Wärmetönung:	Indium (Schmelzflächen-Integral)
Heizgeschwindigkeit:	10 K/min
Abkühlgeschwindigkeit:	10 K/min, LN <sub>2</sub> -Kühlung Helium als Spülgas zur thermischen Ankopplung
Software:	Universal Analysis, TA INSTRUMENTS

Die HNBR/MVQ-Blends, die im Labormaßstab hergestellt wurden (in Substanz und in Lösung), wurden bei der LANXESS DEUTSCHLAND GMBH (Polymeranalytik, Business Unit TRP) untersucht.

### 7.1.7 Torsionspendel-Messungen

Polymeranalytik, Business Unit TRP, LANXESS DEUTSCHLAND GMBH

### 7.1.8 Zug-Dehnungs-Messungen

nach DIN 53504

Polymeranalytik, Business Unit TRP, LANXESS DEUTSCHLAND GMBH

### 7.1.9 Messung des Druckverformungsrests

nach DIN ISO 815

Polymeranalytik, Business Unit TRP, LANXESS DEUTSCHLAND GMBH

### 7.1.10 Tieftemperaturretraktionstests

nach ISO 2921

Polymeranalytik, Business Unit TRP, LANXESS DEUTSCHLAND GMBH

### 7.1.11 Elementaranalyse

Mikroanalytisches Labor, Department Chemie, TU MÜNCHEN

### 7.1.12 NMR-Spektroskopie

Spektrometer: ARX 300, BRUKER

Trägerfrequenz: 300,13 MHz ( $^1\text{H}$ -NMR); 75,48 MHz ( $^{13}\text{C}$ -NMR)

Messtemperatur: 300 K

Lösemittel:  $\text{CDCl}_3$

Standard: Lösemittelsignal als interner Standard

$\text{CDCl}_3$ :  $^1\text{H}$ :  $\delta = 7,24$  ppm;  $^{13}\text{C}$ :  $\delta = 77,0$  ppm

### 7.1.13 Glovebox

LABmaster 130 (Arbeitsgas: Argon), M. BRAUN

UNILab (Arbeitsgas: Argon), M. BRAUN

### 7.1.14 Dünnschichtchromatographie

Polygram<sup>®</sup> SIL G/UV<sub>254</sub> ( $\text{SiO}_2$ ), MACHEREY-NAGEL

### 7.1.15 Säulenchromatographie

Kieselgel: Kieselgel 60, Partikelgröße 0,063 – 0,2 mm, FLUKA

Laufmittelgemische: Mischungsverhältnisse bezogen auf Volumenangaben

## 7.2 Allgemeine Arbeitsmittel, Lösemittel und Chemikalien

Soweit notwendig, wurden die Synthesen unter sorgfältigem Ausschluss von Sauerstoff und Feuchtigkeit unter Anwendung der Schlenktechnik in einer Inertgasatmosphäre durchgeführt. Als Inertgase dienten nachgereinigter und getrockneter Stickstoff (BTS-Katalysatorpellets, BASF, Molekularsieb 4 Å) bzw. Argon.

Sofern nicht anders angegeben, wurden alle Chemikalien bei ABCR, ACROS ORGANICS, SIGMA-ALDRICH sowie MERCK erworben und ohne weitere Reinigung eingesetzt. Isopropanol wurde mehrere Tage über Molekularsieb 4 Å gelagert. Trockene Lösemittel wurden durch ein *solvent purification system* (SPS) von M. BRAUN bereitgestellt.

HNBR:	<i>Therban C 3467</i> , LANXESS DEUTSCHLAND GMBH
Acrylnitrilgehalt:	34 ± 1.0 Gew.-%
Mooney-Viskosität:	68 ± 7 ME, ML 1+4 (100 °C)
Restgehalt an Doppelbindungen:	5.5 ± 1,0%
Flüchtige Bestandteile:	≤ 0,49 Gew.-%
Glasübergangstemperatur:	-28,3 °C (-29,5 °C <sup>54</sup> )
Molmasse:	31.200 g/mol bzw. 155.900 g/mol
Polydispersitätsindex:	4,99
NBR:	<i>Perbunan NT 3435</i> , LANXESS DEUTSCHLAND GMBH
Acrylnitrilgehalt:	32,5 – 35,5 Gew.-%
Mooney-Viskosität:	30 – 40 ME, ML 1+4 (100 °C)
Flüchtige Bestandteile:	≤ 0,5 Gew.-%
Glasübergangstemperatur:	-27,7 °C
Molmasse:	60.600 g/mol bzw. 218.900 g/mol
Polydispersitätsindex:	3,61
SBR:	<i>Buna VSL 5025-0 HM</i> , LANXESS DEUTSCHLAND GMBH
Styrolgehalt:	25 Gew.-%
Vinylgehalt <sup>55</sup> :	67 Gew.-%

<sup>54</sup> Der Wert in den Klammern wurde bei den DSC-Messungen bei der Lanxess Deutschland GmbH bestimmt.

	Molmasse:	249.900 g/mol bzw. 426.900 g/mol
	Polydispersitätsindex:	1,71
	Mooney-Viskosität:	65 ME; ML (1+8) 125 °C
	Flüchtige Bestandteile:	≤ 1,0 Gew.-%
MVQ:	<i>Silopren HS-N LV</i> , MOMENTIVE PERFORMANCE MATERIALS	
	Vinylgehalt:	0,7 mmol/g (ca. 5 mol%)
	Molmasse:	138.200 g/mol bzw. 304.300 g/mol
	Polydispersitätsindex:	2,20
	Glasübergangstemperatur:	-126,8 °C (-126,3 °C <sup>56</sup> )
ABCR-MVQ:	Trimethylsiloxy-terminiertes	Vinylmethylsiloxan-Dimethylsiloxan-Co-
	polymer; ABCR	
	Vinylmethylsiloxangehalt:	7-8 mol%
	Molmasse:	15.600 g/mol bzw. 26.600 g/mol
	Polydispersitätsindex:	1,71
	Viskosität:	800 – 1.200 cSt.
	Glasübergangstemperatur:	-127,0 °C
<b>Thiolhaltiges</b>		
Silicon:	Trimethylsiloxy-terminiertes	Mercaptopropylmethylsiloxan-Dimethylsilo-
	xan-Copolymer; ABCR	
	Mercaptopropylmethylsiloxan:	2-3 mol%
	Molmasse:	7.000 g/mol
	Viskosität:	120 – 180 cSt.
<i>Grubbs II:</i>	wurde von der LANXESS DEUTSCHLAND GMBH zur Verfügung gestellt.	
<i>Grela:</i>	wurde von der LANXESS DEUTSCHLAND GMBH zur Verfügung gestellt.	
<i>Berke:</i>	wurde von Prof. Heinz Berke zur Verfügung gestellt	
BKF:	Vulkanox ®, BAYER AG	

Zur Herstellung der Kautschukmischungen kamen bei der LANXESS DEUTSCHLAND GMBH folgende Chemikalien zum Einsatz:

<sup>55</sup> bezogen auf die Gesamtzahl an Doppelbindungen

<sup>56</sup> Der Wert in den Klammern wurde bei den DSC-Messungen bei der Lanxess Deutschland GmbH bestimmt.

Ruß:	Corax® N550, EVONIK – DEGUSSA GMBH
4,4-Bis(1,1-dimethylbenzyl)-diphenylamin:	Luvomax® CDPA, LEHMANN & VOSS & Co.
Zinksalz von Methyl-2-mercaptobenzimidazol:	Vulkanox® ZMB2/C5, LANXESS DEUTSCHLAND GMBH
Magnesiumoxid:	Maglite DE, MERCK & Co. INC. USA
Trimellitsäureester von linearen C8-C10-Alkoholen:	Diplast® TM 8-10/ST, LONZA SPA
Triallylisocyanurat:	TAIC – 70, KETTLITZ CHEMIE GMBH & Co.
Di-(tertbutylperoxyisopropyl) benzol:	Perkadox® 14-40 (40%ig geträgert auf hellem Füllstoff), AKZO NOBEL CHEMICALS GMBH

5-Bromcycloocten und Cyanocyclooct-4-en wurden in Analogie zu literaturbekanntem Systemen hergestellt.<sup>[164,76,165]</sup>

## 7.3 Synthesevorschriften <sup>57</sup>

### 7.3.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Durchführung der orientierenden Versuche zur Kreuzmetathese von HNBR und MVQ

Für die Blendherstellung werden insgesamt 32,0 g Kautschuk im gewünschten Mengenverhältnis von HNBR zu MVQ umgesetzt. Dies entspricht einem Füllgrad des Laborkneters von 80%. Zunächst werden ca. 26,0 g der in kleine Stücke geschnittenen Kautschuke ca. 20 min bei einer Drehzahl von 26 U/min (Stufe 6) vorgeknetet. Dabei wird der Knetter mit Leitungswasser von einer Temperatur von ca. 15 °C gekühlt. Die verbliebenen 6,0 g Kautschuk werden nicht vorgeknetet. In sie werden Vertiefungen hinein geschnitten, in die der Katalysator als Pulver gegeben wird. Die Vertiefungen, in der sich nun der Katalysator befindet, werden mit dem herausgeschnittenen Stück Kautschuk verschlossen und zu der bereits vorgekneteten Kautschukmischung in den Laborknetter gegeben. Die Drehzahl des Laborkneters wird auf 30 U/min (Stufe 7) erhöht. Dieser Zeitpunkt wird als Zeitpunkt Null definiert. Der Thermostat wird nun auf die gewünschte Temperatur eingestellt. Bei einer Wassertemperatur von 15 °C stellt sich dabei eine konstante Kautschuktemperatur von ca. 26 °C ein. Bei der adiabatischen Temperaturführung bzw. bei einer Wassertemperatur von 30 °C steigt die Kautschuktemperatur kontinuierlich an und erreicht nach einer Reaktionszeit von 240 min einen Wert von ca. 39 °C. Bei einer Wassertemperatur von 50 bzw. 70 °C wird nach 60 min ein konstanter Wert von 50 bzw. 55 °C erhalten.

Nach einer Reaktionszeit von ca. 4 h werden die Blends dem Knetter entnommen und charakterisiert.

<sup>57</sup> Die Kennzeichnung der Atome zur Zuordnung der NMR-Signale folgt aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht den Regeln der IUPAC.

### 7.3.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Durchführung der Kreuzmetathese von HNBR und MVQ unter optimierten Bedingungen

Die Herstellung der HNBR/MVQ-Blends erfolgt bei einem Füllgrad der Kneterkammer von 70% und einer Rotorgeschwindigkeit von  $50 \text{ min}^{-1}$ . Die Blendherstellung erfolgt, indem HNBR in den Knetter gegeben und bei einer Starttemperatur von  $35 \text{ °C}$  2 min geknetet wird. Danach werden Siliconkautschuk und der Metathesekatalysator sukzessive innerhalb von 5 min in den Knetter gegeben. Die Mischungen werden 60 min geknetet, wobei durch Einstellung der Rotorgeschwindigkeit und des Stempeldrucks die Innentemperatur bei  $60 \text{ °C}$  gehalten wird.

Bei der gestaffelten Katalysatorzugabe wird zusätzlich zur 1. Mischstufe noch eine 2. und eine 3. Mischstufe durchgeführt, wobei die Blends zwischen den Mischstufen jeweils 24 h bei Raumtemperatur gelagert werden. Die Durchführung der 2. und 3. Mischstufe ist identisch mit der 1. Mischstufe (jeweils 60 min. bei  $60 \text{ °C}$ ).

Von den HNBR/MVQ-Blends werden auf einer Laborwalze (Walzendurchmesser: 150 mm; Walzenlänge: 250 mm, TROESTER) bei einer Kühlwassertemperatur von  $20 \text{ °C}$  Kautschukmischungen hergestellt, die anschließend vulkanisiert wurden. Die Kautschukmischungen haben folgende Zusammensetzung:

**Tabelle 28: Zusammensetzung der Kautschukmischungen**

Mischungsbestandteil	Menge Gew.-%
Kautschukblends	100
Ruß	50
4,4-Bis(1,1-dimethylbenzyl)-diphenylamin	1
Zinksalz von Methyl-2-mercaptobenzimidazol	0,4
Magnesiumoxid	2
Trimellitsäureester von linearen C8-C10-Alkoholen	5
Triallylisocyanurat	2,1
Di-(tertbutylperoxyisopropyl)benzol	7

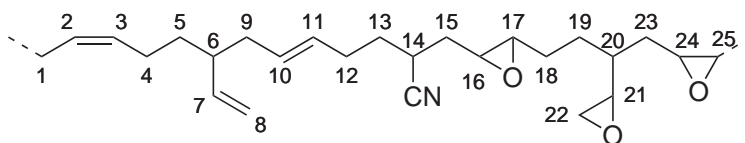
Die Herstellung der Kautschukmischungen erfolgt in einem MIM Brabender mit 350 mL Innenvolumen bei einer Umdrehungsgeschwindigkeit von  $50 \text{ min}^{-1}$  und einer Starttemperatur von  $35 \text{ °C}$ . Die Zugabe der verschiedenen Mischungsbestandteile erfolgt in der in *Tabelle 28* angegebenen Reihenfolge.



### 7.3.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Durchführung der Kreuzmetathesereaktionen von HNBR und MVQ in Lösung

Die Blendherstellung in Lösung erfolgt in Stickstoff-Atmosphäre. Der Autoklav wird zunächst mit 332 mL Chlorbenzol gefüllt. Anschließend werden insgesamt 32 g HNBR und MVQ im gewünschten Mengenverhältnis in kleinen Stücken über den Feststoffeinlass in den Autoklaven eingebracht. Nachdem die Kautschuke gelöst, auf die gewünschte Temperatur thermostatisiert und entgast worden sind, erfolgt die Zugabe der Katalysatorlösung in ca. 3 mL Chlorbenzol. Nach einer Reaktionszeit von 240 min wird die Reaktion durch Zugabe von ca. 2 mL Ethylvinylether und anschließendem Rühren für mindestens 30 min abgebrochen. Der Blend wird durch Fällen der Reaktionslösung in 1600 mL kaltem Methanol vom Lösemittel abgetrennt, mit ca. 20 mg BKF versetzt und im Feinvakuum getrocknet.

### 7.3.4 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Durchführung der Epoxidierung von NBR



Für die Epoxidierung von NBR werden 0,50 g NBR in 10 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst. Die Lösung wird mit Hilfe eines Eisbades gekühlt. Anschließend wird MTO als Feststoff zugegeben (*einzelnen zugeben*). Alternativ kann MTO in ca. 3 mL  $\text{H}_2\text{O}$  vorgelöst werden (*MTO vorlösen*). Die Reaktion wird durch Zugabe der entsprechenden Menge einer 10 Gew.-% wässrigen Lösung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  gestartet. Bei der Zugabevariante *vorlösen* wird MTO in der gewünschten Menge der 10 Gew.-% wässrigen Lösung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  vorgelöst und die Reaktion durch Zugabe dieser Lösung gestartet.

Nach der gewünschten Reaktionszeit wird die Reaktionsmischung in 100 mL Methanol gefällt. Anschließend wird der Kautschuk in wenig  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst, mit ca. 5 mg BKF versetzt und im Feinvakuum getrocknet.

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

$\delta$  / ppm = 5,19 – 5,69 (m,  $\text{H}^{2,3,7,10,11}$ ); 4,88 – 5,14 (m,  $\text{H}^8$ ); 2,50 – 3,09 (m,  $\text{H}^{14,16,17,21,22,24,25}$ ); 1,24 – 2,26 (m,  $\text{H}^{1,4,5,9,12,13,15,18-20,23}$ ).

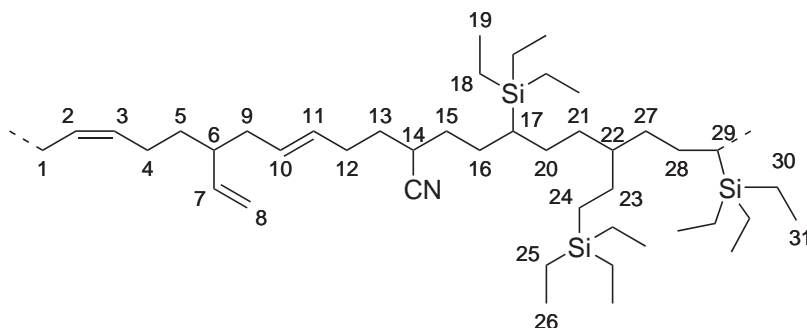
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):

$\delta$  / ppm = 134,63; 134,50; 133,99; 133,81; 132,68; 131,70; 128,34; 126,89; 126,71; 125,57; 125,02; 121,80; 121,68; 58,40; 58,04; 57,51; 35,16; 32,45; 32,33; 31,31; 30,06; 29,10; 28,51.

IR (ATR-Modus):

$\tilde{\nu}$  /  $\text{cm}^{-1}$  = 2946 (w); 2908 (s); 2840 (s); 2231 (s); 1429 (s); 1346 (w); 1259 (s); 1086 (m); 1016 (w); 962 (s); 906 (m); 874 (m); 795 (m); 690 (w).

### 7.3.5 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Hydrosilylierung von NBR mit dem *Karstedt*-Katalysator



Für die Hydrosilylierung werden 0,50 g NBR unter Argon-Atmosphäre in 55 mL trockenem THF gelöst. Anschließend wird der Katalysator in 2 mL trockenem THF gelöst und zugesetzt. Die Reaktionsmischung wird für 48 h auf 66 °C erhitzt.

Nach der gewünschten Reaktionszeit wird die Reaktionsmischung in 1000 mL Methanol gefällt. Anschließend wird der Kautschuk in wenig  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst, mit ca. 5 mg BKF versetzt und im Feinvakuum getrocknet.

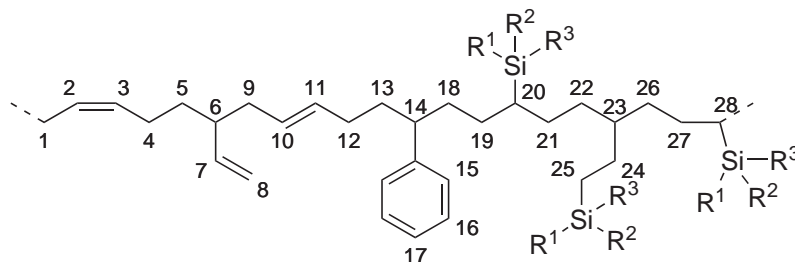
$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):

$\delta$  / ppm = 5,30 – 5,68 (m,  $\text{H}^{2,3,7,10,11}$ ); 5,08 – 5,15 (m,  $\text{H}^8$ ); 2,45 – 2,74 (m,  $\text{H}^6$ ); 1,02 – 2,36 (m,  $\text{H}^{1,4,5,9,12,13,15-17,20-24,27-29}$ ); 0,90 (t,  $\text{H}^{19,26,31}$ ); 0,48 (q,  $\text{H}^{18,25,30}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):

$\delta$  / ppm = 129,89; 128,99; 126,98; 126,49; 121,96; 34,50; 31,15; 30,13; 21,05; 7,70; 3,34; 1,20.

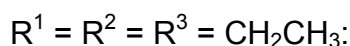
### 7.3.6 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Hydrosilylierung von SBR mit dem *Karstedt*-Katalysator



Zur Herstellung von vorgetrocknetem SBR werden 10,0 g SBR in 140 mL Chlorbenzol gelöst. Anschließend wird der Restgehalt an Wasser azeotrop abdestilliert ( $T_s = 123\text{ °C}$ ). Die verbliebene chlorbenzolitische Lösung von SBR wird mit 20 mg BKF versetzt und im Feinvakuum getrocknet.

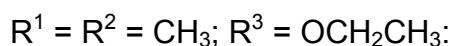
Für die Hydrosilylierung werden 0,50 g SBR unter Argon-Atmosphäre in 55 mL trockenem THF gelöst. Anschließend wird der Katalysator in 2 mL trockenem THF gelöst und zugesetzt. Die Reaktionsmischung wird für 48 h auf  $66\text{ °C}$  erhitzt.

Nach der gewünschten Reaktionszeit wird die Reaktionsmischung in 1000 mL Methanol gefällt. Anschließend wird der Kautschuk in wenig  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst, mit ca. 5 mg BKF versetzt und im Feinvakuum getrocknet.



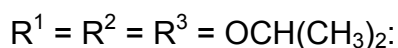
$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):

$\delta / \text{ppm} = 6,91 - 7,19$  (m,  $\text{H}^{15-17}$ );  $5,30 - 5,68$  (m,  $\text{H}^{2,3,7,10,11}$ );  $4,62 - 5,17$  (m,  $\text{H}^8$ );  $2,45 - 2,74$  (m,  $\text{H}^6$ );  $1,02 - 2,35$  (m,  $\text{H}^{1,4,5,9,12,13,18-28}$ );  $0,92$  (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7,8\text{ Hz}$ ,  $\text{Si-CH}_2\text{-CH}_3$ );  $0,48$  (m,  $\text{Si-CH}_2\text{-CH}_3$ ).



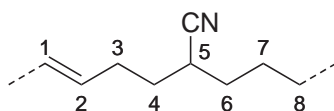
$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):

$\delta / \text{ppm} = 6,91 - 7,19$  (m,  $\text{H}^{15-17}$ );  $5,30 - 5,68$  (m,  $\text{H}^{2,3,7,10,11}$ );  $4,62 - 5,17$  (m,  $\text{H}^8$ );  $3,73$  (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 6,6\text{ Hz}$ ,  $\text{Si-OCH}_2\text{CH}_3$ );  $2,45 - 2,74$  (m,  $\text{H}^6$ );  $0,68 - 2,35$  (m,  $\text{H}^{1,4,5,9,12,13,18-28}$ ,  $\text{Si-CH}_3$ ,  $\text{Si-OCH}_2\text{CH}_3$ ).



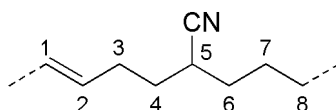
$\delta$  / ppm = 6,91 – 7,19 (m, H<sup>15-17</sup>); 5,30 – 5,68 (m, H<sup>2,3,7,10,11</sup>); 4,62 – 5,17 (m, H<sup>8</sup>); 3,73 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6,7 Hz, Si-OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 2,45 – 2,74 (m, H<sup>6</sup>); 0,68 – 2,35 (m, H<sup>1,4,5,9,12,13,18-28</sup>, Si-OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

### 7.3.7 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Screening-Versuche der ROMP von Cyanocyclooct-4-en



60,8 mg Cyanocyclooct-4-en (0,45 mmol) und 30 mg Undecan als interner Standard (0,19 mmol) werden in 9 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in eine GC-Gefäß mit Septum bei 30 °C gelöst. Zur Bestimmung der anfänglichen Flächenverhältnisse wird eine GC-Probe entnommen. Die 10fache Menge der benötigten Katalysatormenge wird in 1 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst. Die ROMP wird durch Zugabe von 0,1 mL dieser Lösung gestartet. Die Probe wird mittels eines Heizblocks auf 30 °C erhitzt. Die Probennahme erfolgt automatisch durch den Gaschromatographen.

### 7.3.8 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die ROMP von Cyanocyclooct-4-en



500 mg Cyanocyclooct-4-en (3,70 mmol) und 250 mg Undecan als interner Standard (1,60 mmol) werden in 6 mL trockenem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei 30 °C unter Argon-Atmosphäre gelöst. Der Katalysator wird in 3,2 mL trockenem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zugespritzt. Zur Bestimmung der GC- und GPC-Kinetik werden 0,44 mL Reaktionslösung entnommen und mit 40 µL Ethylvinylether für 20 min gerührt.

Nach 4 h Reaktionszeit wird die Polymerisation durch Zusatz von 1 mL Ethylvinylether gestoppt und das Polymer in 100 mL Methanol gefällt. Anschließend wird der Kautschuk in wenig CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst, mit ca. 5 mg BKF versetzt und im Feinvakuum getrocknet.

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

$\delta$  / ppm = 5,31 – 5,51 (m, 2H,  $\text{H}^{1,2}$ ); 2,46 – 2,54 (m, 1H,  $\text{H}^5$ ); 1,91 – 2,33 (m, 4H,  $\text{H}^{3,8}$ ); 1,36 – 1,74 (m, 6H,  $\text{H}^{4,6,7}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):

$\delta$  / ppm = 131,32; 130,27; 130,09; 128,99; 122,28; 32,13; 31,81; 31,09; 30,25; 27,29; 27,08.

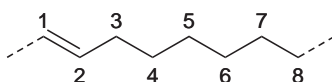
DSC (10 °C/min):

$T_g = -28,8$  °C

IR (ATR-Modus):

$\tilde{\nu}$  /  $\text{cm}^{-1}$  = 2993 (w); 2918 (s); 2846 (s); 2223 (m); 1450 (s); 1442 (s); 1259 (s); 1076 (m); 1016 (m); 964 (s); 871 (m); 796 (s); 723 (m); 707 (m).

### 7.3.9 Polycycloocten



408 mg Cycloocten (3,70 mmol) und 250 mg Undecan als interner Standard (1,60 mmol) werden in 6 mL trockenem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei 30 °C unter Argon-Atmosphäre gelöst. 3,14 mg *Grubbs II-Katalysator* (3,70  $\mu\text{mol}$ ; 0,1 mol%) werden in 3,2 mL trockenem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zugespritzt. Zur Bestimmung der GC- und GPC-Kinetik werden 0,44 mL Reaktionslösung entnommen und mit 40  $\mu\text{L}$  Ethylvinylether für 20 min gerührt.

Nach 4 h Reaktionszeit wird die Polymerisation durch Zusatz von 1 mL Ethylvinylether gestoppt und das Polymer in 100 mL Methanol gefällt. Anschließend wird das Polymer in wenig  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst, mit ca. 5 mg BKF versetzt und im Feinvakuum getrocknet.

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

$\delta$  / ppm = 5,25 – 5,43 (m, 2H,  $\text{H}^{1,2}$ ); 1,84 – 2,05 (m, 4H,  $\text{H}^{3,8}$ ); 1,19 – 1,34 (m, 8H,  $\text{H}^{4,5,6,7}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):

$\delta$  / ppm = 130,50; 32,81; 30,10; 29,83; 29,24.

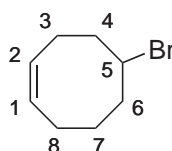
DSC (10 °C/min):

$T_m$  = 53,3 °C

IR (ATR-Modus):

$\tilde{\nu}$  /  $\text{cm}^{-1}$  = 2997 (w); 2914 (s); 2848 (s); 1468 (s); 1441 (m); 966 (s); 858 (w); 798 (w); 717 (m).

### 7.3.10 5-Bromcycloocten



Zu 37,0 g einer 33 Gew.-% Lösung von HBr in Eisessig (151 mmol; 0,93 Äq.) werden 20 mL *cis,cis*-1,5-Cyclooctadien (17,6 g; 163 mmol) langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wird für 17 h bei Raumtemperatur gerührt. Die braune Lösung wird in 400 mL kaltes Wasser gegossen und anschließend dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gewaschen, über  $\text{CaCl}_2$  getrocknet, filtriert und im Vakuum vom Lösemittel befreit. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (Kieselgel; Pentan;  $R_f$  = 0,77) werden 21,7 g 5-Bromcycloocten als schwach gelbe Flüssigkeit erhalten (115 mmol; 76%).

$M$  = 189,09 g/mol

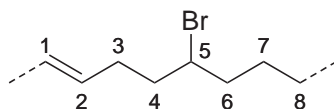
$^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):

$\delta$  / ppm = 5,60 – 5,70 (m, 2H,  $\text{H}^{1,2}$ ); 4,29 – 4,37 (m, 1H,  $\text{H}^5$ ); 2,14 – 2,42 (m, 8H,  $\text{H}^{3,4,7,8}$ ); 1,73 – 1,75 (m, 1H,  $\text{H}^6$ ); 1,50 – 1,63 (m, 1H,  $\text{H}^6$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):

$\delta$  / ppm = 129,56; 129,14; 55,66; 39,72; 36,54; 26,99; 25,23; 25,16.

### 7.3.11 Poly(5-bromcycloocten)



700 mg 5-Bromcycloocten (3,70 mmol) und 250 mg Undecan als interner Standard (1,60 mmol) werden in 6 mL trockenem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei 30 °C unter Argon-Atmosphäre gelöst. 3,14 mg *Grubbs II-Katalysator* (3,70  $\mu\text{mol}$ ; 0,1 mol%) werden in 3,2 mL trockenem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zugespritzt. Zur Bestimmung der GC- und GPC-Kinetik werden 0,44 mL Reaktionslösung entnommen und mit 40  $\mu\text{L}$  Ethylvinylether für 20 min gerührt.

Nach 4 h Reaktionszeit wird die Polymerisation durch Zusatz von 1 mL Ethylvinylether gestoppt und das Polymer in 100 mL Methanol gefällt. Anschließend wird der Kautschuk in wenig  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst, mit ca. 5 mg BKF versetzt und im Feinvakuum getrocknet.

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

$\delta$  / ppm = 5,30 – 5,58 (m, 2H,  $\text{H}^{1,2}$ ); 3,93 – 4,09 (m, 1H,  $\text{H}^5$ ); 1,29 – 2,35 (m, 10H,  $\text{H}^{3,4,6,7,8}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):

$\delta$  / ppm = 129,67; 128,56; 57,79; 38,54; 31,89; 30,53; 27,37; 27,02.

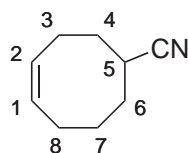
DSC (10 °C/min):

$T_g$  = -48,1 °C

IR (ATR-Modus):

$\tilde{\nu}$  /  $\text{cm}^{-1}$  = 2994 (w); 2912 (s); 2837 (s); 1653 (w); 1632 (w); 1448 (s); 1429 (s); 1350 (m); 1284 (m); 1255 (m); 1214 (m); 1074 (m); 1014 (m); 962 (s); 848 (m); 796 (m); 734 (m); 615 (s).

### 7.3.12 Cyanocyclooct-4-en



Zu 12,4 g 5-Bromcycloocten (65,6 mmol) in 100 mL DMSO werden 6,25 g KCN (96,0 mmol; 1,5 Äq.) in 10 mL H<sub>2</sub>O zugetropft. Die Reaktionsmischung wird für 20 h bei 80 °C gerührt. Die braune Lösung wird mit 150 mL H<sub>2</sub>O verdünnt und dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit H<sub>2</sub>O gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und im Vakuum vom Lösemittel befreit. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (Kieselgel; Pentan : Essigester 20 : 1; R<sub>f</sub> = 0,35) werden 2,87 g Cyanocyclooct-4-en als schwach gelbe Flüssigkeit erhalten (21,2 mmol; 32%).

M = 135,21 g/mol

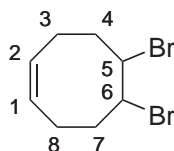
<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):

$\delta$  / ppm = 5,55 – 5,71 (m, 2H, H<sup>1,2</sup>); 2,70 – 2,77 (m, 1H, H<sup>5</sup>); 2,18 – 2,46 (m, 2H, H<sup>3</sup>); 2,06 – 2,17 (m, 2H, H<sup>8</sup>); 1,38 – 2,00 (m, 6H, H<sup>4,6,7</sup>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):

$\delta$  / ppm = 130,88; 129,06; 123,56; 32,31; 29,56; 28,34; 27,15; 25,22; 23,54.

### 7.3.13 5,6-Dibromcycloocten



Zu 8 g *cis,cis*-1,5-Cyclooctadien (72,5 mmol) in 50 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> werden 11,4 g Br<sub>2</sub> (72,5 mmol; 1,0 Äq.) in 10 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei -50 °C innerhalb von 1 h zugetropft. Die Reaktionsmischung wird für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird im Vakuum vom Lösemittel befreit. Nach der destillativen Reinigung (T<sub>s</sub> = 115 °C; 8 mbar) werden 5,33 g 5,6-Dibromcycloocten als schwach gelbe Flüssigkeit erhalten (29,9 mmol; 27%).

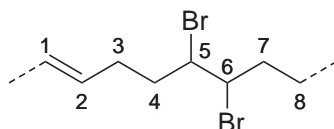


$M = 267,99 \text{ g/mol}$

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

$\delta / \text{ppm} = 5,61 - 5,64$  (m, 2H,  $\text{H}^{1,2}$ );  $4,62 - 4,64$  (m, 2H,  $\text{H}^{5,6}$ );  $2,52 - 2,73$  (m, 4H,  $\text{H}^{3,8}$ );  $2,17 - 2,26$  (m, 4H,  $\text{H}^{4,7}$ ).

### 7.3.14 Poly(5,6-dibromcycloocten)



992 mg 5,6-Dibromcycloocten (3,70 mmol) und 250 mg Undecan als interner Standard (1,60 mmol) werden in 6 mL trockenem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $30^\circ\text{C}$  unter Argon-Atmosphäre gelöst. 3,14 mg *Grubbs II-Katalysator* (3,70  $\mu\text{mol}$ ; 0,1 mol%) werden in 3,2 mL trockenem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zugespritzt. Zur Bestimmung der GC- und GPC-Kinetik werden 0,44 mL Reaktionslösung entnommen und mit 40  $\mu\text{L}$  Ethylvinylether für 20 min gerührt.

Nach 4 h Reaktionszeit wird die Polymerisation durch Zusatz von 1 mL Ethylvinylether gestoppt und das Polymer in 100 mL Methanol gefällt. Anschließend wird der Kautschuk in wenig  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst, mit ca. 5 mg BKF versetzt und im Feinvakuum getrocknet.

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

$\delta / \text{ppm} = 5,34 - 5,55$  (m, 2H,  $\text{H}^{1,2}$ );  $4,09 - 4,29$  (m, 2H,  $\text{H}^{5,6}$ );  $2,24 - 2,38$  (m, 2H,  $\text{H}^{3a,8a}$ );  $2,00 - 2,19$  (m, 4H,  $\text{H}^{4,7}$ );  $1,80 - 2,00$  (m, 2H,  $\text{H}^{3b,8b}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):

$\delta / \text{ppm} = 130,37; 130,10; 129,14; 126,69; 59,05; 34,70; 30,84; 30,32.$

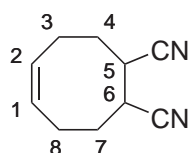
DSC (10  $^\circ\text{C}/\text{min}$ ):

$T_g = 11,9^\circ\text{C}$

IR (ATR-Modus):

$\tilde{\nu}$  /  $\text{cm}^{-1}$  = 2945 (s); 2910 (s); 2845 (s); 1720 (w); 1460 (m); 1442 (s); 1360 (m); 1260 (m); 1228 (m); 1176 (m); 1090 (m); 1024 (m); 970 (s); 908 (m); 860 (m); 800 (m); 733 (m).

### 7.3.15 1,2-Dicyanocyclooct-5-en



Zu 8,93 g 5,6-Dibromcycloocten (33,3 mmol) in 65 mL DMSO werden 6,51 g KCN (99,9 mmol; 3 Äq.) in 15 mL  $\text{H}_2\text{O}$  zugetropft. Die Reaktionsmischung wird für 24 h bei 80 °C gerührt. Die braune Lösung wird mit 200 mL  $\text{H}_2\text{O}$  verdünnt und dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, filtriert und im Vakuum vom Lösemittel befreit. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (Kieselgel;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ;  $R_f = 0,54$ ) werden 0,61 g 1,2-Dicyanocyclooct-5-en als schwach gelbe Flüssigkeit erhalten (3,8 mmol; 11%).

$M = 160,22$  g/mol

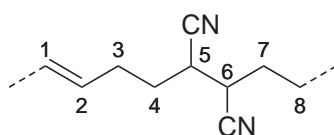
$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):

$\delta$  / ppm = 5,65 – 5,76 (m, 2H,  $\text{H}^{1,2}$ ); 3,11 – 3,22 (m, 2H,  $\text{H}^{5,6}$ ); 2,47 – 2,60 (m, 2H,  $\text{H}^{3a,8a}$ ); 2,05 – 2,32 (m, 4H,  $\text{H}^{3b,4a,7a,8b}$ ); 1,80 – 1,90 (m, 2H,  $\text{H}^{4b,7b}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):

$\delta$  / ppm = 130,05; 119,43; 30,89; 23,01.

### 7.3.16 Poly(1,2-dicyanocyclooct-5-en)



593 mg 1,2-Dicyanocyclooct-5-en (3,70 mmol) und 250 mg Undecan als interner Standard (1,60 mmol) werden in 6 mL trockenem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei 30 °C unter Argon-Atmosphäre gelöst. 3,14 mg *Grubbs II-Katalysator* (3,70  $\mu\text{mol}$ ; 0,1 mol%) werden in 3,2 mL trockenem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zugespritzt. Zur Bestimmung der GC- und GPC-Kinetik werden 0,44 mL Reaktionslösung entnommen und mit 40  $\mu\text{L}$  Ethylvinylether für 20 min gerührt.

Nach 4 h Reaktionszeit wird die Polymerisation durch Zusatz von 1 mL Ethylvinylether gestoppt und in 100 mL Methanol gefällt. Anschließend wird der Kautschuk in wenig  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst, mit ca. 5 mg BKF versetzt und im Feinvakuum getrocknet.

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

$\delta$  / ppm = 5,39 – 5,81 (m, 2H,  $\text{H}^{1,2}$ ); 3,15 – 3,25 (m, 2H,  $\text{H}^{5,6}$ ); 2,49 – 2,56 (m, 2H,  $\text{H}^{3a,8a}$ ); 2,14 – 2,23 (m, 4H,  $\text{H}^{4,7}$ ); 1,78 – 1,91 (m, 2H,  $\text{H}^{3b,8b}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):

$\delta$  / ppm = 130,02; 119,43; 31,07; 30,85; 22,91.

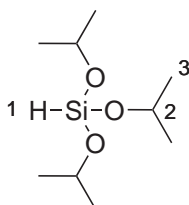
DSC (10 °C/min):

$T_g$  = -3,35 °C

IR (ATR-Modus):

$\tilde{\nu}$  /  $\text{cm}^{-1}$  = 3022 (m); 2926 (s); 2864 (s); 2241 (s); 1468 (s); 1443 (s); 1261 (s); 1090 (s); 1020 (s); 883 (m); 796 (m); 768 (m); 727 (s).

### 7.3.17 Triisopropoxysilan



Zu 9,02 g trockenem Isopropanol (150 mmol) und 12,1 mL Pyridin (150 mmol; 1 Äq.) in 100 mL trockenem Diethylether werden innerhalb 1 h unter Argon-Atmosphäre 5,08 g  $\text{HSiCl}_3$  (37,5 mmol; 0,25 Äq.) in 50 mL trockenem Diethylether bei 0 – 5 °C zugetropft. Die Reaktionsmischung wird für 17 h bei Raumtemperatur gerührt. Die

Suspension wird filtriert und der Rückstand zweimal mit Diethylether gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden im Vakuum vom Lösemittel befreit. Nach der destillativen Reinigung ( $T_s = 57\text{ °C}$ ; 23 mbar) werden 2,87 g Triisopropoxysilan als farblose Flüssigkeit erhalten (13,9 mmol; 37%).

$M = 206,35\text{ g/mol}$

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

$\delta / \text{ppm} = 4,32$  (s, 1H,  $\text{H}^1$ ); 4,24 (heptett, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6,1\text{ Hz}$ ,  $\text{H}^2$ ); 2,10 (dd, 18H,  $^3J_{\text{HH}} = 6,1\text{ Hz}$ ,  $^2J_{\text{HH}} = 0,5\text{ Hz}$ ,  $\text{H}^3$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):

$\delta / \text{ppm} = 65,55; 25,64$ .

## 8 Anhang

### 8.1 Tabellen zur Kreuzmetathese von HNBR und MVQ

Tabelle 29: Orientierende Versuche zur *Grubbs-Hoveyda*-katalysierten Kreuzmetathese von HNBR und MVQ in Substanz (ca. 4 h; *Kapitel 4.1.1.1.3*)

MVQ-Anteil Gew.-%	T <sub>H2O</sub> °C	c <sub>Kat</sub> phr	S <sub>25</sub> MPa	S <sub>100</sub> MPa	S <sub>300</sub> MPa	EB %	TS MPa
9,4	15	0	0,47	0,97	1,89	713	7,67
		0,30	0,49	0,96	1,51	671	4,97
10 30	adiabatisch	0	0,43	0,77	1,22	822	8,28
		0,30	0,50	1,25	2,39	662	3,59
9,4 9,4 20	30	0	0,41	0,68	0,86	922	6,22
		0,01	0,42	0,73	1,08	879	8,85
		0,30	0,49	1,07	2,08	723	7,46
9,4	50	0	0,44	0,76	0,92	810	8,62
		0,01	0,44	0,79	1,18	820	7,78
9,4 9,4 20 30	70	0	0,43	0,79	1,22	755	6,89
		0,01	0,45	0,77	0,97	821	7,72
		0,01	0,48	1,00	1,79	793	7,96
		0,01	0,53	-	-	76	1,01

**Tabelle 30: Grubbs-Hoveyda-katalysierte Kreuzmetathese von HNBR und MVQ in Substanz unter optimierten Bedingungen (60 °C; 4 h; Kapitel 4.1.1.2.3)**

MVQ-Anteil Gew.-%	c <sub>Kat</sub> phr	M <sub>n</sub> g/mol	M <sub>w</sub> g/mol	M <sub>z</sub> g/mol	PDI
100	0	138.000	304.000	640.000	2,20
0	0	31.000	156.000	867.000	4,99
10	0	78.000	224.000	549.000	2,88
	0,1	2092.000 / 83.000 <sup>58</sup>	2735.000 / 153.000	3620.000 / 263.000	1,31 / 1,85
	0,3	unlöslich	unlöslich	unlöslich	unlöslich
20	0	75.000	189.000	419.000	2,51
	0,1	2334.000 / 73.000	3291.000 / 131.000	5040.000 / 212.000	1,40 / 1,81
	0,3	unlöslich	unlöslich	unlöslich	unlöslich
10	3 · 0	65.000	161.000	329.000	2,46
	3 · 0,1	60.000	250.000	1724.000	4,17
20	3 · 0	65.000	167.000	389.000	2,56
	3 · 0,1	1702.000 / 43.000	2256.000 / 81.000	3017.000 / 129.000	1,33 / 1,90

<sup>58</sup> Es wurden mittels GPC zwei Peaks detektiert.

## 8.2 Tabelle zur Epoxidierung

Tabelle 31: Epoxidierung von NBR mit MTO/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (4 Gew.-% in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 0 → RT; Kapitel 4.2.1)

MTO-Menge mol%	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Menge Äq.	Zeit h	Zugabeart	C <sub>exp</sub> <sup>59</sup> %	H <sub>exp</sub> <sup>60</sup> %	N <sub>exp</sub> <sup>61</sup> %	Vinylgehalt %
0	0	0	-	81,10	10,04	9,12	7,7
0,5	0,25	2	einzel zugeben	80,15	9,14	8,88	11,3
		4	einzel zugeben	78,76	8,85	8,67	8,6
		5	einzel zugeben	n.b.	n.b.	n.b.	7,7
0,5	0,5	2	einzel zugeben	76,40	9,31	8,54	13,1
		4	einzel zugeben	79,81	9,95	8,33	10,4
		4	einzel zugeben	80,02	9,48	8,99	6,8
		4	vorlösen	77,85	8,92	8,47	7,7
		4	vorlösen	79,19	9,02	8,62	unlöslich
		4	MTO in H <sub>2</sub> O vorlösen	78,42	8,98	8,58	6,8
0,5	0,75	2	einzel zugeben	79,94	10,32	8,80	11,3
		4	einzel zugeben	80,24	8,84	8,96	7,7
		4	einzel zugeben	79,44	8,87	8,91	7,7
0,5	1	4	einzel zugeben	79,74	9,96	8,93	7,7
		4	vorlösen	78,17	8,88	8,78	6,8
		4	vorlösen	78,41	8,95	8,84	5,8
		4	MTO in H <sub>2</sub> O vorlösen	78,80	8,98	7,35	5,8
		24	einzel zugeben	78,71	9,45	8,69	7,7
0,5	2	4	vorlösen	79,23	8,88	8,79	6,8
		4	MTO in H <sub>2</sub> O vorlösen	78,90	9,13	8,55	7,7
1	1	4	einzel zugeben	n.b.	n.b.	n.b.	9,5
		4	vorlösen	74,50	8,53	8,40	unlöslich
2	1	4	einzel zugeben	74,63	7,96	8,21	unlöslich
		4	vorlösen	72,02	8,46	7,54	unlöslich
2	2	4	vorlösen	72,08	8,25	8,05	unlöslich

<sup>59</sup> mittels Elementaranalyse bestimmter Kohlenstoffgehalt

<sup>60</sup> mittels Elementaranalyse bestimmter Wasserstoffgehalt

<sup>61</sup> mittels Elementaranalyse bestimmter Stickstoffgehalt

### 8.3 Tabelle zur Hydrosilylierung von NBR

Tabelle 32: Hydrosilylierung von NBR mit  $\text{HSiEt}_3$  mit dem *Karstedt*-Katalysator (1 Gew.-% in THF, 48 h, 66 °C; Kapitel 0)

$C_{\text{Kat}}$ mol%	Silanmenge Äq.	$C_{\text{exp}}$ %	$H_{\text{exp}}$ %	$N_{\text{exp}}$ %	$Si_{\text{exp}}^{62}$ %	Hydrosilylierungsgrad		Vinylgehalt %
						EA <sup>63</sup> %	NMR <sup>64</sup> %	
0,02	0,5	76,43	9,18	7,20	3,37	31,0	4,8	5,8
0,1	0,5	78,85	10,24	7,58	2,26	20,8	13,0	3,9
		78,68	8,96	8,37	1,61	14,8	8,3	4,9
0,1	1	77,69	9,48	7,92	2,67	24,5	23,7	1,0
		78,17	9,43	7,78	2,10	19,3	18,7	0,0
0,1	2	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0,0	33,0	1,0
		n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0,0	unlöslich	unlöslich

### 8.4 Tabellen zur Hydrosilylierung von SBR

Tabelle 33: Hydrosilylierung von unvorbehandeltem SBR mit dem *Karstedt*-Katalysator (1 Gew.-% in THF, 48 h, 66 °C; Kapitel 4.4.1)

$C_{\text{Kat}}$ mol%	Silan	Silanmenge Äq.	$C_{\text{exp}}$ %	$H_{\text{exp}}$ %	$Si_{\text{exp}}$ %	Hydrosilylierungsgrad		Vinylgehalt %
						EA %	NMR %	
0,05	$\text{HSiEt}_3$	0,5	88,99	10,39	0,62	5,7	4,7	62,1
		2	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	30,6	59,2
0,1	$\text{HSiEt}_3$	0,5	87,61	10,45	1,84	16,9	9,1	58,7
		0,5	87,02	10,88	1,66	15,3	10,7	60,1
			87,10	10,70	1,42	13,0		
0,1	$\text{HSiEt}_3$	1	86,93	11,06	3,17	29,1	20,9	61,6
		1	85,25	11,75	2,44	22,4	18,0	62,5
			86,61	11,16	1,82	16,7		
0,1	$\text{HSiEt}_3$	2	82,51	11,89	4,57	42,0	40,0	54,0
0,1	$\text{HSiMe}_2(\text{OEt})$	1	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	unlöslich	unlöslich
		2	69,01	10,45	11,19	95,6	unlöslich	unlöslich

<sup>62</sup> mittels Elementaranalyse bestimmter Silicium-Gehalt

<sup>63</sup> über den mittels Elementaranalyse bestimmten Silicium-Gehalt der Probe ermittelter Hydrosilylierungsgrad

<sup>64</sup> über den mittels <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch bestimmter Hydrosilylierungsgrad



**Tabelle 34: Hydrosilylierung von vorgetrocknetem SBR mit dem *Karstedt*-Katalysator (1 Gew.-% in THF, 48 h, 66 °C; *Kapitel 4.4.2*)**

C <sub>Kat</sub> mol%	Silan	Silanmenge Äq.	C <sub>exp</sub> %	H <sub>exp</sub> %	Si <sub>exp</sub> %	Hydrosilylierungsgrad		Vinylgehalt %
						EA %	NMR %	
0,1	HSiEt <sub>3</sub>	1	86,72	10,19	1,60	14,7	12,3	60,6
0,1		2	86,12	10,74	3,18	29,2	23,0	57,1
0,5		2	80,67	11,22	5,42	49,8	57,8	44,4
0,1	HSiMe <sub>2</sub> (OEt)	1	70,72	11,97	6,53	55,8	47,0	14,0
		1	87,17	9,97	0,49	4,2	2,0	64,9
		2	80,04	10,40	6,52	55,7	16,7	25,3
0,1	HSiMe(OEt) <sub>2</sub>	1	78,24	10,25	5,13	52,1	unlöslich	unlöslich
		2	66,91	9,94	9,66	98,2	unlöslich	unlöslich
0,1	HSi(OiPr) <sub>3</sub>	1	81,13	9,97	2,50	35,1	unlöslich	unlöslich
		1	81,68	10,25	4,29	60,3	9,1	61,6
			n.b.	n.b.	2,99	42,0		
		1	78,70	9,71	4,08	57,3	unlöslich	unlöslich

## 8.5 Tabellen zur ROMP von Cyclooctenen

**Tabelle 35: ROMP von Cycloocten (0,1 mol% *Grubbs II*-Katalysator, 30 °C, 0,40 mol/L in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; *Kapitel 4.5.2*)**

t h	M <sub>n</sub> g/mol	M <sub>w</sub> g/mol	PDI	Kettenlänge
0,0	110	110	1,00	1
0,1	74.149	110.362	1,49	673
0,3	59.381	89.059	1,50	539
0,5	54.861	84.661	1,54	498
0,8	51.098	79.388	1,55	464
1,0	50.435	78.708	1,56	458
1,5	51.168	78.808	1,54	464
2,0	47.258	73.581	1,56	429
2,5	51.234	79.335	1,55	465
3,0	49.660	77.495	1,56	451
3,5	50.635	78.238	1,55	459
4,0	48.324	76.465	1,58	439

**Tabelle 36: ROMP von 5-Bromcycloocten (0,1 mol% Grubbs II-Katalysator, 30 °C, 0,40 mol/L in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; Kapitel 4.5.2)**

t h	M <sub>n</sub> g/mol	M <sub>w</sub> g/mol	PDI	Kettenlänge
0,0	189	189	1,00	1
0,3	135.600	219.400	1,62	717
0,5	108.100	168.900	1,56	572
0,8	102.600	159.600	1,56	543
1,0	98.700	153.000	1,55	522
1,3	93.500	143.200	1,53	494
1,5	92.200	140.200	1,52	488
2,0	88.200	134.100	1,52	466
2,5	92.800	138.200	1,49	491
3,0	88.100	132.900	1,51	466
3,5	87.300	130.900	1,50	462
4,0	86.900	131.200	1,51	460

**Tabelle 37: ROMP von 5,6-Dibromcycloocten (0,1 mol% Grubbs II-Katalysator, 30 °C, 0,40 mol/L CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; Kapitel 4.5.2)**

t h	M <sub>n</sub> g/mol	M <sub>w</sub> g/mol	PDI	Kettenlänge
0,0	268	268	1,00	1
0,5	71.893	102.789	1,43	268
0,8	69.846	98.492	1,41	261
1,0	61.758	89.485	1,45	230
1,3	-	-	-	-
1,5	60.308	84.291	1,40	225
1,8	61.092	86.701	1,42	228
2,0	58.744	81.746	1,39	219
2,5	59.744	85.574	1,43	223
3,0	61.923	87.806	1,42	231
3,5	62.709	89.131	1,42	234
4,0	62.594	89.547	1,43	234

**Tabelle 38: ROMP von Cyanocyclooct-4-en (0,05 mol% Grubbs II-Katalysator, 30 °C, 0,40 mol/L in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; Kapitel 4.5.1.2.1)**

t h	M <sub>n</sub> g/mol	M <sub>w</sub> g/mol	PDI	Kettenlänge
0,0	135	135	1,00	1
0,5	87.900	122.000	1,39	650
0,8	95.500	151.700	1,59	706
1,0	162.700	229.200	1,41	1.203
1,3	162.000	245.200	1,51	1.198
1,5	168.900	274.300	1,62	1.249
1,8	175.400	288.200	1,64	1.297
2,0	179.200	298.500	1,67	1.325
2,5	208.900	335.600	1,61	1.545
3,0	197.400	336.300	1,70	1.460
3,5	201.700	347.700	1,72	1.492
4,0	212.000	348.900	1,65	1.568

**Tabelle 39: ROMP von Cyanocyclooct-4-en (0,1 mol% Grubbs II-Katalysator, 30 °C, 0,40 mol/L in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; Kapitel 4.5.1.2)**

t h	M <sub>n</sub> g/mol	M <sub>w</sub> g/mol	PDI	Kettenlänge
0,0	135	135	1,00	1
0,3	74.400	122.900	1,65	550
0,5	122.300	199.400	1,63	905
0,8	130.500	218.900	1,68	965
1,0	131.900	230.600	1,75	976
1,3	127.200	221.400	1,74	941
1,5	124.400	221.600	1,78	920
1,8	124.700	225.900	1,81	922
2,0	135.600	252.600	1,86	1.003
2,5	141.200	255.700	1,81	1.044
3,0	136.800	244.800	1,79	1.012
3,5	114.100	203.400	1,78	844
4,0	112.900	204.000	1,81	835

**Tabelle 40: ROMP von Cyanocyclooct-4-en (0,2 mol% Grubbs II-Katalysator, 30 °C, 0,40 mol/L in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; Kapitel 4.5.1.2)**

t h	M <sub>n</sub> g/mol	M <sub>w</sub> g/mol	PDI	Kettenlänge
0,0	135	135	1,00	1
0,3	94.188	139.787	1,48	697
0,5	98.388	155.318	1,58	728
0,8	104.314	158.849	1,52	771
1,0	100.874	160.077	1,59	746
1,3	90.895	144.040	1,58	672
1,5	87.861	138.707	1,58	650
1,8	77.560	124.442	1,60	574
2,0	76.989	124.727	1,62	569
2,5	79.286	123.345	1,56	586
3,0	70.710	116.353	1,65	523
3,5	58.069	107.039	1,84	429
4,0	69.459	115.149	1,66	514

**Tabelle 41: ROMP von Cyanocyclooct-4-en (0,3 mol% Grubbs II-Katalysator, 30 °C, 0,40 mol/L in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; Kapitel 4.5.1.2)**

t h	M <sub>n</sub> g/mol	M <sub>w</sub> g/mol	PDI	Kettenlänge
0,0	135	135	1,00	1
0,5	87.693	145.912	1,66	649
0,8	87.763	152.263	1,73	649
1,0	76.648	142.206	1,86	567
1,3	74.271	132.952	1,79	549
1,5	70.638	122.235	1,73	522
1,8	65.082	118.879	1,83	481
2,0	66.604	117.930	1,77	493
2,5	64.727	112.570	1,74	479
3,0	60.543	107.913	1,78	448
3,5	62.806	108.164	1,72	465
4,0	61.585	104.871	1,70	455

**Tabelle 42: ROMP von Cyanocyclooct-4-en (0,3 mol% Grubbs III-Katalysator, 30 °C, 0,40 mol/L in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; Kapitel 4.5.1.2)**

t h	M <sub>n</sub> g/mol	M <sub>w</sub> g/mol	PDI	Kettenlänge
0,0	135	135	1	1
0,3	69.233	105.391	1,52	512
0,5	69.957	109.047	1,56	517
0,8	69.237	109.221	1,58	512
1,0	69.705	109.782	1,57	516
1,3	75.222	117.345	1,56	556
1,5	73.077	113.254	1,55	540
1,8	71.408	112.205	1,57	528
2,0	67.477	106.931	1,58	499
2,5	67.731	107.798	1,59	501
3,0	68.102	110.281	1,62	504
3,5	65.169	107.565	1,65	482
4,0	98.822	157.519	1,59	731

**Tabelle 43: ROMP von Cyanocyclooct-4-en (0,3 mol% Grela-Katalysator, 30 °C, 0,40 mol/L in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; Kapitel 4.5.1.2)**

t h	M <sub>n</sub> g/mol	M <sub>w</sub> g/mol	PDI	Kettenlänge
0,0	135	135	1,00	1
0,3	67.275	103.218	1,53	498
0,5	60.439	94.630	1,57	447
0,8	60.529	94.742	1,57	448
1,0	57.529	85.698	1,49	425
1,3	59.136	89.344	1,51	437
1,5	53.768	84.635	1,57	398
1,8	59.107	88.774	1,50	437
2,0	61.786	90.720	1,47	457
3,0	61.280	91.263	1,49	453
3,5	61.441	92.768	1,51	454
4,0	58.490	89.325	1,53	433

**Tabelle 44: ROMP von 1,2-Dicyanocyclooct-5-en (0,1 mol% Grubbs II-Katalysator, 30 °C, 0,40 mol/L in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; Kapitel 4.5.2)**

t h	M <sub>n</sub> g/mol	M <sub>w</sub> g/mol	PDI	Kettenlänge
0,0	160	160	1,00	1
0,3	-	-	-	-
0,5	-	-	-	-
0,8	-	-	-	-
1,0	2.287	459	2,01	21
1,3	2.584	5.779	2,24	23
1,5	2.814	7.354	2,61	26
1,8	2.818	7.092	2,52	26
2,0	2.873	7.769	2,70	26
2,5	2.941	8.466	2,88	27
3,0	3.017	9.066	3,00	27
3,5	3.085	9.922	3,22	28
4,0	3.053	10.102	3,31	28

## Literaturverzeichnis

- [1] W. Obrecht, Vorlesung *Kautschuke*, München 2004.
- [2] C. R. Kumar, S. V. Nair, K. E. George, Z. Oomen, S. Thomas, *Polym. Eng. Sci.* **2003**, *43*, 1555.
- [3] J. Bussink, H. T. van de Grampel Polymer Blends. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley: Weinheim, 2005, S. 7.
- [4] P. Lucas, J. J. Robin, *Adv. Polym. Sci.* **2007**, *209*, 111.
- [5] D. Mangaray, A. B. Parsons Recent Developments in Rubber-Rubber and Rubber-Plastics Blends. In *Current Topics in Elastomer Research*; A. K. Bhowmick, Hrsg.; CRC Press: Boca Raton, 2008; S. 297 - 351.
- [6] M. Vierle, N. Steinhauser, O. Nuyken, W. Obrecht, *Macromol. Mater. Eng.* **2003**, *288*, 209.
- [7] M. Vierle, Diplomarbeit, TU München, 2000.
- [8] J. M. Müller, Dissertation, TU München, 2008.
- [9] A. Nickel, T. Maruyama, H. Tang, P. D. Murphy, B. Greene, N. Yusuff, J. L. Wood, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16300.
- [10] P. A. Evans, J. Cui, S. J. Gharpure, A. Polosukhin, H. R. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14702.
- [11] C. P. Bradshaw, E. J. Howman, L. Turner, *J. Catal.* **1967**, *7*, 269.
- [12] E. O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1964**, *3*, 580.
- [13] G. Natta, G. Dall'Asta, G. Mazzanti, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1964**, *3*, 723.
- [14] R. L. Banks, G. C. Bailey, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1964**, *3*, 170.
- [15] A. M. Rouhi, *Chem. Eng. News* **2002**, *80*, 34.
- [16] J. L. Hérisson, Y. Chauvin, *Makromol. Chem.* **1971**, *141*, 161.
- [17] C. P. Casey, T. J. Burkhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7808.
- [18] T. J. Katz, J. McGinnis, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1592.

- [19] T. J. Katz, R. Rothchild, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2519.
- [20] R. H. Grubbs, P. L. Burk, D. D. Carr, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3265.
- [21] R. H. Grubbs, D. D. Carr, C. Hoppin, P. L. Burk, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 3478.
- [22] K. J. Ivin, J. C. Mol, *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*, Academic Press, San Diego, 1997, S. 7.
- [23] M. S. Sanford, M. Ulman, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 749.
- [24] M. S. Sanford, J. A. Love Mechanism of Ruthenium-Catalyzed Olefin Metathesis Reactions. In *Handbook of Metathesis*; R. H. Grubbs, Hrsg.; Wiley. Weinheim, 2003, Vol. 1, 112 - 131.
- [25] S. B. Garber, J. S. Kingsbury, B. L. Gray, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8168.
- [26] A. Szadkowska, K. Grela, *Curr. Org. Chem.* **2008**, *12*, 1631.
- [27] R. H. Grubbs Preface. In *Handbook of Metathesis*; R. H. Grubbs, Hrsg.; Wiley. Weinheim, 2003, Vol. 1, xxi - xxiv.
- [28] M. Tamm, Vorlesung *Chemie der Übergangsmetalle*, München 2003.
- [29] C. P. Casey, T. J. Burkhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5833.
- [30] T. J. Katz, J. McGinnis, C. Altus, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 606.
- [31] S. J. Lee, J. McGinnis, T. J. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 7818.
- [32] R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6796.
- [33] R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 98.
- [34] C. J. Schaverien, J. C. Dewan, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2771.
- [35] R. R. Schrock, R. T. DePue, J. Feldman, C. J. Schaverien, J. C. Dewan, A. H. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1423.
- [36] R. R. Schrock, J. S. Murdzek, G. C. Bazan, J. Robbins, M. DiMare, M. O'Regan, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3875.
- [37] G. C. Bazan, E. Khosravi, R. R. Schrock, W. J. Feast, V. C. Gibson, M. B. O'Regan, J. K. Thomas, W. M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8378.
- [38] A. H. Hoveyda, R. R. Schrock, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 945-950.
- [39] J. B. Alexander, D. S. La, D. R. Cefalo, A. H. Hoveyda, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4041.

- [40] S. L. Aeilts, D. R. Cefalo, P. J. Bonitatebus, Jr., J. H. Houser, A. H. Hoveyda, R. R. Schrock, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1452.
- [41] S. S. Zhu, D. R. Cefalo, D. S. La, J. Y. Jamieson, W. M. Davis, A. H. Hoveyda, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8251.
- [42] G. Natta, G. Dall'Asta, G. Motroni, *J. Polym. Sci., Polym. Lett.* **1964**, *B2*, 349
- [43] G. Natta, G. Dall'Asta, L. Porri, *Makromol. Chem.* **1965**, *81*, 253.
- [44] J. Lahouste, M. Lemattre, J. C. Muller, C. Stern, *Chem. Abstr.* **1976**, *84*, 122568.
- [45] R. H. Grubbs, T. M. Trnka Ruthenium-Catalyzed Olefin Metathesis. In *Ruthenium in Organic Synthesis*; S. I. Murahashi, Hrsg.; Wiley: Weinheim, 2004, S. 154.
- [46] T. Weskamp, W. C. Schattenmann, M. Spiegler, W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2490.
- [47] M. Scholl, T. M. Trnka, J. P. Morgan, R. H. Grubbs, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2247.
- [48] J. Huang, E. D. Stevens, S. P. Nolan, J. L. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2674.
- [49] M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 953.
- [50] K. Grela, S. Harutyunyan, A. Michrowska, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4038.
- [51] J. O. Krause, O. Nuyken, K. Wurst, M. R. Buchmeiser, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 777.
- [52] J. A. Love, J. P. Morgan, T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4035.
- [53] D. W. Smith, Jr., K. B. Wagener, *Macromolecules* **1993**, *26*, 1633.
- [54] E. Sh. Finkel'shtein, B. Marciniak Preparation of Organosilicon Oligomers and Polymers via the Reaction of Olefin Metathesis. In *Progress in Organosilicon Chemistry*; B. Marciniak, J. Chojnowski, Hrsg.; Gordon and Breach, Langhorne, 1995, S. 445 - 467.
- [55] R. A. Fridman, S. M. Nosakova, L. G. Liberov, A. N. Bashkirov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1977**, 678.
- [56] B. Marciniak, J. Gulinski, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *266*, C19.



- [57] Y. Seki, K. Takeshita, K. Kawamoto, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 369, 117.
- [58] Y. Wakatsuki, H. Yamazaki, M. Nakano, Y. Yamamoto, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 703.
- [59] B. Marciniec, C. Pietraszuk, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 2003.
- [60] B. Marciniec, C. Pietraszuk, *Organometallics* **1997**, 16, 4320.
- [61] B. Marciniec, C. Pietraszuk, M. Kujawa, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1998**, 133, 41.
- [62] C. Pietraszuk, B. Marciniec, H. Fischer, *Organometallics* **2000**, 19, 913.
- [63] C. Pietraszuk, H. Fischer, S. Rogalski, B. Marciniec, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 5912.
- [64] C. Pietraszuk, H. Fischer, *Chem. Commun.* **2000**, 2463.
- [65] B. Marciniec, J. Wähler, P. Pawluc, M. Kubicki, *J. Mol. Catal. A* **2007**, 265, 25.
- [66] Y. Itami, B. Marciniec, M. Kubicki, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 1239.
- [67] Y. Itami, B. Marciniec, M. Kubicki, *Organometallics* **2003**, 22, 3717.
- [68] R. Walker, R. M. Conrad, R. H. Grubbs, *Macromolecules* **2009**, 42, 599.
- [69] C. W. Bielawski, R. H. Grubbs, *Prog. Polym. Sci.* **2007**, 32, 1.
- [70] T. J. Katz, S. J. Lee, N. Acton, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 17, 4247.
- [71] S. Ramakrishnan, T. C. Chung, *Macromolecules* **1990**, 23, 4519.
- [72] J. L. Couturier, K. Tanaka, M. Leconte, J. M. Basset, J. Ollivier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, 32, 112.
- [73] A. W. Stumpf, E. Saive, A. Demonceau, A. F. Noels, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1127.
- [74] B. R. Maughon, R. H. Grubbs, *Macromolecules* **1996**, 29, 5765.
- [75] A. Demonceau, A. W. Stumpf, E. Saive, A. F. Noels, *Macromolecules* **1997**, 30, 3127.
- [76] M. A. Hillmyer, W. R. Laredo, R. H. Grubbs, *Macromolecules*, **1995**, 28, 6311.
- [77] C. W. Bielwaski, R. H. Grubbs, *Macromolecules* **2001**, 34, 8838.
- [78] H. Abendroth, E. Canji, *Makromol. Chem.* **1975**, 176, 775.
- [79] V. N. G. Kumar, K. Hummel, H. Hönic, *Angew. Makromol. Chem.* **1981**, 96, 93.
- [80] E. Hubmann, W. A. Loy, T. Pongratz, K. Hummel, *Makromol. Chem.* **1987**, 188, 2481.
- [81] K. Hummel, A. Paschen, *Polym. Bull.* **1990**, 24, 391.

- [82] E. Thorn-Csányi, J. Hammer, K. P. Pflug, J. U. Zilles, *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, *196*, 1043.
- [83] M. A. Tlenkopatchev, A. Barcenás, S. Fomine, *Macromol. Theory Simul.* **1999**, *8*, 581.
- [84] M. A. Tlenkopatchev, A. Barcenás, S. Fomine, *Macromol. Theory Simul.* **2001**, *10*, 441.
- [85] S. W. Craig, J. A. Manzer, E. B. Coughlin, *Macromolecules* **2001**, *34*, 7929.
- [86] M. A. Hillmyer, S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, *Macromolecules* **1997**, *30*, 718.
- [87] I. Campistrón, D. Reyx, *Makromol. Chem.* **1986**, *187*, 2801.
- [88] J. C. Marmo, K. B. Wagener, *Macromolecules* **1995**, *28*, 2602.
- [89] J. C. Marmo, K. B. Wagener, *Macromolecules* **1993**, *26*, 2137.
- [90] B. Marciniak, M. Lewandowski, J. Gulinski, A. F. Noels, A. Demonceau, E. Matecka, D. Jan, *Polymer* **2000**, *41*, 827.
- [91] T. C. Chung, M. Chasmawala, *Macromolecules* **1991**, *24*, 3718.
- [92] R. T. Mathers, G. W. Coates, *Chem. Commun.* **2004**, 422.
- [93] C. Ornelas, D. Méry, E. Cloutet, J. R. Aranzaes, D. Astruc, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1495.
- [94] N. L. Wagner, F. J. Timmers, D. J. Arriola, G. Jüptner, B. G. Landes, *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, *29*, 1438.
- [95] H. Otsuka, T. Muta, M. Sakada, T. Maeda, A. Takahara, *Chem. Commun.* **2009**, 1073.
- [96] *Comprehensive Handbook on Hydrosilylation*; B. Marciniak, Hrsg.; Pergamon Press, Oxford, 1992.
- [97] *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*; B. Cornils, W. A. Herrmann, Hrsg.; Wiley: Weinheim, 1996; Vol. 1.
- [98] L. H. Sommer, E. W. Pietrusza, F. C. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 188.
- [99] E. H. Farmer, *J. Soc. Chem. Ind.* **1947**, *66*, 86.
- [100] Y.-S. Song, B. R. Yoo, G.-H. Lee, I. N. Jung, *Organometallics* **1999**, *18*, 3109.
- [101] M. Rubin, T. Schwier, V. Gevorgyan, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1936.
- [102] A. B. Rajkumar, P. Boudjouk, *Organometallics* **1989**, *8*, 549.
- [103] J. L. Speier, J. A. Webster, G. H. Barnes, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 16.

- [104] B. D. Karstedt, US 3.775.452, 1968; CAN 71:91641.
- [105] P. Steffanut, J. A. Osborn, A. DeCian, J. Fisher, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2008.
- [106] J. J. Kennedy-Smith, K. A. Nolin, H. P. Gunterman, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4056.
- [107] A. J. Chalk, J. F. Harrod, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 16.
- [108] A. K. Roy, *Adv. Organomet. Chem.* **2008**, *55*, 1.
- [109] J. C. Mitchender, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 975.
- [110] M. A. Schroeder, M. S. Wrighton, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *128*, 345.
- [111] M. Brookhart, B. E. Grant, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2151.
- [112] N. Chatani, T. Kodama, Y. Kajikawa, H. Murakami, F. Kakiuchi, S-I Ikeda, S. Murai, *Chem. Lett.* **2000**, *29*, 14.
- [113] S. Sakaki, M. Ogawa, Y. Musashi, T. Arai, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7258.
- [114] L. N. Lewis, N. Lewis *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7228.
- [115] J. Stein, L. N. Lewis, Y. Gao, R. A. Scott *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3693.
- [116] J. F. Harrod, A. J. Chalk in *Organic Synthesis via Metal Carbonyls*; I. Wender, P. Pino, Hrsg.; Wiley: New York, 1997; Vol. 2, S. 673 - 703.
- [117] A. J. Chalk, J. F. Harrod, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 16.
- [118] X. Guo, R. Farwaha, G. L. Rempel, *Macromolecules* **1990**, *23*, 5047.
- [119] X. Guo, G. L. Rempel, *Macromolecules* **1992**, *25*, 83.
- [120] A. Iraqi, S. Seth, C. A. Vincent, D. J. Cole-Hamilton, M. D. Watkinson, I. M. Graham, D. Jeffrey, *J. Mater. Chem.* **1992**, *2*, 1057.
- [121] M. I. Aranguren, C. W. Macosko, *Macromolecules* **1988**, *21*, 2484.
- [122] Y. Otsuki, A. Takagi, EP 1 013 710 A1, 2000.
- [123] J. Hazziza-Laskar, N. Nurdin, G. Helary, G. Sauvet, *J. Appl. Polym. Sci.* **1993**, *50*, 651.
- [124] A. E. Ciolino, O. I. Pieroni, B. M. Vuano, M. A. Villar, E. M. Vallés, *J. Polym. Sci. A* **2004**, *42*, 2920.
- [125] A. Molenburg, M. Möller, W. v. Soden, *Acta Polym.* **1998**, *49*, 45.
- [126] M. K. A. Hempenius, W. Michelberger, M. Möller, *Macromolecules*, **1997**, *30*, 5602.
- [127] K. Baum, J. C. Baum, T. Ho, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2993.

- [128] F. Wurm, F. López-Villanueva, H. Frey, *Macromol. Chem. Phys.* **2008**, *209*, 675.
- [129] D. R. Burfield, K.-L. Lim, K.-S. Law, *J. Appl. Polym. Sci* **1984**, *29*, 1661.
- [130] S. Roy, B. R. Gupta, B. R. Maiti, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1991**, *30*, 2573.
- [131] S. Roy, B. R. Gupta, B. R. Maiti, *J. Elastom. Plast.* **1990**, *22*, 280.
- [132] K. Udiipi, *J. Appl. Polym. Sci.* **1979**, *23*, 3301.
- [133] X. Jian, A. Hay, *J. Polym. Sci. A* **1991**, *29*, 1183.
- [134] A. E. Gerbase, J. R. Gregório, M. Martinelli, M. L. A. von Holleben, M. A. M. Jacobi, L. de L. Freitas, C. I. W. Calcagno, A. N. F. Mendes, M. L. Pires, *Catal. Today* **2000**, *57*, 241.
- [135] M. J. Tornaritis, A. G. Coutsolelos, *Polymer* **1992**, *33*, 1771.
- [136] A. Iraqi, D. J. Cole-Hamilton, *J. Mater. Chem.* **1992**, *2*, 183.
- [137] J. R. Gregório, A. E. Gerbase, M. Martinelli, M. A. M. Jacobi, L. de L. Freitas, M. L. A. von Holleben, P. D. Marcico, *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21*, 401.
- [138] H. Buding Synthetic Rubber. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley: Weinheim, 2006; S. 90.
- [139] W. Obrecht, H. Buding, U. Eisele, Z. Szentivanyi, J. Thörmer, *Angew. Makromol. Chem.* **1986**, *145/146*, 161.
- [140] H. D. Brandt, W. Nentwig Synthetic Rubber, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley: Weinheim, 2006; S. 32-40.
- [141] G. Abts *Einführung in die Kautschuktechnologie*; Carl Hanser Verlag: München, 1. Auflage, 2007, S. 25 – 26.
- [142] R. Müller, DD 5348, 1942.
- [143] E. G. Rochow, US 2 380 995, 1945; CAN 39:29968.
- [144] B. Pachaly, F. Achenbach, C. Herzig, K. Mautner Organische Zwischenverbindungen, Polymere. In *Chemische Technik: Prozesse und Produkte*; R. Dittmeyer, W. Keim, G. Kreysa, A. Oberholz, Hrsg.; Wiley: Weinheim; Bd. 5, 2005.
- [145] L. Rösch, P. John, R. Reitmeier Organic Silicon Compounds. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley: Weinheim, 2005, S. 7-10.
- [146] M. Möller, Vorlesung *Silicone – Chemistry and Technology*, Aachen 2007.

- [147] H. H. Moretto, M. Schulze, G. Wagner Silicones. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley: Weinheim, 2005, S. 3-10.
- [148] <http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/9/mac/stufen/polykondensation/silicone/silicon.vlu.html>; 16.10.2009.
- [149] H. H. Moretto, M. Schulze, G. Wagner Silicones. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley: Weinheim, 2005, S. 15-26.
- [150] C. Gantner, Diplomarbeit, TU München, 2006.
- [151] B. G. Soares, M. G. Oliveira, *Kaut. Gum. Kunst.* **2003**, 7-8, 396.
- [152] T. L. A. C. Rocha, C. Rosca, J. Ziegler, R. H. Schuster, *Kautsch. Gummi Kunstst.* **2005**, 1-2, 22.
- [153] U. Sebenik, A. Zupancic-Valant, M. Krajnc, *Polym. Eng. Sci.* **2006**, 1650.
- [154] J. Schaper, *Doktorarbeit*, DIK, Universität Hannover, **1997**.
- [155] W. A. Herrmann, R. W. Fischer, W. Scherer, M. U. Rauch, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1209.
- [156] H. Rudler, B. Denise, *Chem. Commun.* **1998**, 2145.
- [157] D. Derouet, J. C. Brosse, A. Challioui, *Eur. Polym. J.* **2001**, 37, 1327.
- [158] A. Challioui, D. Derouet, A. Oulmidi, J. C. Brosse, *Polym. Int.* **2004**, 53, 1052.
- [159] H. Dong, Universität Zürich, persönliche Mitteilung.
- [160] F. D. Osterholtz, E. R. Pohl, *J. Adh. Sci. Technol.* **1992**, 6, 127.
- [161] M. F. Schneider, Diplomarbeit, TU München, 2006.
- [162] K. Langfeld, Masterarbeit, TU München, 2007.
- [163] M. Gahagan, A. iraqi, D. C. Cupertino, R. K. Mackie, D. J. Cole-Hamilton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1688.
- [164] E. C. Ashby, D. Coleman, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 4554.
- [165] E. Popowski, N. Holst, H. Kelling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, 543, 219.