



Technische Universität München

Fakultät Chemie

WACKER-Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie

**Synthese und Charakterisierung von Polydimethylsiloxan-*b*-Polyacrylnitril
Blockcopolymeren mittels kontrolliert radikalischer Polymerisation und
deren Anwendung zur Herstellung von Kohlenstofffasern**

Katrin Bolz

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie
der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. St. Glaser

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr. Dr. h.c. B. Rieger

2. Univ.-Prof. Dr. St. A. Sieber

Die Dissertation wurde am 15.04.2015 bei der Technischen Universität München eingereicht
und durch die Fakultät für Chemie am 30.06.2015 angenommen.

“Jeder ist ein Genie! Aber wenn Du einen Fisch danach beurteilst, ob er auf einen Baum klettern kann, wird er sein ganzes Leben glauben, dass er dumm ist.”

Angeblich von Albert Einstein (1879 - 1955), deutsch-US-amerikanischer Physiker, 1921
Nobelpreis für Physik

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Dezember 2010 bis Dezember 2013 am WACKER-Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie, Technische Universität München, unter Betreuung von *Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. B. Rieger* erstellt.

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater *Prof. Dr. Dr. h.c. Bernhard Rieger* für die Aufnahme in den Arbeitskreis, die spannende Themenstellung und sein in mich gesetztes Vertrauen. Des Weiteren möchte ich mich für sein Interesse an meiner Arbeit sowie seine Diskussionsbereitschaft und Denkanstöße bedanken.

Dr. Carsten Troll danke ich für die Unterstützung bei organisatorischen sowie technischen Fragen und die gute Organisation der Abteilung.

Ein besonderer Dank gilt auch *K. Rodewald* für die Zeit und die Geduld, die sie für mich und meine Proben investiert hat.

Danke an die Mitglieder des Lehrstuhls für die schöne Zeit.

Großes Danke an meine Laborkollegen für die gute Laboratmosphäre. Auch den restlichen (ehemaligen) Mitgliedern des Si-Instituts danke ich für die tolle Zeit und die allzeit erinnerungswürdigen Unternehmungen.

M. Philipp danke ich für ihre vielen Korrekturen und vor allem der Entstressung beim Sporteln.

Ein großes Dankeschön geht an meine Namens- und Laborkollegin *K. Deller*, für die gute Zeit in unserem Zweierlabor und der gemeinsamen Laborreihe und natürlich für das ganze Drumherum.

Ein besonderer Dank geht auch an meinen Eltern und meine Geschwister, die mich immer unterstützt haben und mein Studium und meine Promotion erst ermöglicht haben

Abkürzungsverzeichnis

$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol
acac	Acetylaceton
AIBN	Azo-bis-(isobutyronitril)
Äq.	Äquivalente
Ar	Aryl
ATR	Attenuated Total Reflection (<i>engl.</i> , abgeschwächte Totalreflexion)
ATRP	Atom Transfer Radical Polymerization (<i>engl.</i> , radikalische Polymerisation unter Atomtransfer)
BPO	Benzoylperoxid
bpy	Bipyridin-Ligand
BuLi	Butyllithium
c	centi
CFK	Carbon-faserverstärkter Kunststoff (Kohlenstofffaserverstärkter Kunststoff)
CRP	Controlled Radical Polymerization (<i>engl.</i> , kontrollierte radikalische Polymerisation)
d	Dublett (NMR)
D ₄	Octamethylcyclotetrasiloxan
D ₅	Decamethylcyclopentasiloxan
DBTC	Dibenzyltrithiocarbonat
DCC	<i>N,N'</i> -Dicyclohexylcarbodiimid
DCM	Dichlormethan
dest.	destilliert
DMAP	4-(Dimethylamino)-pyridin
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid

DMSO	Dimethylsulfoxid
DRIFT	Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy (<i>engl.</i> , diffuse Reflexions-Fouriertransformationsinfrarotspektroskopie)
DSC	Differential Scanning Calorimetry (<i>engl.</i> , dynamische Differenzkalorimetrie)
EA	Elementaranalyse
EDX	Energy dispersive X-ray spectroscopy (<i>engl.</i> , energiedispersive Röntgenspektroskopie)
E-Modul	Elastizitätsmodul, Young-Modul
engl.	englisch
et al.	et alii (<i>lat.</i> , und Andere)
eV	Elektronenvolt
FTIR	Fouriertransformationsinfrarotspektroskopie
funkt.	funktionell
GC	Gaschromatographie
GC-MS	Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung
Gew.	Gewicht
GPC	Gelpermeationschromatographie
H-PDMS	Dihydrid-terminiertes PDMS
Hz	Hertz
Ini	Initiator
IR	Infrarot
J	Kopplungskonstante
$k_{\text{akt.}}$	Geschwindigkeitskonstante für die Bildung der „schlafenden“ Spezies
$k'_{\text{akt.}}$	Geschwindigkeitskonstante für die Katalysatoraktivierung
$k_{\text{deakt.}}$	Geschwindigkeitskonstante für die Rückbildung der wachsenden Polymerkette

$k'_{\text{deakt.}}$	Geschwindigkeitskonstante für die Deaktivierung des Katalysators
konz.	konzentriert
k_p	Geschwindigkeitskonstante für das Kettenwachstum
k_t	Geschwindigkeitskonstante für den Kettenabbruch
kV	Kilovolt
L	Ligand
m	Masse/ g
m	Milli
M	Molmasse/ g mol^{-1}
M	Monomer
m	Multiplett (NMR)
MeNQ	2-Methyl-1,4-Naphthochinon
M_n	zahlenmittlere Molmasse
mon	Monomer
MS	Massenspektrometer
Mt	Metallzentrum
M_w	gewichtsmittlere Molmasse
n	nano
NMP	Nitroxide Mediated Polymerization (<i>engl.</i> , Nitroxid-vermittelte Polymerisation)
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (<i>engl.</i> , Kernspinresonanz)
PAN	Polyacrylnitril
PDI	Polydispersitätsindex
PDMS	Polydimethylsiloxan
PDMS-OH	Monocarbinol-terminiertes PDMS
Ph	Phenyl
P_n	Polymerkette mit Polymerisationsgrad n

$P_n\cdot$	wachsende Polymerkette
ppm	parts per million (<i>engl.</i> , Teile von einer Million)
RAFT	Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (<i>engl.</i> , Reversible Additions-Fragmentierungs-Kettenübertragungs-Polymerization)
REM	Rasterelektronenmikroskop
ROP	Ring-opening Polymerization (<i>engl.</i> , Ringöffnende Polymerisation)
RT	Raumtemperatur
s	Singulett (NMR)
SAN	Styrol-Acrylnitril
St	Stokes ($1 \text{ St} = 10^{-4} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$)
t	Triplett (NMR)
T	Temperatur
TEMPO	2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxyl
T_g	Glasübergangstemperatur
TGA	Thermogravimetric analysis (<i>engl.</i> , Thermogravimetrische Analyse)
THF	Tetrahydrofuran
Tol	Toluol
U	Umsatz/ %
$X\cdot$	stabiles Radikal als Kettenübertragungsreagenz
δ	NMR: chemische Verschiebung in ppm
μ	mikro

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Theoretischer Hintergrund.....	3
2.1. Kontrolliert radikalische Polymerisation	3
2.1.1. <i>ATOM TRANSFER RADICAL POLYMERIZATION</i>	6
2.1.2. <i>NITROXIDE MEDIATED POLYMERIZATION</i>	7
2.1.3. <i>REVERSIBLE ADDITION-FRAGMENTATION CHAIN TRANSFER POLYMERIZATION</i>	9
2.2. Polyacrylnitril	10
2.2.1. <i>EIGENSCHAFTEN UND ANWENDUNG</i>	10
2.2.2. <i>SYNTHESE</i>	12
2.3. Kohlenstofffasern.....	12
2.3.1. <i>HERSTELLUNG BASIEREND AUF POLYACRYLNITRIL</i>	13
2.3.2. <i>STRUKTUR UND EIGENSCHAFTEN</i>	16
2.3.3. <i>ANWENDUNG</i>	17
2.4. Polydimethylsiloxan	18
2.4.1. <i>HERSTELLUNG</i>	19
2.4.2. <i>EIGENSCHAFTEN</i>	20
2.4.3. <i>ANWENDUNG</i>	20
3. Zielsetzung der Arbeit.....	22
4. Ergebnisse und Diskussion	24
4.1. Atom Transfer Radical Polymerization	24
4.1.1. <i>SYNTHESE DES MAKRO-INITIATORS MITTELS HYDROSILYLIERUNG EINES DIHYDRID-TERMINIERTEN POLYDIMETHYLSILOXANS</i>	24
4.1.1.1. <i>Synthese von Allyl-α-bromisobutyrat</i>	25
4.1.1.2. <i>Hydrosilylierung von Allyl-α-bromisobutyrat an Dihydrid-terminiertes PDMS.</i> ..	26
4.1.1.3. <i>Synthese von Propargyl-2-bromisobuyrat</i>	27

4.1.1.4. Hydrosilylierung von Propargyl-2-bromisobutyrat an Dihydrid-terminiertes PDMS.....	28
4.1.1.5. Synthese von 5-Norbornyl-2-bromisobutyrat und Hydrosilylierung an Dihydrid-terminiertes PDMS	28
4.1.1.6. Fazit zur Hydrosilylierung	29
4.1.2. SYNTHESE DES ATRP-MAKROINITIATORS DURCH FUNKTIONALISIERUNG EINES MONOCARBINOL-TERMINIERTEN POLYDIMETHYLSILOXANS.....	30
4.1.3. SYNTHESE VON PDMS- <i>b</i> -PAN MITTELS ATRP	32
4.1.4. KUPFERENTFERNUNG AUS PDMS- <i>b</i> -PAN.....	33
4.2. Nitroxide Mediated Polymerization.....	37
4.2.1. SYNTHESE VON 1-BENZYLOXY-2-PHENYL-2-(2',2',6',6'-TETRAMETHYLPIPERIDINYLOXYL)ETHAN.....	37
4.2.2. SYNTHESE VON 1-HYDROXY-2-PHENYL-2-(2',2',6',6'-TETRAMETHYL-1-PIPERIDINYLOXYL)ETHAN.....	38
4.2.3. SYNTHESE VON 1-(2-ALLYLOXY)-1-PHENYLETHOXY)-2',2',6',6'-TETRAMETHYLPIPERIDIN.....	38
4.2.4. SYNTHESE DES MAKRO-KETTENÜBERTRAGUNGSREAGENZES DURCH HYDROSILYLIERUNG VON 1-(2-ALLYLOXY)-1-PHENYLETHOXY)-2',2',6',6'-TETRAMETHYLPIPERIDIN AN DIHYDRID-TERMINIERTES PDMS.....	39
4.2.5. SYNTHESE VON PDMS- <i>b</i> -PAN MITTELS NMP	40
4.3. Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization.....	41
4.3.1. SYNTHESE VON 3-BENZYLSULFANYLTHIOCARBONYLSULFANYLPROPIONSÄURE	41
4.3.2. CHLORIERUNG DES RAFT-REAGENZES	42
4.3.3. VERESTERUNG VON MONOCARBINOL-TERMINIERTEN PDMS MIT DEM CHLORIERTEN RAFT-REAGENZ	43
4.3.4. VERESTERUNG VON MONOCARBINOL-TERMINIERTEN PDMS MIT 3-BENZYLSULFANYLTHIOCARBONYLSULFANYLPROPIONSÄURE	45
4.3.5. SYNTHESE VON PDMS- <i>b</i> -PAN MITTELS RAFT	46

4.3.5.1. Optimierung der Reaktionsbedingungen.....	46
4.3.5.2. Synthese und Charakterisierung unterschiedlicher PDMS- <i>b</i> -PAN Blockcopolymere.....	54
4.3.6. HERSTELLUNG UND UNTERSUCHUNG VON PDMS-B-PAN FILMEN	62
4.3.7. THERMISCHE ZERSETZUNG VON PDMS- <i>b</i> -PAN	67
4.4. PDMS- <i>b</i> -PAN als Blendkomponente für PAN bzw. PDMS	82
4.5. Hydrolyse von PDMS- <i>b</i> -PAN	85
5. Zusammenfassung und Ausblick	87
6. Outlook and Summary	93
7. Experimenteller Teil.....	98
7.1. Allgemeine Arbeitstechniken und Chemikalien	98
7.2. Analytische Methoden	98
7.3. Atom Transfer Radical Polymerization	101
7.3.1. SYNTHESE VON ALLYL- α -BROMISOBUTYRAT (1-1).....	101
7.3.2. SYNTHESE VON PROPARGYL-2-BROMISOBUTYRAT (1-2).....	102
7.3.3. SYNTHESE VON 5-NORBORNYL-2-BROMISOBUTYRAT (1-4)	103
7.3.4. HYDROSILYLIERUNG VON (1-4) AN DIHYDRID-TERMINIERTES PDMS.....	104
7.3.5. VERESTERUNG VON MONOCARBINOL-TERMINIERTEN PDMS MIT VERBINDUNG (1-1).....	105
7.3.6. SYNTHESE VON PDMS- <i>b</i> -PAN BLOCKCOPOLYMEREN MITTELS ATRP.....	106
7.3.7. KUPFERENTFERNUNG AUS PDMS- <i>b</i> -PAN	106
7.4.1. SYNTHESE VON 1-BENZYLOXY-2-PHENYL-2-(2',2',6',6'- TETRAMETHYLPIPERIDINYLOXYL)ETHAN (2-1).....	108
7.4.2. SYNTHESE VON 1-HYDROXY-2-PHENYL-2-(2',2',6',6'-TETRAMETHYL-1- PIPERIDINYLOXYL)ETHAN (2-2).....	109
7.4.3. SYNTHESE VON 1-(2-ALLYLOXY)-1-PHENYLETHOXY)-2',2',6',6'- TETRAMETHYLPIPERIDIN (2-3).....	110

7.4.4. HYDROSILYLIERUNG VON VERBINDUNG (2-3) AN DIHYDRID-TERMINIERTES PDMS	111
7.4.5. SYNTHESE VON PDMS- <i>b</i> -PAN BLOCKCOPOLYMEREN MITTELS NMP	112
7.5. Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization	113
7.5.1. SYNTHESE VON 3-BENZYL-SULFANYLTHIOCARBONYLSULFANYLPROPIONSÄURE (3-1)	113
7.5.2. CHLORIERUNG VON VERBINDUNG (3-1) MIT THIONYLCHLORID	114
7.5.3. STEGLICH-VERESTERUNG VON (3-1) MIT MONOCARBINOL-TERMINIERTEN PDMS	114
7.5.4. SYNTHESE VON PDMS- <i>b</i> -PAN BLOCKCOPOLYMEREN MITTELS RAFT	115
7.5.5. KINETISCHE UNTERSUCHUNG DER SYNTHESE VON PDMS-B-PAN MITTELS RAFT	116
7.5.6. FILMPRÄPARATION AUS PDMS- <i>b</i> -PAN BLOCKCOPOLYMEREN	117
7.5.7. THERMISCHE BEHANDLUNG DER PDMS- <i>b</i> -PAN FILME	117
7.5.8. HYDROLYSE VON PDMS- <i>b</i> -PAN BLOCKCOPOLYMEREN	118
7.5.9. POLYMERBLENDS VON PDMS- <i>b</i> -PAN MIT PDMS	118
7.5.10. POLYMERBLENDS VON PDMS- <i>b</i> -PAN MIT PAN	119
8. Literaturverzeichnis	120
9. Anhang	127

1. Einleitung

Die Entwicklung der Kohlenstofffaser geht auf die Entdeckung der Glühbirne durch *Thomas Edison* Ende des 19. Jahrhunderts zurück. In seiner verbesserten Version der Glühlampe wurden Kohlenstofffasern als Glühfaden aufgrund der guten Hitzebeständigkeit und elektrischen Leitfähigkeit eingesetzt. Anfang des 20. Jahrhunderts verloren diese mit der Entwicklung der Metallwendel allerdings wieder an Bedeutung.

Seit Ende der 1950er gewinnen Kohlenstofffasern und ihre Verbundwerkstoffe wieder stetig an Bedeutung und gehören heute in Hinblick auf die abnehmenden fossilen Energieressourcen und der damit verbundenen Energiesparanforderungen zu den wichtigsten Materialien. Aufgrund der Leichtigkeit der Kohlenstofffaser-Verbundwerkstoffen kann durch deren Einsatz Gewicht und somit Treibstoff eingespart werden. Ersten Einsatz fanden sie in diesem Zusammenhang im Bereich Luft- und Raumfahrt: Hier werden sie gegenüber Stahl oder Aluminium aufgrund des wesentlich geringeren Gewichts bei gleichzeitig hoher Festigkeit bevorzugt. Mit der steigenden Nachfrage innerhalb der letzten 20 Jahre und der damit einhergehenden Kostensenkung in der Produktion werden Kohlenstofffaser-basierende Produkte heutzutage im Bereich Windenergie und auch immer häufiger im Automobilsektor verwendet. Mit den stetig sinkenden Kosten wird erwartet, dass in Zukunft sogar die vollständige Autokarosserie aus Kohlenstofffaser-Verbundwerkstoffen hergestellt wird. Andere Anwendungsbereiche für die Zukunft sind erdbebensichere Gebäude und Brücken. Bei letzteren resultieren die Limitierungen in Querschnitt und Spannweite aus dem Eigengewicht der Trageseile, das bei Stahl-basierten wesentlich höher ist als bei kohlenstofffaserverstärkten Kunststoffen, die zudem noch eine größere Zugfestigkeit aufweisen.^[1]

Als Ausgangsmaterial für Kohlenstofffasern dienen Baumwolle, Peche oder Polyacrylnitril. Während die ersten Fasern vor allem aus Baumwolle hergestellt wurden und Peche fast ausschließlich für Spezialanwendungen, die äußerst hohe Young-Moduli erfordern, herangezogen werden, dominieren heute überwiegend Polyacrylnitril-basierende Fasern den Markt. Die Marktforschung sieht für die Kohlenstofffaser-Produktion einen stetigen Anstieg für die nächsten 17 Jahre vor. Die Produktion in 2012 belief sich auf 111 785 t und 2013 auf 124 485 t. Die Vorhersagen für 2014 liegen bei 140 545 t und die Langzeitprognose besagt einen Anstieg bis 2020 auf 169 300 t.^[2]

Aufgrund des steigenden Bedarfs an Kohlenstofffaser-Verbundmaterialien ist die Forschung in diesem Bereich weiterhin von großer Bedeutung. Hierbei stehen zum einen die Optimierung im Herstellungsprozess im Hinblick auf Kostensenkung und Effizienzerhöhung und zum anderen die Modifikation von Polyacrylnitril bzw. die Suche nach neuen Ausgangsmaterialien im Vordergrund.

2. Theoretischer Hintergrund

In diesem Teil wird zunächst auf die kontrolliert radikalische Polymerisation eingegangen, da diese eine wichtige Synthesemethode im Rahmen dieser Arbeit darstellt. Es werden hier die Charakteristika und die innerhalb dieser Thesis verwendeten speziellen Methoden behandelt. Anschließend wird Polyacrylnitril und in diesem Zusammenhang auch Kohlenstofffasern näher beschrieben. Der Fokus liegt hier vor allem auf der Herstellung von Polyacrylnitril-basierten Kohlenstofffasern. Des Weiteren wird auf Polydimethylsiloxane eingegangen, da diese eine weitere wichtige Komponente in dieser Arbeit darstellen.

2.1. Kontrolliert radikalische Polymerisation

Der zunehmende Bedarf an Spezialchemikalien fordert im Bereich der Polymerproduktion immer öfter die Synthese von Polymeren mit definierten Molmassen und engen Polydispersitätsindices (PDI) sowie von Polymeren mit neuartiger Topologie. Für diese Aufgabenstellung hat sich die Synthese mittels kontrolliert radikalischer Polymerisation (*engl. Controlled Radical Polymerization, CRP*) als äußerst nützlich herausgestellt. Diese verbindet durch den Einsatz spezieller Übertragungsreagenzien die Vorteile einer ionischen Polymerisation, wie die Kontrolle des Molekulargewichts und den engen PDI, mit denen der freien radikalischen Polymerisation, wie die Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen und Wasser.

Die Charakteristika der kontrolliert radikalischen Polymerisation sind im Folgenden aufgeführt:^[3]

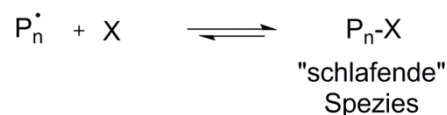
1. Die Initiierung der Ketten findet annähernd gleichzeitig innerhalb eines kurzen Zeitintervalls verglichen mit ihrer Gesamtlebenszeit statt. Weiterhin ist die Anzahl der Polymerketten durch die Menge des Initiators bestimmt und somit lässt sich die theoretisch zu erwartende zahlenmittlere Molmasse M_n mittels folgender Gleichung bestimmen:

$$M_n = \frac{m_{mon}}{n_{ini}} \times U$$

Gleichung 1 Bestimmung der zahlenmittleren Molmasse M_n bei der kontrolliert radikalischen Polymerisation; mit m_{mon} der Menge des eingesetzten Monomers, n_{ini} der Stoffmenge des Initiators und U dem Umsatz.

2. Das Kettenwachstum erfolgt bis das Monomer verbraucht ist, durch Zugabe von weiterem Monomer kann die Polymerisation fortgesetzt werden, wodurch die Synthese von Blockcopolymeren möglich ist.
3. Es werden Molmassen mit einer Poisson-Verteilung erhalten, soweit das Kettenwachstum aller Polymerketten annähernd gleichzeitig beginnt, keine Abbruchreaktionen stattfinden und die Wachstumsschritte mit gleicher Wahrscheinlichkeit erfolgen.

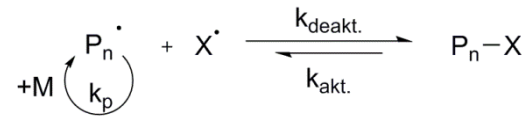
Die eingesetzten Übertragungsreagenzien reagieren mit den radikalischen Kettenenden unter Ausbildung einer C-S-, C-O-N oder C-Halogen-Bindung. Die so gebundene, nicht mehr radikalische Polymerkette wird als „schlafende“ Spezies (siehe **Schema 2.1.1**) bezeichnet und liegt in einem dynamischen Gleichgewicht mit der wachsenden Kette und dem Übertragungsreagenz vor. Da dieses Gleichgewicht auf Seiten der „schlafenden“ Spezies liegt, ist die Konzentration an freien Radikalen deutlich herabgesenkt, was zu einer Unterdrückung der Abbruchreaktionen führt.^[4] Die Ausbildung des Gleichgewichts kann auf zwei unterschiedliche Weisen erfolgen: Zum einen können die Radikale in einem reversiblen Deaktivierungs-/Aktivierungsprozess (siehe **Schema 2.1.2**), zum anderen in einem reversiblen Radikaltransfer (siehe **Schema 2.1.3**) abgefangen werden.^[5]



Schema 2.1.1 Bildung der schlafenden Spezies; mit P_n der wachsenden Polymerkette und X einem Übertragungsreagenz.

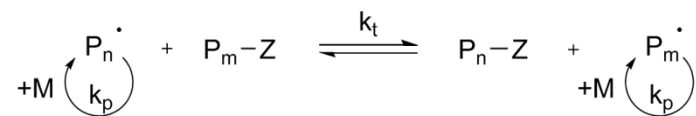
Im ersten Fall handelt es sich bei dem verwendeten Übertragungsreagenz um ein stabiles Radikal X \cdot . Dieses fängt die wachsende Polymerkette P_n^\cdot in einem schnellen Deaktivierungsprozess ab. Die Geschwindigkeitskonstante $k_{deakt.}$ ist größer als die der Aktivierung $k_{akt.}$. Zu diesem Reaktionstyp gehören unter anderem Systeme mit stabilen Nitroxidradikalen, die so genannte Nitroxid-vermittelte Polymerisation (*engl. Nitroxide Mediated Polymerization, NMP*), welche in Kapitel 2.1.1 näher erläutert wird. Die radikalische Polymerisation unter Atomtransfer (*engl. Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP*) gehört prinzipiell

ebenfalls zu dieser Kategorie, hier wird jedoch zusätzlich noch ein Katalysator zugesetzt (siehe Kapitel 2.1.1).



Schema 2.1.2 Reversibler Aktivierungs-/Deaktivierungsprozess während der CRP; mit M dem Monomer, P_n der wachsenden Polymerkette, $X \cdot$ einem stabilen Radikal als Übertragungsreagenz, $k_{\text{akt.}}$ der Geschwindigkeitskonstanten für die Bildung der „schlafenden“ Spezies, $k_{\text{deakt.}}$ der Geschwindigkeitskonstanten für die Rückbildung der wachsenden Polymerkette und k_p der Geschwindigkeitskonstanten für das Kettenwachstum.^[5]

Im Fall des reversiblen Radikaltransfers kann neben der Bildung der „schlafenden“ Spezies, wie im ersten Fall, auch ein Transfer des Übertragungsreagenz von der „schlafenden“ auf eine wachsende Polymerkette erfolgen. Zu diesem Typ gehört unter anderem die reversible Additions-Fragmentierungs-Kettenübertragungs-Polymerisation (*engl. Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization, RAFT*), bei welcher vor allem Dithioester, Dithiocarbamate, Trithiocarbonate und Xanthate als Übertragungsreagenzien zum Einsatz kommen (siehe auch Kapitel 2.1.3).

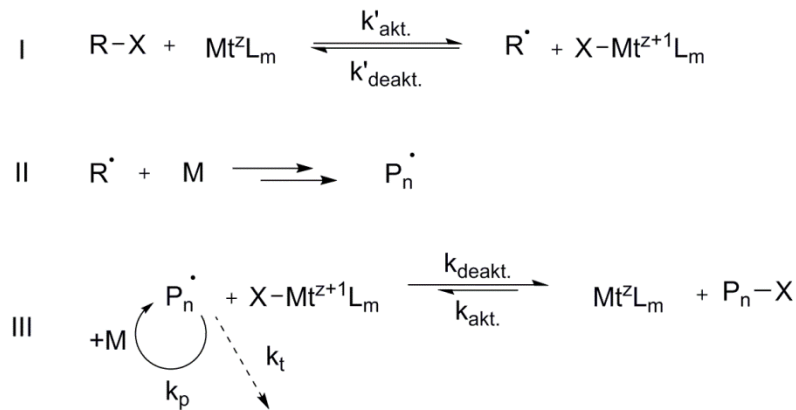


Schema 2.1.3 Reversibler Radikaltransfer während der CRP; mit M dem Monomer, P_n bzw. P_m der wachsenden Polymerkette, $\text{P}_n\text{-Z}$ bzw. $\text{P}_m\text{-Z}$ der „schlafenden“ Polymerkette, k_t der Geschwindigkeitskonstanten für die Radikalübertragung und k_p der Geschwindigkeitskonstanten für das Kettenwachstum.^[5]

In den folgenden Kapiteln wird auf die verschiedenen CRP-Methoden, die in dieser Arbeit verwendet wurden, näher behandelt. Hierbei werden vor allem die unterschiedlichen Kettenübertragungsreagenzien und in diesem Zusammenhang die Ausbildung der „schlafenden“ Spezies betrachtet. Des Weiteren wird auf die Vor- und Nachteile der einzelnen Methoden eingegangen.

2.1.1. ATOM TRANSFER RADICAL POLYMERIZATION

Wie bereits erwähnt, gehört die ATRP zur Kategorie, in der reversible Deaktivierungs- und Aktivierungsprozesse zur Kontrolle der Polymerisation dienen. Genauer handelt es sich hierbei um eine Übergangsmetall-katalysierte Reaktion mit einem Alkylhalogenid als Initiator. Durch den thermischen Zerfall des Initiators und der damit folgenden Übertragung des Halogenids auf den Katalysator wird die aktive Spezies gebildet (**Schema 2.1.4; I**). Während der Polymerisation (**Schema 2.1.4; II**) wird das Halogenid unter Bildung der „schlafenden“ Spezies auf die wachsende Polymerkette übertragen (**Schema 2.1.4; III**). Das Gleichgewicht liegt auf der Seite der deaktivierten Polymerkette, wodurch die Radikalkonzentration abgesenkt wird, was wiederum zu einem kontrollierten Kettenwachstum führt.^[6]



Schema 2.1.4 Mechanismus der ATRP; mit Initiator $R-X$, Katalysator Mt^zL_m (mit Mt dem Metallzentrum und L den Liganden), Monomer M , wachsender Polymerkette $P_n\cdot$, der Geschwindigkeitskonstanten für die Katalysatoraktivierung $k'_{\text{akt.}}$, der Geschwindigkeitskonstanten für die Deaktivierung des Katalysators $k'_{\text{deakt.}}$, der Geschwindigkeitskonstanten für die Bildung der „schlafenden“ Spezies $k_{\text{akt.}}$, der Geschwindigkeitskonstanten für die Rückbildung der wachsenden Polymerkette $k_{\text{deakt.}}$, der Geschwindigkeitskonstanten für das Kettenwachstum k_p und der Geschwindigkeitskonstanten für den Kettenabbruch k_t .^[7]

Gängige Katalysatorsysteme sind Kupferhalogenide mit Pyridin-basierten Liganden, da diese eine gute Kontrolle für viele Monomere aufweisen und zudem kostengünstig sind. Die ATRP besitzt eine hohe Toleranz gegenüber Monomeren mit diversen funktionellen Gruppen, wie zum Beispiel Epoxide, Amine, Alkohole oder Allyle. Als Initiatoren kommen vor allem organische Halogenide mit ähnlicher Molekülstruktur wie die radikalische Monomereinheit zum Einsatz.^[4, 8-9]

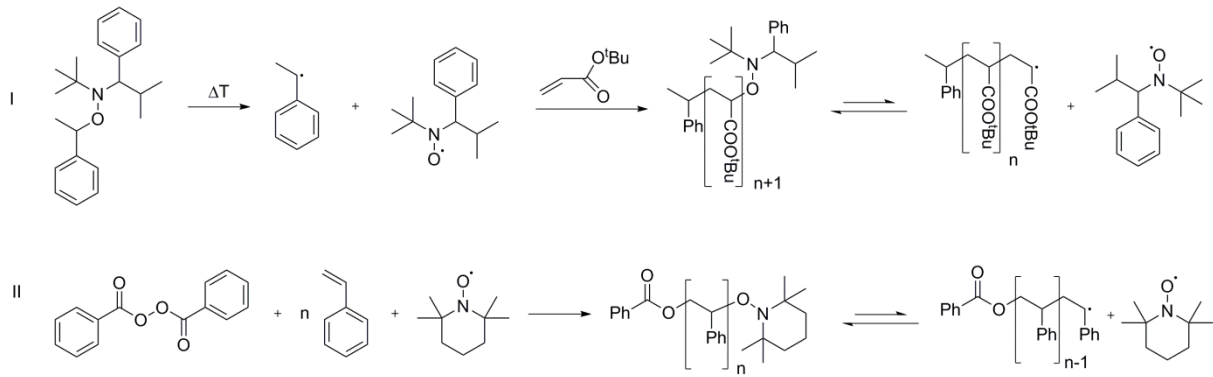
Der Vorteil der ATRP liegt, wie bereits erwähnt, vor allem in der Vielzahl der polymerisierbaren Monomere und der vergleichsweise guten Kontrolle über die

Polymertopologie sowie über die Endgruppenfunktionalitäten des Polymers. Weiterhin zeichnet sie sich durch eine vergleichbar hohe Polymerisationsgeschwindigkeit aus. Der große Nachteil ist die Verwendung von Übergangsmetallkatalysatoren, deren Entfernung aus dem Produkt gerade bei großtechnischen Anwendungen Probleme bereiten kann.^[10]

2.1.2. NITROXIDE MEDIATED POLYMERIZATION

Die NMP beruht auf dem Einsatz von Alkoxyaminen und gehört wie die ATRP zur Gruppe der durch reversible Deaktivierungs-/Aktivierungsprozesse kontrollierten Reaktionen. Die Alkoxyamine werden entweder als Initiator (unimolekular) oder als stabile Radikale zusammen mit einem Initiator (bimolekular) eingesetzt.^[11] In **Schema 2.1.5** sind beispielhaft beide Fälle dargestellt: Unter I) ist die unimolekulare NMP von *tert*-Butylacrylat mit *N*-(*tert*-butyl)-*N*-(2-methyl-1-phenylpropyl)-*O*-(1-phenylethyl)hydroxylamin als Initiator dargestellt. Nach dem thermischen Zerfall ist das Ethylbenzol-Radikal als reaktives Initiator-Radikal für den Kettenstart verantwortlich; das entstandene Nitroxid-Radikal 2,2,5-Trimethyl-4-phenyl-3-azahexan-3-nitroxid (TIPNO) dagegen ist zu stabil, als dass es als Initiator fungieren und die Addition von Monomereinheiten erfolgen könnte. Es reagiert daher nur als Übertragungsreagenz unter Ausbildung der „schlafenden“ Spezies. Unter II) ist die bimolekulare NMP von Styrol mit Benzoylperoxid (BPO) als Initiator und 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxy (TEMPO) als stabiles Nitroxid-Radikal dargestellt. Auch hier ist das Nitroxid-Radikal wesentlich stabiler, so dass auch dieses nur als Übertragungsreagenz dient. In beiden Fällen liegt das Gleichgewicht zwischen „schlafender“ Spezies und der wachsenden Polymerkette, wie bei der ATRP, auf Seiten von ersterer, wodurch auch hier eine Absenkung der Radikalkonzentration erfolgt, die zu einer Kontrolle über die Polymerisation führt.

2. Theoretischer Hintergrund



Schema 2.1.5 I) Unimolekulare NMP von *tert*-Butylacrylat; mit *N*-(*tert*-butyl)-*N*-(2-methyl-1-phenylpropyl)-*O*-(1-phenylethyl)hydroxylamin als reaktives Initiatorradikal und stabiles Nitroxid-Radikal; II) Bimolekulare NMP von Styrol; mit Benzoylperoxid als Initiator und TEMPO als stabiles Nitroxid-Radikal.^[11]

Bei den meisten Initiatoren bzw. stabilen Radikalen handelt es sich um strukturelle Modifikationen von TEMPO. Beispiele für häufig verwendete Nitroxid-Radikale sind in **Abbildung 2.1.1** gezeigt.

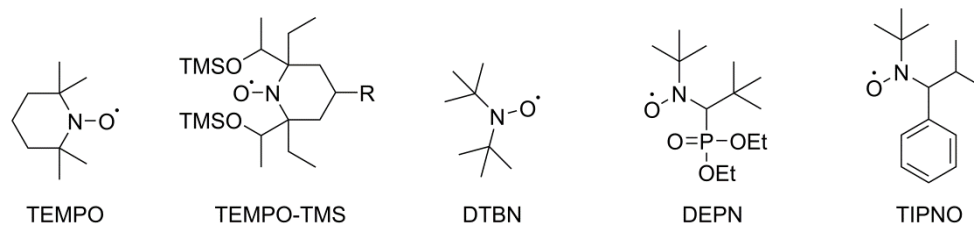
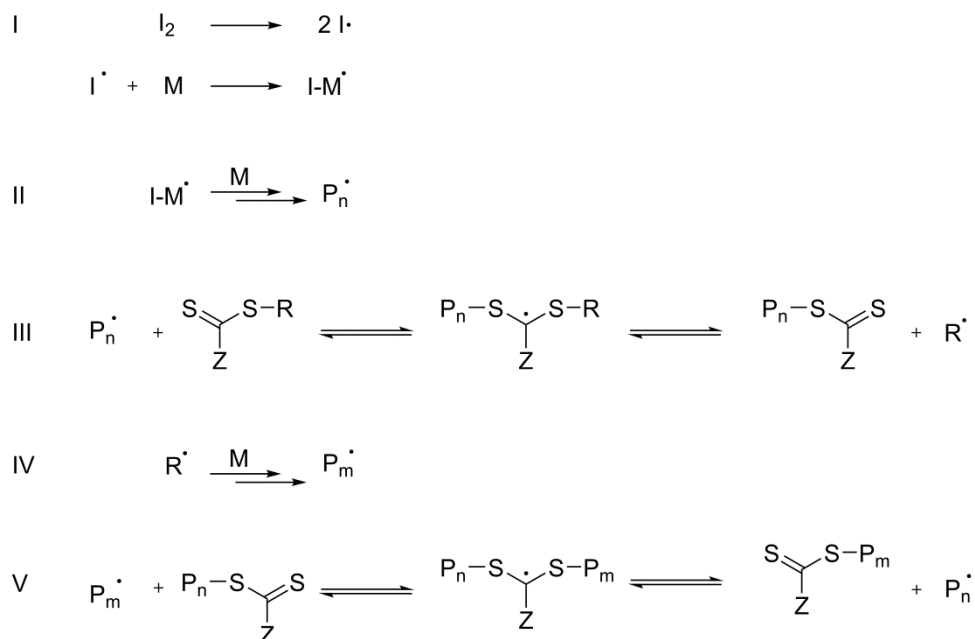


Abbildung 2.1.1 Literaturbekannte Beispiele für Nitroxid-Radikale: TEMPO, *Trans*-2,6-diethyl-2,6-bis(1-trimethylsilanoxyethyl)-1-(1-phenylethoxy)piperidin-*N*-oxyl (TEMPO-TMS), *N*-di-*tert*-Butylnitroxid (DTBN), *N*-*tert*-Butyl-*N*-[1-diethylphosphono-(2,2-dimethylpropyl)]nitroxid (DEPN), TIPNO.^[5, 7, 12]

Die Vorteile der NMP sind vor allem, dass ausschließlich rein organische Substanzen verwendet werden können. Des Weiteren kann sie für eine Vielzahl von Monomeren angewandt werden, wie zum Beispiel acidische Monomere. Die Nachteile liegen in der oftmals aufwändigen Synthese der Nitroxide, sowie in den Schwierigkeiten bei der Einführung von Endgruppenfunktionalitäten am Polymer und den hohen Reaktionstemperaturen.^[11-13]

2.1.3. REVERSIBLE ADDITION-FRAGMENTATION CHAIN TRANSFER POLYMERIZATION

Eine RAFT-basierte Polymerisation, deren Ablauf schematisch in **Schema 2.1.6** gezeigt ist, beruht im Gegensatz zur ATRP und der NMP auf einem reversiblen Radikaltransfer mittels Thiocarbonylthio-Verbindungen. Die Initiierung mit kommerziellen Initiatoren wie Azo-bis-(isobutyronitril) (AIBN) oder BPO und das Kettenwachstum laufen analog zu der freien radikalischen Polymerisation ab (**Schema 2.1.6**; I und II).^[5, 14] Für die Übertragung der wachsenden Polymerkette auf das RAFT-Reagenz gibt es zwei Möglichkeiten. In **Schema 2.1.6** unter III ist die Übertragung von P_n^\bullet auf das ursprüngliche RAFT-Reagenz unter Freisetzung der radikalischen Gruppe R bzw. der Rückbildung der wachsenden Polymerkette gezeigt. Hierbei gibt es keine bevorzugte Lage des Gleichgewichts, wodurch der Reaktionsablauf in beide Richtungen gleich wahrscheinlich ist. Kommt es zur Abspaltung von R, kann diese Gruppe als Initiator für die Bildung einer neuen Polymerketten dienen (**Schema 2.1.6**; IV). Die ausgebildete „schlafende“ Spezies kann als RAFT-Reagenz für eine weitere wachsende Polymerkette P_m dienen, wie unter V im gleichen Schema gezeigt ist. Hier erfolgt die Übertragung von P_m auf die Thiocarbonylthio-Spezies unter Freisetzung der Polymerkette P_n . Auch hier sind alle Reaktionsschritte gleich wahrscheinlich, wodurch es zu einem gleichmäßigen Wachstum aller Ketten kommt.



Schema 2.1.6 Mechanismus der RAFT Polymerisation; mit Initiator I , Monomer M , wachsender Polymerkette P_n bzw. P_m .^[5]

Ein RAFT-Reagenz besteht aus drei wichtigen Einheiten (siehe **Abbildung 2.1.2 a**): Der Thiocarbonylthio-Einheit, an die die wachsende Polymerkette unter Ausbildung einer neuen C-S-Bindung gebunden wird, der Abgangsgruppe R, bei der sich um ein vergleichsweise stabiles Radikal handelt, das in der Lage ist neue Polymerketten zu initiieren, und der sogenannten Z-Gruppe, die Auswirkungen auf die Stabilität der C=S-Bindung sowie auf die des intermediären Radikals hat. In **Abbildung 2.1.2** sind Beispiele für häufig verwendete Übertragungsreagenzien dargestellt, zu denen unter anderem Trithiocarbonate (b), Xanthogenate (c), Dithioester (d) oder Dithiocarbamate (e) gehören.^[15-17]

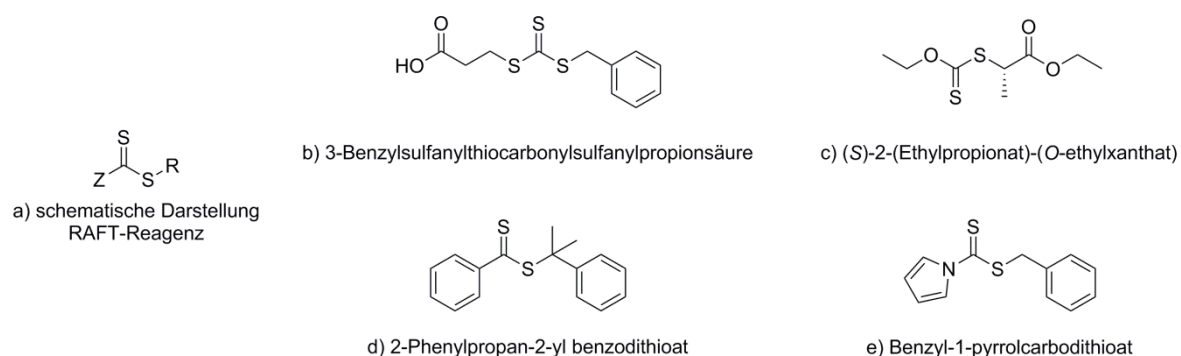


Abbildung 2.1.2 a) Schematische Darstellung eines RAFT-Reagenzes, b) - e) Beispiele für RAFT-Reagenzien.^[15, 18-21]

Die Vorteile der RAFT-Polymerisation liegen in dem weiten Temperaturfenster, der Toleranz gegenüber Wasser und der einfachen Einführung von Endgruppenfunktionalitäten am Polymer. Des Weiteren werden im Gegensatz zur ATRP keine Metallkomplexe verwendet, deren Abtrennung oftmals schwierig ist. Außerdem lässt sie sich auf eine Vielzahl von Monomeren anwenden. Der große Nachteil liegt in der Verwendung der Schwefelverbindungen, die häufig zu einer Färbung des Polymers führen und meist einen unangenehmen Geruch aufweisen.^[5, 22-23]

2.2. Polyacrylnitril

2.2.1. EIGENSCHAFTEN UND ANWENDUNG

Polyacrylnitril ist ein teilkristallines Polymer, das zur Gruppe der Polyacrylate gehört. Es zeichnet sich vor allem durch seine Chemikalien- und Lösemittelbeständigkeit aus.^[24-25] Des Weiteren weist es eine große Härte und Steifigkeit auf.^[26] Diese Eigenschaften resultieren vor allem aus den starken intermolekularen Wechselwirkungen der Nitrilgruppen. Hinzu kommen die Beständigkeit gegenüber Licht, die geringe Dichte, die hohe thermische Stabilität sowie

die hohe Festigkeit.^[27] Eine weitere interessante und wichtige Eigenschaft ist der Schmelzpunkt, der oberhalb der Zersetzungstemperatur liegt. Da die Zersetzung unter adäquaten Bedingungen nicht in Form einer Depolymerisation, sondern unter Ausbildung einer graphitartigen Struktur stattfindet, kann PAN als Ausgangsmaterial für Kohlenstofffasern genutzt werden (siehe Kapitel 2.3.1).^[28-30]

Als Homopolymer wird PAN aufgrund der schwierigen Verarbeitbarkeit eher selten verwendet. Eine der wenigen Anwendungen ist die Verwendung als Membranmaterial in Gasfiltrationsprozessen.^[24, 31-32] Eine andere ist als Additiv in Absorptionsmaterialien aufgrund der Metallionen-komplexierenden Eigenschaften.^[33-34]

Eine breitere Anwendung findet PAN in Form von Copolymerisaten. In Kombination mit Vinylmonomeren wie Vinylacetat oder auch Acrylaten wie Methylacrylat erfolgt die Anwendung als Textilfaser. Liegt der Anteil an PAN dabei bei $\geq 85\%$ wird von Acrylfasern gesprochen. Diese Fasern weisen im Vergleich zu denen aus Homo-PAN eine hohe Elastizität sowie eine hohe Trocken- und Nassfestigkeit auf. Mit diesen Eigenschaften und der hohen Bauschraft eignen sie sich als Ersatz für Wolle in Textilien und Teppichen. Bekannte Industriefasern sind Orlon[®] der Firma *Invista* (ehemals *DuPont*), Dralon[®] der Firma *Dralon GmbH* (ehemals *Bayer AG*) und Dolan[®] der Firma *Dolan GmbH* (ehemals *Hoechst-AG*).^[35]

In Verbindung mit Halogen-haltigen Monomeren wie Vinylchlorid werden flammbeständige Fasern erhalten. Bei diesen sogenannten Modacrylfasern liegt der Anteil an PAN bei weniger als 85%.^[35]

PAN-Copolymerisate mit Styrol und Butadien gehören zu den wichtigsten kommerziell eingesetzten Kunststoffen im Bereich der Haushalts- und Konsumprodukte sowie der Automobil- und Elektroindustrie. Bei Styrol-Acrylnitril (SAN) handelt es sich um einen transparenten, steifen Kunststoff, der bis zu 35% Acrylnitril enthält. SAN-Copolymere weisen thermoplastisches Verhalten sowie eine hohe chemische und thermische Stabilität auf. Des Weiteren haben sie eine höhere Festigkeit als die Homopolymere und lassen sich leichter verarbeiten.^[36-37] Das Terpolymer Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS) besteht aus 15-35% Acrylnitril, 5-30% Butadien und 40-60% Styrol und gehört ebenfalls zur Kategorie der Thermoplasten. ABS-Copolymere zeichnen sich durch hohe Festigkeit und Schlagzähigkeit aus, die durch die Polymerzusammensetzung beeinflusst werden können.^[38-39]

2.2.2. SYNTHESE

Polyacrylnitril (PAN) wird industriell mittels freier radikalischer Polymerisation von Acrylnitril in Substanz, Suspension oder Lösung hergestellt. Für den Polymerisationsstart werden Initiatoren wie Peroxide, Persulfate oder Azoverbindungen (z.B. AIBN) zugesetzt. Wird das Polymer im Anschluss zu Fasern weiterverarbeitet, ist meist die Zugabe eines Comonomers nötig, dessen Einbau statistisch erfolgt. Das bevorzugte Verfahren ist hierbei die Lösungspolymerisation, da das hergestellte Polymer hier bereits in Lösung vorliegt und direkt für die Faserspinnprozesse weiter verwendet werden kann. Gängige organische Lösemittel können PAN nicht lösen, da sie nicht in der Lage sind die starken Wasserstoff-Brücken-Bindungen (siehe **Abbildung 2.1.3**) zwischen den Polymerketten zu spalten. Dazu im Stande sind nur Lösemittel mit stark polaren Gruppen wie Dimethylformamid (DMF) und Dimethylsulfoxid (DMSO).^[23, 27]

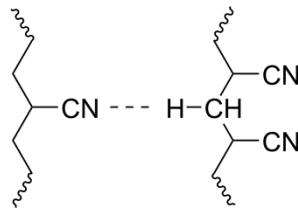


Abbildung 2.1.3 Schematische Darstellung der Wasserstoffbrücken-Bindungen zwischen zwei Polyacrylnitrilketten.

2.3. Kohlenstofffasern

Kohlenstofffasern sind heute aufgrund ihrer hohen Festigkeit ein wichtiges Kompositmaterial im Bereich des Leichtbaus. Während sie zu Beginn der industriellen Produktion aufgrund der hohen Produktionskosten nur im Bereich der Raumfahrt eingesetzt wurden, sind sie heute auch im Bau- und Automobilsektor immer häufiger zu finden. Auch für die Herstellung von Alltagsgegenständen, wie Sportgeräten, werden sie immer öfter verwendet.

Bei Kohlenstofffasern handelt es sich um industriell gefertigte Fasern, deren Kohlenstoffanteil bei über 92% liegt. Sie werden durch Pyrolyse von kohlenstoffreichen Ausgangsmaterialien, wie Peche oder PAN gewonnen, wobei eine graphitartige Anordnung des Kohlenstoffs erfolgt, welche für die guten mechanischen Eigenschaften verantwortlich ist.^[40] Die hergestellten Fasern unterscheiden sich in Länge, Einzelfaserzahl (Filamente), Kristallinitätsgrad und den mechanischen Eigenschaften. Die Einzelfasern, deren

Durchmesser zwischen 5 und 8 μm beträgt, werden zu Bündeln von 1 000 bis 24 000 Filamenten zusammengefasst, die für spätere Anwendungen mit Hilfe von Webmaschinen zu textilen Strukturen verarbeitet werden.^[41]

Im Folgenden wird lediglich auf die Herstellung von Kohlenstofffasern auf der Basis von Polyacrylnitril eingegangen, da die aus Pechen im Rahmen dieser Arbeit nicht relevant ist.

2.3.1. HERSTELLUNG BASIEREND AUF POLYACRYLNITRIL

Für die Herstellung von Kohlenstofffasern auf der Basis von Polyacrylnitril wird, wie für die der Textilfasern, ein Copolymer verwendet, da das Homopolymer aufgrund seiner Sprödigkeit nicht hergenommen werden kann. Als Comonomere eignen sich sterisch anspruchsvollere Acrylmonomere, wie Vinylacetat, Methylmethacrylat oder Acrylamid, durch deren Einbau die Kristallinität der PAN-Strukturen vermindert wird. Mit einem Anteil von 5 bis 10 mol-% wirken sie als interner Weichmacher und verbessern somit die Verarbeitbarkeit des Polymers.^[29, 42]

Die einzelnen Schritte der Herstellung sind in **Abbildung 2.3.1** dargestellt und werden im Folgenden näher erläutert. Zunächst wird das Polymer mittels Spinnverfahren, wie zum Beispiel dem Nass- oder *Dry-Jet*-Verfahren, zu Fasern versponnen.^[43] Bereits in diesem Schritt können die mechanischen Eigenschaften der späteren Kohlenstofffasern positiv beeinflusst werden, indem durch Verstrecken der Fasern eine Parallelausrichtung der Polymerketten erreicht wird.^[44]

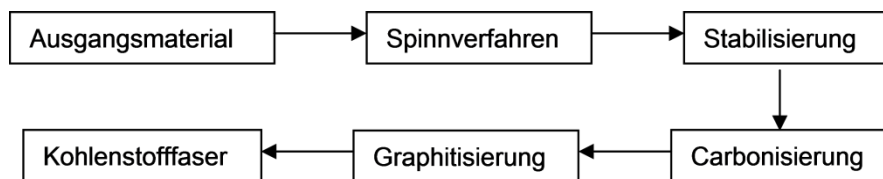


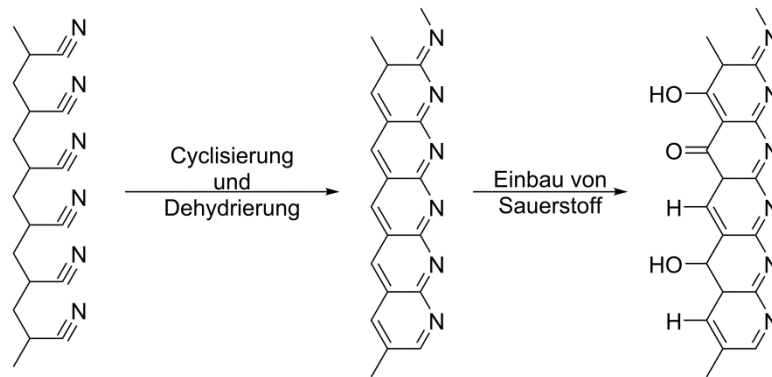
Abbildung 2.3.1 Schematische Darstellung der Kohlenstofffaser-Herstellungsschritte aus PAN.^[45]

Vor der thermischen Behandlung der Fasern wird diesen noch eine Schlichte zugesetzt. Diese hat zwei wichtige Funktionen: Zum einen sorgt sie für eine gewisse positive Wechselwirkung der einzelnen Fasern innerhalb eines Faserbündels und somit für deren Zusammenhalt. Zum anderen verhindert der Zusatz der Schlichte, dass die Faserbündel während der Pyrolyse zusammenbacken und gewährleistet daher den Formerhalt der Fasern während der thermischen Umwandlung.^[46] Als Schlichten kommen unter anderem Siliconöle, Polyoxyethylene oder Derivate von Fettsäuren in Frage.^[44, 47]

Um Fasern mit guten mechanischen Eigenschaften sowie eine hohe Kohlenstoffausbeute zu erhalten, wird die thermische Behandlung der PAN-Fasern in zwei bis drei Schritte unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt: 1. oxidative Stabilisierung, 2. Carbonisierung und 3. Graphitisierung (optional), welche im Folgenden einzeln näher erklärt werden.

1. Oxidative Stabilisierung

Die erste Stufe wird als oxidative Stabilisierung bezeichnet, da hier durch den Einbau von Sauerstoff und die ablaufenden Reaktionen die Fasern stabilisiert werden, sodass es im nächsten Schritt nicht zu einer Depolymerisation kommen kann. Diese erfolgt über mehrere Stunden an Luft bei Temperaturen zwischen 180 und 270 °C, wobei eine geringe Heizrate verwendet wird, da diese zu einer höheren Kohlenstoffausbeute sowie zu einer geringeren Zahl an Fehlstellen in der späteren Kohlenstofffaser führt.^[48] Während dieses Schrittes finden vor allem Cyclisierungs-, Dehydrierungs- und Oxidationsreaktionen statt, die in **Schema 2.3.1** dargestellt sind. Es sollte jedoch erwähnt werden, dass es sich hierbei lediglich um mögliche Strukturen der Intermediate handelt, da die genauen Reaktionsabläufe bisher nicht ausreichend wissenschaftlich belegt werden konnten und sich teilweise auch widersprechen.^[49-50] Eine Sauerstoff-haltige Atmosphäre in diesem Schritt ist wichtig, da diese sowohl die Cyclisierung als auch die Vernetzung der linearen Polymerketten initiiert. Durch die Ausbildung der Ringstruktur und dem gleichzeitigen Einbau von Sauerstoff (optimal 8-10%) wird PAN in ein nicht-thermoplastisches Intermediat umgewandelt, welches eine höhere thermische Stabilität aufweist. Diese ist während der Carbonisierung wiederum entscheidend für die Kohlenstoffausbeute und den Massenverlust, welcher auch als Faserschwund bezeichnet wird.^[51-52] Durch das Anlegen einer geringen mechanischen Spannung an die Fasern kann in diesem Schritt eine bessere Orientierung der Schichten erreicht und der Faserschwund verringert werden.^[41]

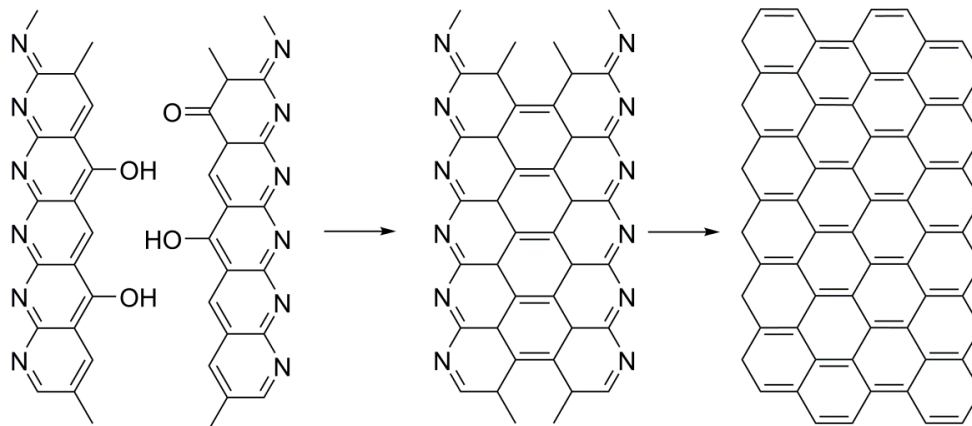


Schema 2.3.1 Mögliche strukturelle Änderungen während der oxidativen Stabilisierung der PAN-Fasern durch Cyclisierung, Dehydrierung und Oxidationsprozesse.

2. Carbonisierung

Die Carbonisierung findet in einem Zeitraum von wenigen Minuten unter Inertgas, meist Stickstoff, bei Temperaturen von bis zu 1500 °C statt. Hier erfolgt über weitere Verknüpfungsreaktionen, bei denen die Heteroatome in Form von gasförmigen Nebenprodukten abgespalten werden, die Ausbildung der graphitartigen Struktur.^[53] Der Ablauf der strukturellen Änderungen ist auch hier nicht eindeutig geklärt, weswegen die in **Schema 2.3.2** gezeigten Vorgänge auch nur eine von vielen Möglichkeiten aufzeigen.

Während der Carbonisierung können über die Temperaturwahl die mechanischen Eigenschaften der Kohlenstofffasern beeinflusst werden: Generell steigt die Zugfestigkeit mit der Temperatur, wobei die maximale Zugfestigkeit bei ca. 1500 °C erreicht ist. Bei höheren Temperaturen nimmt sie wieder ab, wohingegen der Elastizitätsmodul ansteigt.^[47, 54]



Schema 2.3.2 Mögliche Intermediate während der Ausbildung der graphitartigen Struktur während der Carbonisierung.

3. Graphitisierung

Die Graphitisierung findet bei Temperaturen zwischen 1800 und 2500 °C unter Argonatmosphäre statt und wird nur bei Fasern durchgeführt, bei denen hohe Elastizitätsmodule gewünscht sind.^[55] Unter diesen Bedingungen erhöht sich der Anteil an geordneten Strukturen sowie die Kristallinität entlang der Faserrichtung. Zusammen mit der damit einhergehenden Verringerung der Schichtabstände werden dadurch hochsteife Kohlenstofffasern erhalten.^[56-57] Der Einsatz von Stickstoff als Inertgas ist nicht möglich, da es bei den hier verwendeten Temperaturen zu einem Einbau von Stickstoff kommen kann.^[58]

2.3.2. STRUKTUR UND EIGENSCHAFTEN

Die Struktur der Kohlenstofffasern, die aus nebeneinanderliegenden amorphen und kristallinen Bereichen besteht, hat einen starken Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften. Die kristallinen Bereiche weisen eine graphitartige Struktur auf, deren Ausprägung abhängig vom Ausgangsmaterial sowie den Temperaturbedingungen während der Synthese ist.^[59] Hierbei gilt generell, dass diese in Pech-basierten Fasern und mit höheren Temperaturen stärker ausgebildet wird.^[60] Im Vergleich zur Struktur des Graphits, die gemeinsam mit der Struktur der Kohlenstofffasern in **Abbildung 2.3.2** dargestellt ist, ist der Schichtabstand in den Fasern größer, da hier nicht ausschließlich Kohlenstoffatome mit sp^2 -Hybridisierung, sondern auch sp^3 -hybridisierte vorliegen.^[61] Des Weiteren liegt in Graphit eine hexagonale oder rhomboedrische Schichtabfolge mit Vorzugsorientierung vor, während die Kohlenstofffasern eine turbostratische Struktur aufweisen.^[61-63] Das heißt, dass die Schichten zwar eine parallele Ausrichtung zueinander haben, es ist jedoch keine eindeutige Stapelung und auch keine Vorzugsorientierung ersichtlich.

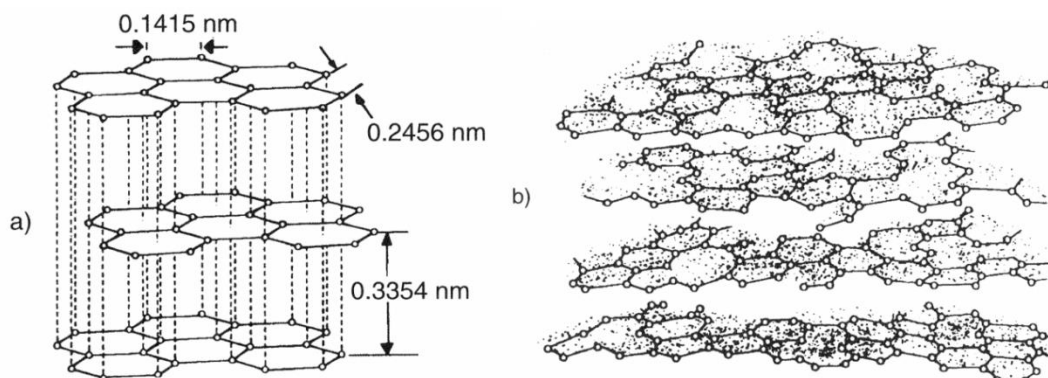


Abbildung 2.3.2 Schichtanordnung von (a) hexagonalem Graphit und (b) turbostratischem Kohlenstoff.^[64]

Von den mechanischen Eigenschaften sind der Elastizitätsmodul (Young-Modul oder E-Modul) und die Zugfestigkeit die wichtigsten, die auch das Einsatzgebiet der Kohlenstofffasern bestimmen. Der Elastizitätsmodul ist ein Maß für den Widerstand gegenüber einer erzwungenen Verformung, der bei Kohlenstofffasern abhängig von der Schichtausrichtung ist: Mit steigender Parallelausrichtung nimmt er entlang der Schichten zu. Daher weisen Pech-basierte Fasern einen höheren Young-Modul als PAN-basierte auf.^[43, 65-66] Letztere zeichnen sich dafür durch eine größere Zugfestigkeit auf. Der entscheidende Faktor hierbei ist die Anzahl der Fehlstellen: Mit deren Abnahme, zum Beispiel durch Verringerung des Faserdurchmessers, steigt die Zugfestigkeit.^[64, 67-69]

Neben den mechanischen Eigenschaften sind weiterhin die thermische und chemische Stabilität von Bedeutung. Generell sind beide Eigenschaften abhängig von den Temperaturen bei der Herstellung. Wurden Temperaturen von mehr als 1000 °C verwendet, weisen die Fasern sowohl eine hohe thermische als auch chemische Stabilität auf.^[66, 70] Wurden diese Fasern hohen Temperaturen oder einer Behandlung mit Säure bzw. Base ausgesetzt, ist der Einfluss auf die Struktur, die Dichte und die mechanischen Eigenschaften vernachlässigbar.^[41, 71] Dies gilt jedoch nicht unter oxidativen Bedingungen, da es unter diesen Umständen zu Strukturänderungen unter Masseverlust kommen kann, was wiederum Veränderungen der Eigenschaften zur Folge hat.^[72-73] Um dies zu verhindern, können die Fasern mit einer Beschichtung aus Carbiden oder Metalloxiden versehen werden.^[74]

Aufgrund der graphitartigen Struktur weisen Kohlenstofffasern auch eine elektrische Leitfähigkeit entlang der Faserachse auf, wobei diese ebenfalls von den Herstellungstemperaturen abhängig ist. Die meisten Fasern gehören zur Kategorie der Halbleiter, deren leitende Eigenschaften, wie generell bei Halbleitern üblich, durch die Dotierung mit Metallionen verbessert werden kann. Graphitisierte Fasern mit einer hohen Parallelausrichtung der Schichten können sogar zur Gruppe der Leiter gehören.^[41, 74-75]

2.3.3. ANWENDUNG

Kohlenstofffasern finden vor allem in Verbindung mit Kunststoffen in Kohlenstofffaser-verstärkten Kunststoffen (CFK) Anwendung. Aufgrund der stetig sinkenden Herstellungskosten werden diese Verbundwerkstoffe mittlerweile in einem breiten Einsatzgebiet verwendet. Im Allgemeinen sind dies meist Bereiche, in denen Gewichtseinsparungen erwünscht sind, die durch den Ersatz von beispielsweise Stahl oder

Aluminium durch CFK-Bauteile erreicht werden. Im Folgenden werden hierzu nur einige Beispiele aufgeführt:

Zu den ersten Bereichen, in denen CFK-Bauteile eingesetzt wurden, zählen Luft- und Raumfahrt. Nur in diesen rechnete sich die eingesparten Treibstoffmengen und -kosten durch die Gewichtseinsparung gegenüber den damals noch wesentlich höheren Herstellungskosten (1960er ca. 1500€/kg; heute 15-400€/kg).^[76-77] Moderne Flugzeuge bestehen heutzutage zum Teil zu über 30% aus Kohlenstofffaser-basierten Verbundwerkstoffen. Im neuen Airbus A350XWB sollen sogar 53% der Bauteile, wie zum Beispiel Teile des Rumpfs, der Leitwerke und der Tragflächen, aus CFK sein.^[78]

Im Automobilssektor wird der Einsatz von CFK-Bauteilen mehr und mehr gefordert, da durch die Reduzierung des Gesamtgewichts der Benzinverbrauch und somit auch der CO₂-Ausstoß enorm reduziert werden kann.^[79]

Weiterhin sind Kohlenstofffasern im Leistungssport anzutreffen. Neben Fahrrädern und Stabhochsprungstangen werden sie vor allem im Formel-1-Rennsport verwendet: Die Karosserie eines Rennwagens besteht hier aus einem Faser-Kunststoff-Verbund, der nicht nur aufgrund seines geringeren Gewichts gegenüber Aluminium, sondern auch wegen der höheren Steifigkeit bevorzugt wird.^[80]

Windkraftanlagen bilden den größten Absatzmarkt für Kohlenstofffaserprodukte. Die Effizienz dieser Anlagen kann durch längere Rotorblätter gesteigert werden. Allerdings ist dies mit einem höheren Gewicht verbunden, was aufgrund des damit erforderlichen größeren Gegengewichts mit höheren Investitionskosten einhergeht. Daher werden für die Rotoren vermehrt CFKs verwendet, da sie mit ihrer geringen Dichte zu einer geringeren Gewichtszunahme und damit geringeren Investitionskosten bei gleicher Effizienz führen.^[81]

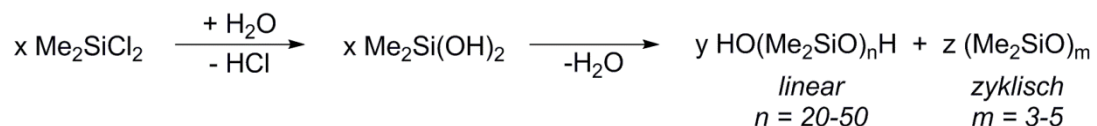
2.4. Polydimethylsiloxan

Polydimethylsiloxane (PDMS) gehören der großen Gruppe der Organopolysiloxane an und sind deren häufigster Vertreter. Polysiloxane unterscheiden sich anhand der organischen Gruppen sowie Endfunktionalitäten in Herstellung, Eigenschaften und Verwendung. Aus diesem Grund wird in diesem Kapitel nur auf die in dieser Arbeit verwendeten linearen Polydimethylsiloxane eingegangen. Näher betrachtet werden hierbei deren Herstellung, Eigenschaften und Anwendungen.

2.4.1. HERSTELLUNG

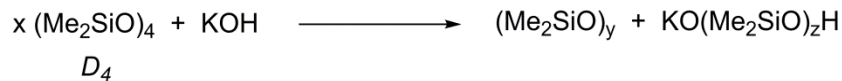
Lineare Polydimethylsiloxane werden entweder durch die Hydrolyse und Kondensation von Dimethyldichlorsilan oder durch Ringöffnungspolymerisation von cyclischen Siloxanen gewonnen.

Die Hydrolyse von Dimethyldichlorsilan (siehe **Schema 2.3.3**) gehört zu den am häufigsten angewandten Herstellungsverfahren von Siliconölen in der Industrie. Bei diesem Prozess entstehen zunächst lineare, oligomere Dimethylsiloxane mit endständigen, labilen Hydroxygruppen, die unter Wasserabspaltung thermisch kondensieren können. Um die Reaktion zu beschleunigen werden geringe Mengen eines sauren Katalysators, großtechnisch meist Polychlorphosphazen, zugesetzt, der zur Stabilisierung der Polysiloxane am Ende der Reaktion wieder neutralisiert werden muss. Des Weiteren muss zur Erlangung hoher Polymerisationsgrade das entstehende Wasser kontinuierlich unter Vakuum entfernt werden.^[82]



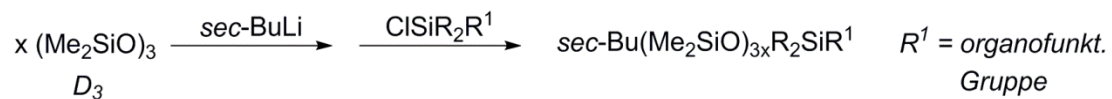
Schema 2.3.3 Hydrolyse von Dimethyldichlorsilan und anschließende Kondensation.^[82]

Die Herstellung mittels Ringöffnungspolymerisation (ROP, siehe **Schema 2.3.4**) basiert prinzipiell auch auf der Synthese durch die Hydrolyse von Dimethyldichlorsilan, da die bei dieser als Nebenprodukt anfallenden, cyclischen Siloxane, vor allem Octamethylcyclotetrasiloxan (D₄) und Decamethylcyclopentasiloxan (D₅), verwendet werden. Diese können destillativ abgetrennt werden und dienen dann als Ausgangsmaterial für lineare Polydimethylsiloxane. Die ROP kann sowohl kationisch als auch anionisch erfolgen. Bei der kationischen kommen starke Protonensäuren, wie Schwefelsäure, oder Lewis-Säuren zur Initiierung zum Einsatz; bei der anionischen vor allem Alkalihydroxide, wie KOH. Beide Polymerisationen reagieren empfindlich gegenüber niedermolekularen Alkoholen und Wasser, da diese zu Kettenabbruchreaktionen führen können. Um Polymere mit hohen Molmassen zu erhalten muss daher auf den Ausschluss von Wasser geachtet werden. Andererseits lässt sich über eine gezielte Zugabe dieser Verbindungen der mittlere Polymerisationsgrad steuern.^[83]



Schema 2.3.4 Anionische ROP von D_4 mittels KOH.^[84]

Über die anionischen ROP von Hexamethylcyclotrisiloxan (D_3) mit Lithiumbasen (siehe **Schema 2.3.5**) können sogar Polydimethylsiloxane mit zwei verschiedenen Endgruppen hergestellt werden: Lithiumbasen, wie zum Beispiel Lithiumbutyl, sind prinzipiell kaum reaktiv, können jedoch D_3 aufgrund dessen hoher Ringspannung öffnen. Zudem erfolgt die Spaltung linearer Si-O-Bindungen nur äußerst langsam, wodurch es zu keiner merklichen Zersetzung des Produkts kommt.^[85]



Schema 2.3.5 Anionische ROP von D_3 mit *sec*-BuLi.^[85]

2.4.2. EIGENSCHAFTEN

Aufgrund der geringen Rotationsbarriere der Si-O-Si-Bindung weist das anorganische Rückgrat eine hohe Flexibilität auf, die in einer hohen Oberflächenaktivität und einer geringen Oberflächenspannung, und folglich in guten Benetzungseigenschaften resultiert.^[86-87]

Durch die schwachen intermolekularen Wechselwirkungen der PDMS-Ketten besitzen Siliconöle äußerst niedrige Glasübergangstemperaturen T_g sowie eine hohe Gaspermeabilität unter anderem gegenüber Sauerstoff, Stickstoff und Wasserdampf.^[88-89]

Des Weiteren zeichnen sie sich durch eine hohe Temperaturstabilität und Strahlungsbeständigkeit sowie gute Gleit- und Schmiereigenschaften aus.^[82, 85]

2.4.3. ANWENDUNG

Die Anwendungsbereiche von Siliconölen reichen vom Sektor Automobilbau, über die Bauindustrie bis hin zur Anwendung in Kosmetikartikeln.

Aufgrund ihrer Oberflächeneigenschaften werden sie unter anderem in Beschichtungen oder auch als Antischaummittel in Waschpulvern verwendet. In Verbindung mit der hohen

Gaspermeabilität finden sie zudem Anwendung in Membranen. Im Bereich der Bauindustrie eignen sie sich wegen ihrer guten UV- und Wetterbeständigkeit zur Fassadenbeschichtung. Letztere resultiert aus der Hydrophobizität und dem damit geringen Kontakt mit belastetem Wasser, wie zum Beispiel saurem Regen.^[90-92]

Durch die hohe Wärmebeständigkeit kombiniert mit einem hohen Flammpunkt sowie gute Gleit- und Schmiereigenschaften eignen sich Siliconöle des Weiteren als Hydraulik- und Wärmeübertragungsöle, die in vielen Bereichen eingesetzt werden können.^[93-94]

3. Zielsetzung der Arbeit

Polyacrylnitril (PAN) ist im Bereich der Kunststoff- und Faserherstellung von großer Bedeutung. Mit den Comonomeren Styrol und Butadien werden die Polymere SAN und ABS hergestellt, die unter anderem für die Automobilindustrie wichtig sind. Im Bereich der Textilindustrie findet Acrylnitril in Kombination mit Vinylmonomeren breite Anwendung in der Herstellung von Fasern, die zum Beispiel ähnliche Eigenschaften wie Wolle aufweisen. Ein weiterer Sektor, in dem Polyacrylnitril von immer größerer Wichtigkeit ist, ist der Leichtbau. Hier kommt Polyacrylnitril als Ausgangsmaterial für Kohlenstofffasern zum Einsatz. Neben Pechen ist PAN derzeit das einzige Material, das industriell für die Produktion verwendet werden kann. Dies begründet sich durch den Schmelzbereich des Polymers, der oberhalb der Zersetzungstemperatur liegt. Unter geeigneten Bedingungen erfolgt die Zersetzung nicht in Form einer Depolymerisation, sondern in der Ausbildung der für Kohlenstofffasern typischen graphitartigen Struktur unter Formerhalt. Um eine gute Handhabung der Fasern während der thermischen Behandlung zu gewährleisten, wird den PAN-Fasern eine sogenannte Schlichte zugesetzt. Deren Zugabe führt einerseits zu einer gewissen Wechselwirkung zwischen den einzelnen Fasern, so dass die graphitartige Struktur gebildet werden kann. Andererseits verhindert ihr Zusatz, dass die Faserbündel zusammenbacken und gewährleistet somit den Formerhalt. Wie der genaue Wirkungsmechanismus der Schlichten abläuft, ist bisher nicht geklärt, wodurch folglich auch keine Rückschlüsse auf die Auswirkung einer Modifizierung von PAN in Form einer kovalenten Anbindung an die Schlichte möglich sind.

Ziel dieser Arbeit ist daher zunächst die Synthese und Charakterisierung eines Blockcopolymeres aus Polyacrylnitril und einer industriell verwendeten Schlichte, wobei für letztere Endgruppen-funktionalisierte Polydimethylsiloxane (PDMS) herangezogen werden. Diese sind kommerziell verfügbar und wurden bereits erfolgreich als Blocksegment in Copolymeren eingesetzt. Für die Herstellung des PDMS-*b*-PAN Blockcopolymeres wird zuerst die PDMS-Einheit mit verschiedenen Kettenübertragungsreagenzien modifiziert. An diese kann dann im Folgeschritt Acrylnitril kontrolliert radikalisch mittels ATRP, NMP und RAFT polymerisiert werden. Die vielversprechendste Methode wird mittels kinetischer Untersuchungen charakterisiert. Anschließend werden unter Verwendung der optimalen Reaktionsbedingungen Blockcopolymeres mit verschiedenen PAN-Segmentlängen hergestellt.

Nach der vollständigen Charakterisierung werden diese Polymere entsprechend der PAN-Fasern bei der Kohlenstofffaserherstellung thermisch behandelt. Weiterhin werden die

phasenseparierenden Eigenschaften der Polymere untersucht, wobei hier vor allem der Einfluss der PAN-Kettenlänge von Interesse ist. Eine auftretende Phasenseparation kann anhand der Herstellung dünner Polymerfilme festgestellt und mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie (REM) näher untersucht werden. Filme, die eine Phasenseparation aufweisen sollen ebenfalls der thermischen Behandlung unterzogen werden. Mögliche strukturelle und elementare Veränderungen können anhand von IR- und energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) sowie mittels REM-Untersuchungen validiert werden.

In Zusammenhang mit dem phasenseparierenden Verhalten können abschließend auch erste Experimente in Hinblick auf den Einsatz der Polymere als Blendmaterial für PDMS als auch PAN durchgeführt werden.

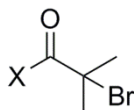
In einem Nebenprojekt wird die Möglichkeit untersucht, den PAN-Anteil unter Beibehaltung der Blockcopolymerstruktur durch saure oder alkalische Hydrolyse in Polyacrylsäure umzuwandeln. Polyacrylsäure findet vor allem Anwendung als wasserlösliches Absorptionsmittel. In den letzten Jahren wurden viele Untersuchungen unternommen wasserlösliche Polymere mit hydrophoben Gruppen zu modifizieren, durch die die Eigenschaften der Polymere weitgehend geändert werden können. Dies ermöglicht unter anderem auf einfachem Weg die Entfernung von hydrophoben Verunreinigungen wie Öl aus Abwässern, zum Beispiel mit einem Mizellen-bildenden Blockcopolymer aus Polyacrylsäure und PDMS.^[95-97] Die Hydrolyse des PAN-Blocks des PDMS-*b*-PAN Blockcopolymer würde einen einfachen Zugang zu diesem Polymer darstellen.

4. Ergebnisse und Diskussion

Im Rahmen dieser Arbeit erfolgte zunächst die Synthese eines Blockcopolymers aus Polydimethylsiloxan und Polyacrylnitril. Für die Herstellung von Blockcopolymeren mit einem PDMS-Segment hat sich die kontrolliert radikalische Polymerisation in den letzten Jahren als äußerst geeignet herausgestellt.^[20, 98-100] Endgruppen-funktionalisierte PDMS lassen sich leicht mit einem für die ATRP, NMP oder RAFT typischen Kettenübertragungsreagenz modifizieren. An diese sogenannten Makro-Kettenübertragungsreagenzien lässt sich bei geeigneter Wahl der Bedingungen eine Vielzahl von Monomeren polymerisieren.

4.1. Atom Transfer Radical Polymerization

Die Herstellung von PAN mittels ATRP wurde von verschiedenen Forschungsgruppen bereits eingehend untersucht.^[6, 36, 101-103] 2-Bromisobutyrylbromid wurde bereits von Russell *et al.* erfolgreich für die Synthese eines Polystyrol-Makroinitiator mit anschließender ATRP von Acrylnitril verwendet.^[104] Um einen geeigneten Makro-Initiator zu erhalten, sollte daher in dieser Arbeit PDMS mit einem Derivat der Bromisobutyrat-Gruppe (**Abbildung 4.1.1**) funktionalisiert werden.



X = org. Rest mit endständiger Doppel-
oder Dreifachbindung
bzw. Säurebromid

Abbildung 4.1.1 Allgemeine Strukturformel des verwendeten ATRP-Initiators.

4.1.1. SYNTHESE DES MAKRO-INITIATORS MITTELS HYDROSILYLIERUNG EINES DIHYDRID-TERMINIERTEN POLYDIMETHYLSILOXANS

Die Hydrosilylierung stellt eine wichtige Methode zur Synthese von Organosilicium-Verbindungen dar. Es handelt sich hierbei um die katalytische Kopplung einer Si-H-Bindung an eine ungesättigte organische Verbindung. Am häufigsten werden Platin-Katalysatoren wie der *Speier-* oder *Karstedt-*Katalysator eingesetzt (siehe **Abbildung 4.1.2**), die auch in dieser Arbeit verwendet wurden.

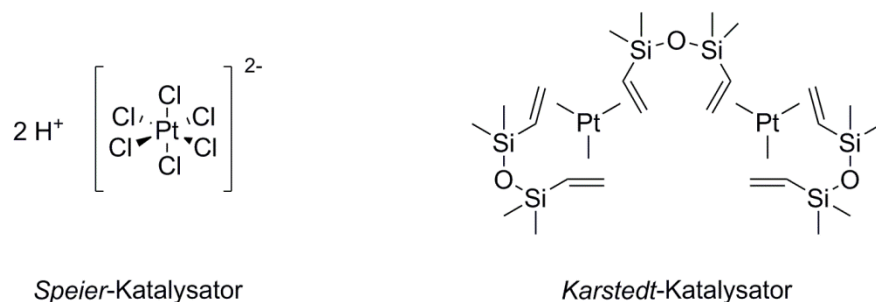
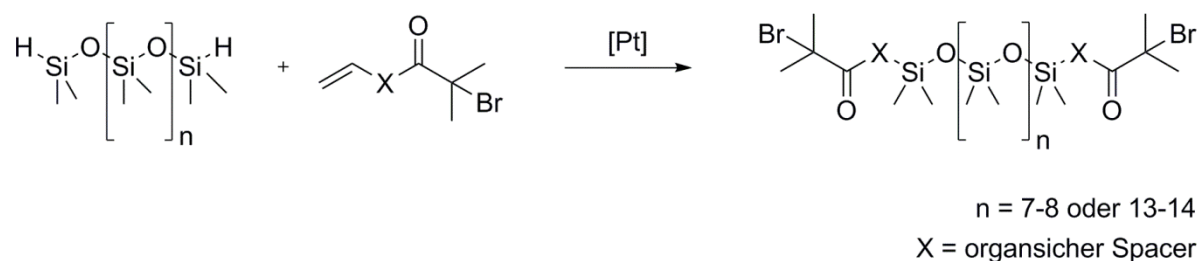


Abbildung 4.1.2 Strukturformeln des *Speier*- und des *Karstedt*-Katalysators.

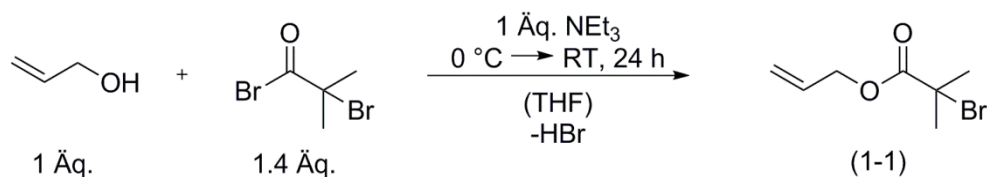
Aufgrund der leichten Zugänglichkeit zu organofunktionellen Siliciumverbindungen mittels Hydrosilylierung wurde zunächst versucht einen Makroinitiator für die ATRP aus einem Dihydrid-terminierten PDMS (H-PDMS) und der entsprechenden organischen Komponente herzustellen (siehe **Schema 4.1.1**).



Schema 4.1.1 Allgemeines Syntheschema für die Funktionalisierung von H-PDMS mit einem ATRP-Initiator mittels Hydrosilylierung.

4.1.1.1. Synthese von Allyl- α -bromisobutyrat

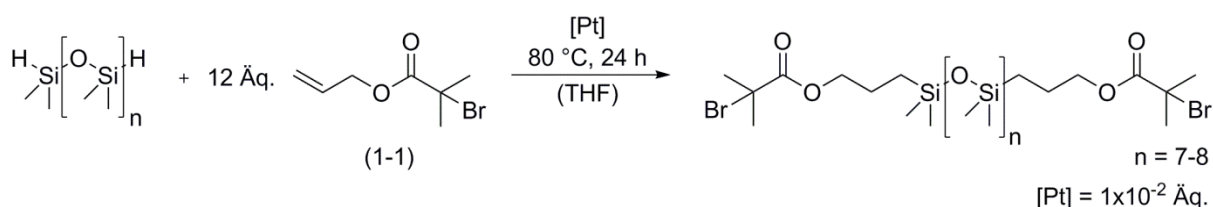
Für die Hydrosilylierung wird eine Molekülstruktur mit endständiger Doppel- oder Dreifachbindung benötigt. Daher wurde 2-Bromisobutyrylbromid in einem ersten Schritt mit Allylkohol verestert (**Schema 4.1.2**). Die Reaktion wurde unter Verwendung von Triethylamin als Base durchgeführt, um die entstehende Säure HBr abzufangen. Nach destillativer Aufarbeitung wurde das Produkt (**1-1**) in reiner Form in 80% Ausbeute erhalten.



Schema 4.1.2 Synthese von Allyl- α -bromisobutyrat.

4.1.1.2. Hydrosilylierung von Allyl- α -bromisobutyrat an Dihydrid-terminiertes PDMS

Die anschließende Hydrosilylierung von Allyl- α -bromisobutyrat an H-PDMS wurde zunächst analog zu den von Matyjaszewski *et al.* beschriebenen Reaktionsbedingungen in THF bei 80 °C unter Verwendung des *Karstedt*-Katalysators durchgeführt (siehe **Schema 4.1.3**).^[105] Im Laufe der Reaktion färbte sich die klare, farblose Reaktionslösung braun, was auf eine Zersetzung des Katalysators bereits während der Reaktion hindeutet. Die Entstehung von braunem bis schwarzen Feststoffrückständen bei einem Einsatz von hohen Katalysatormengen wurde bereits von anderen Forschungsgruppen festgestellt.^[105] Während der destillativen Aufarbeitung entstand in der Vorlage eine zähe, dunkelbraune Flüssigkeit aufgrund der fortschreitenden Zersetzung des Platin-Katalysators. Eine vollständige Abtrennung des überschüssigen Allyl- α -bromisobutyrats war dadurch nicht möglich. Die Analyse mittels NMR-Spektroskopie ergab eine unvollständige Funktionalisierung des Siloxans, wie aufgrund des noch vorhandenen Signals der endständigen Hydrid-Gruppen bei 4.71 ppm zu erkennen war. Nur etwa ein Drittel der Hydrid-Gruppen wurde erfolgreich hydrosilyliert. Zusätzliche Signale im Spektrum lassen nicht nur auf die Zersetzung des Katalysators, sondern auch auf die der Bromspezies schließen.



Schema 4.1.3 Hydrosilylierung von H-PDMS mit Allyl- α -bromisobutyrat unter Verwendung des *Karstedt*-Katalysators.

Daher wurde im Folgenden versucht über eine Variation der Reaktionsbedingungen die Zersetzungsreaktionen zu umgehen und eine vollständige Umsetzung des Siloxans zu erhalten. Da die nach Literaturbedingungen durchgeführte Reaktion nicht unter Schutzgas durchgeführt wurde, wurde diese zunächst unter Schlenkbedingungen mit Argon als Schutzgas wiederholt. Dies führte allerdings zu vergleichbaren Resultaten.

Daraufhin wurden für die Hydrosilylierung analoge Bedingungen zu Patten *et al.* gewählt: Substanz **(1-1)** und der *Karstedt*-Katalysator wurden unter Schlenkbedingungen vorgelegt und H-PDMS bei Raumtemperatur zugetropft. Anschließend erfolgte die Reaktion für 4 h bei

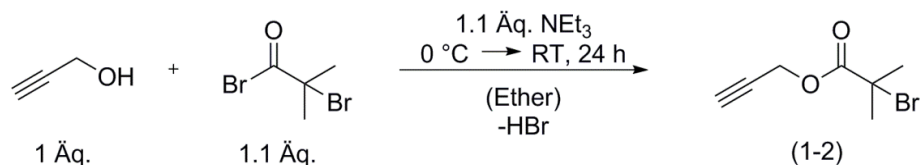
80 °C,^[106] die auch unter diesen Bedingungen lediglich zu einer Umsetzung von 40% des Edukts zum gewünschten Produkt führte.

Nach Fisher *et al.* führt der Zusatz von Methylnaphthochinon (MeNQ) zu einem höheren Umsatz bei der Hydrosilylierung diverser Olefine.^[107] Des Weiteren kann durch dessen Zugabe die Menge an Katalysator verringert werden, was wiederum zu geringen Zersetzungsprodukten des Katalysators in der Reaktionslösung führt. MeNQ bindet über eine η^2 -Olefin-Wechselwirkung als Ligand an den Platin-Katalysator und erhöht so dessen Stabilität und verringert dadurch den Anteil an Nebenprodukten, die ebenfalls über einen an Pt-katalysierten Reaktionsweg entstehen können.^[107] Bei der Hydrosilylierung von H-PDMS mit Verbindung (**1-1**) unter Verwendung des *Karstedt*-Katalysators und MeNQ in Toluol bei 70 °C erfolgte keine Bildung eines schwarz-braunen Rückstands. Die Analyse mittels ¹H NMR Spektroskopie ergab jedoch, dass nur 30% des H-PDMS erfolgreich umgesetzt wurden. Die destillative Abtrennung der im Überschuss eingesetzten Verbindung (**1-1**) war nicht vollständig möglich. Es fand jedoch keine Zersetzung des Eduktes statt. Somit konnte zwar eine Zersetzung des Katalysators verhindert werden, das reine Produkt zu isolieren war jedoch auch über diesen Syntheseweg nicht möglich.

Im nächsten Schritt wurde daher versucht eine vollständige Umsetzung durch Variation des Olefins zu erlangen: Zum einen wurde die Doppelbindung des Bromisobutyrat-Initiators durch eine Dreifachbindung ersetzt, zum anderen wurde ein Norbornenderivat als Ersatz für die initiiierende Spezies hergenommen. Norbornenderivate wurden in der Arbeitsgruppe bereits erfolgreich an Hydrid-terminiertes PDMS gekoppelt und daher als vielversprechende Alternative angesehen.

4.1.1.3. *Synthese von Propargyl-2-bromisobuyrat*

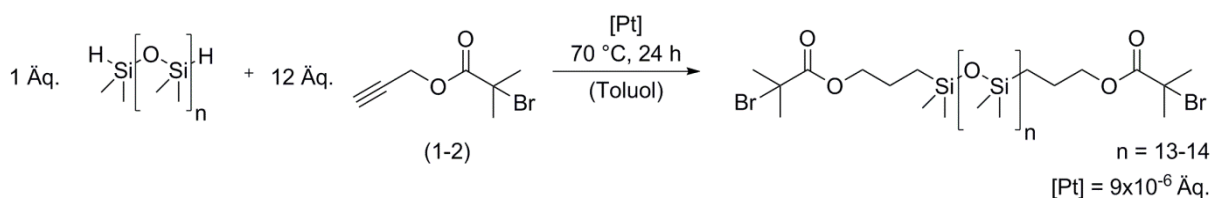
Zunächst wurde Propargyl-2-bromisobutyrat analog zu Verbindung (**1-1**) über eine Veresterung von 2-Bromisobutyrylbromid mit Propargylalkohol hergestellt (**Schema 4.1.4**). Nach der Aufreinigung wurde Verbindung (**1-2**) in reiner Form als gelbe Flüssigkeit und guter Ausbeute (80%) erhalten.



Schema 4.1.4 Synthese von Propargyl-2-bromisobutyrat (1-2).

4.1.1.4. Hydrosilylierung von Propargyl-2-bromisobutyrat an Dihydrid-terminiertes PDMS

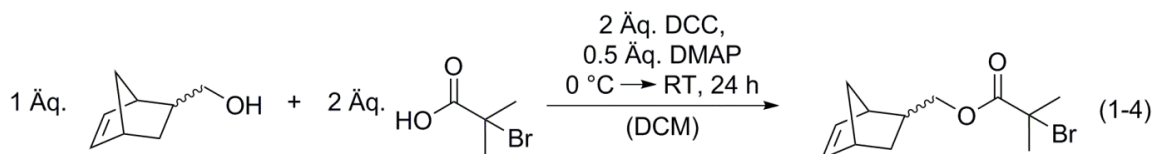
Die anschließende Hydrosilylierung wurde unter Verwendung des *Speier*-Katalysators durchgeführt (**Schema 4.1.5**). Die Analyse der Fraktionen nach der säulenchromatographischen Aufreinigung mittels ¹H NMR Spektroskopie zeigte, dass nur ein sehr geringer Teil des H-PDMS zum gewünschten Produkt umgesetzt wurde. Aufgrund dessen und da das Produkt nicht vollständig von dem unfunktionalisierten H-PDMS abgetrennt werden konnte, wurde dieser Ansatz nicht weiter verfolgt.



Schema 4.1.5 Hydrosilylierung von H-PDMS mit Propargyl-2-bromisobutyrat unter Verwendung des *Speier*-Katalysators.

4.1.1.5. Synthese von 5-Norbornyl-2-bromisobutyrat und Hydrosilylierung an Dihydrid-terminiertes PDMS

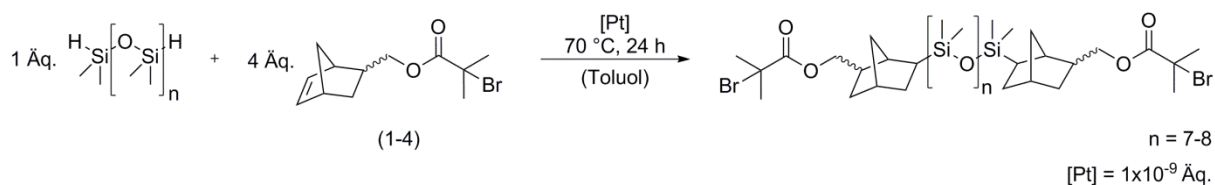
5-Norbornyl-2-bromisobutyrat wurde über eine *Steglich*-Veresterung unter Verwendung von Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) und 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) aus 2-Bromisobuttersäure und 5-Norbornen-2-methanol hergestellt (**Schema 4.1.6**). Nach der säulenchromatographischen Aufreinigung wurde das Produkt in reiner Form in 70% Ausbeute erhalten.



Schema 4.1.6 Synthese von 5-Norbornyl-2-bromisobutyrat.

Die Veresterung nach *Steglich* ermöglicht die Umsetzung von sterisch gehinderten Edukten wie das hier verwendete Norbornenderivat. DCC erhöht die Reaktivität der Carbonsäure durch Ausbildung eines *O*-Acylisoharnstoffs. Die Zugabe von DMAP beschleunigt durch seine katalytische Wirkung die Esterformierung. Es bildet mit dem *O*-Acylharnstoff ein reaktives Amid, das anschließend mit dem Alkohol unter Rückbildung von DMAP zum gewünschten Ester reagiert.

Die Hydrosilylierung von Verbindung (1-4) an H-PDMS wurde in Toluol unter Verwendung des *Karstedt*-Katalysators durchgeführt (**Schema 4.1.7**). Auch mit diesem System konnte keine vollständige Funktionalisierung des H-PDMS erlangt werden. Die Analyse mittels ¹H NMR Spektroskopie zeigte, dass nur 50% der Hydrid-Gruppen erfolgreich umgesetzt wurden, wobei hauptsächlich das mono- und nicht das difunktionalisierte PDMS entstanden ist.

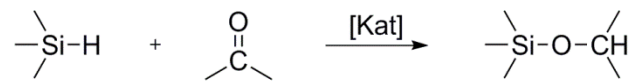


Schema 4.1.7 Hydrosilylierung von H-PDMS mit Verbindung (1-4) unter Verwendung des *Karstedt*-Katalysators.

4.1.1.6. Fazit zur Hydrosilylierung

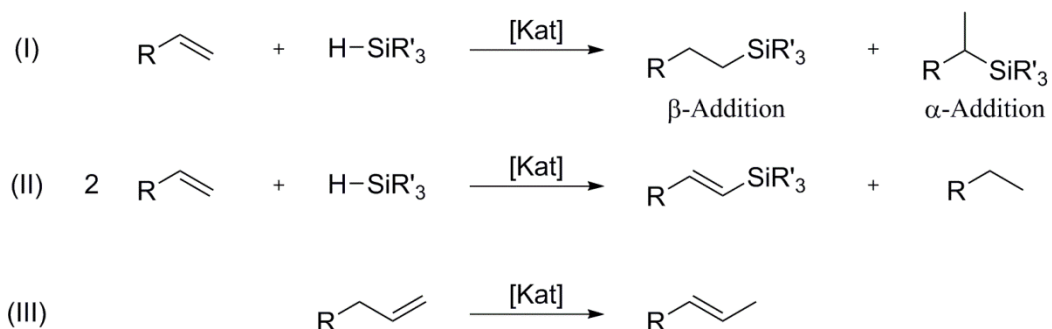
Obwohl die Hydrosilylierung für die Funktionalisierung von Si-H-Bindungen mit organofunktionellen Verbindungen im Allgemeinen eine erfolgreiche Methode ist, konnte hier das gewünschte difunktionalisierte PDMS nicht erhalten werden. Es wurde überwiegend lediglich das monofunktionalisierte PDMS erhalten. Auch eine Variation der verschiedenen Parameter wie Lösemittel, Temperatur, Olefine oder Reaktionszusätze führte nicht zu höheren Ausbeuten an difunktionalisiertem Produkt bzw. eine Abtrennung des monofunktionalisierten PDMS und der Edukte war nicht möglich. Die ¹H NMR-Spektren zeigten generell neben den Signalen des Produkts und der Edukte weitere Signal-Gruppen, die auf Nebenreaktionen schließen lassen. Aufgrund der Vielzahl sich teilweise überlappender Signale konnten diese nicht einzelnen Nebenprodukten zugeordnet werden. Ein Grund für die unvollständige Funktionalisierung kann die Herabsetzung der Katalysatoraktivität durch ein Vergiften des Katalysators sein. Allgemein sind Verbindungen, die eine Sauerstoff-enthaltene funktionelle Gruppe, wie Alkohole oder Ester, in Nachbarschaft zur Mehrfachbindung haben, bekannt für

ihre inhibierende Wirkung, da diese eine starke Bindung an den Katalysator eingehen können.^[108] Generell kann die Hydrosilylierung nicht nur mit der C=C-Doppelbindung, sondern auch mit der Carbonyl-Gruppe unter Ausbildung einer Ether-Bindung erfolgen (siehe **Schema 4.1.8**).



Schema 4.1.8 Hydrosilylierung einer Carbonyl-Verbindung.

Bei der Verwendung von Allyl-Verbindungen können während der Hydrosilylierung verschiedene Nebenreaktionen auftreten. Im Allgemeinen läuft die Hydrosilylierung als β -Addition ab. Jedoch kann auch das α -Produkt erhalten werden (siehe **Schema 4.1.9** (I)), wobei der Anteil des Nebenprodukts stark vom eingesetzten Katalysator abhängig ist. Eine weitere Nebenreaktion ist die dehydrierende Silylierung, bei der ein Olefin hydriert wird und das ungesättigte Hydrosilylierungsprodukt entsteht (**Schema 4.1.9** (II)). Zudem kann auch eine Olefinisomerisierung auftreten (**Schema 4.1.9** (III)).

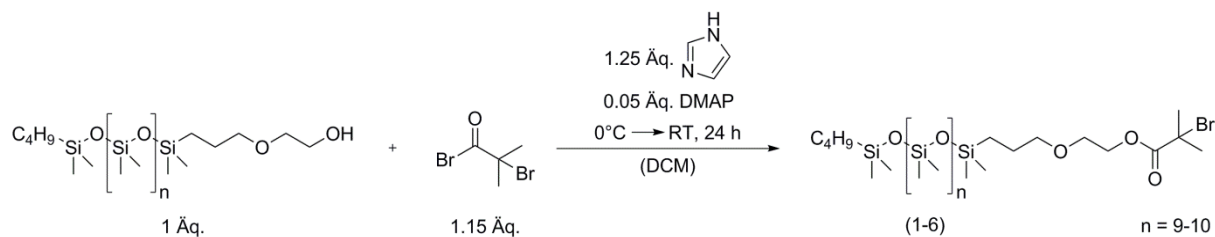


Schema 4.1.9 Nebenreaktionen bei der Hydrosilylierung mit Allyl-Verbindungen: (I) α -Addition, (II) dehydrierende Silylierung, (III) Olefinisomerisierung.

4.1.2. SYNTHESE DES ATRP-MAKROINITIATORS DURCH FUNKTIONALISIERUNG EINES MONOCARBINOL-TERMINIERTEN POLYDIMETHYLSILOXANS

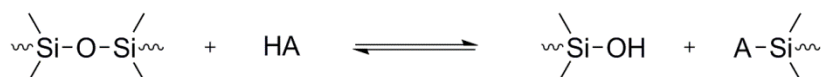
Aufgrund der Schwierigkeiten H-PDMS in hohen Umsätzen vollständig mittels Hydrosilylierung zu funktionalisieren, wurde das System durch Verwendung eines monofunktionellen PDMS für die folgenden Untersuchungen vereinfacht. Die 2-Bromisobutyryl-Gruppe wurde als initiierende Spezies beibehalten. Ausgehend von monocarbinol-terminiertem PDMS (PDMS-OH) und 2-Bromisobutyrylbromid wurde der Makroinitiator für die ATRP dargestellt. Die Esterbildung wurde durch DMAP katalysiert. Imidazol wurde als

HBr-Fänger verwendet (**Schema 4.1.10**). Nach der Aufreinigung wurde das Produkt in hoher Ausbeute (95%) als klare, farblose Flüssigkeit erhalten.



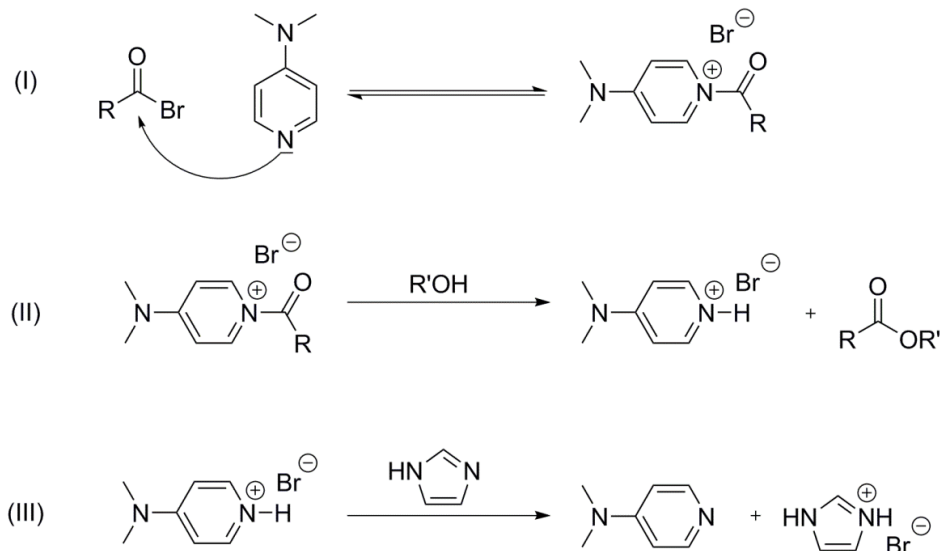
Schema 4.1.10 Veresterung von PDMS-OH und 2-Bromisobutyrylbromid zur Synthese des Makroinitiators (16) für die ATRP.

Der Zusatz einer Base zum Abfangen der entstehenden Säure während dieser Reaktion ist notwendig, da Protonensäuren in der Lage sind, die Si-O-Si-Bindungen zu spalten, wie anhand der Gleichgewichtsreaktion bei der Synthese von Polysiloxanen zu erkennen ist (siehe **Schema 4.1.11**).^[109]



Schema 4.1.11 Gleichgewicht der Si-O-Si-Bindungsabspaltung während der Säure-katalysierten Synthese von Polysiloxanen.^[109]

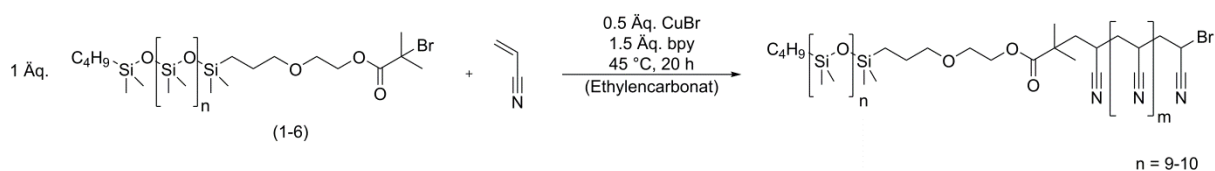
Des Weiteren erlaubt der Einsatz von Imidazol die Verwendung des toxischen DMAPs in geringen Mengen. Das Säurebromid reagiert zunächst mit DMAP unter Ausbildung des gewünschten Esters und 2-Dimethylaminopyridiniumbromids (**Schema 4.1.12** (I) und (II)). Anschließend erfolgt die Rückgewinnung von DMAP durch die Deprotonierung mit Imidazol (**Schema 4.1.12** (III)).^[110-111]



Schema 4.1.12 Mechanismus der DMAP katalysierten Veresterung unter Rückbildung des Katalysators mit Hilfe der Base Imidazol.

4.1.3. SYNTHESE VON PDMS-*b*-PAN MITTELS ATRP

Die Synthese des Blockcopolymer PDMS-*b*-PAN (**Schema 4.1.13**) erfolgte mit dem zuvor hergestellten PDMS-basierten Makroinitiator analog zur Vorschrift von Matyjaszewski *et al.* Als Katalysatorsystem wurde CuBr mit Bipyridin (bpy) als Ligand verwendet, wobei das optimale Verhältnis von CuBr:bpy:Makroinitiator für hohe Umsätze und eine enge Molmassenverteilung laut Literatur bei 0.5:1.5:1 liegt.^[102]



Schema 4.1.13 ATRP von Acrylnitril an den PDMS-basierten Makroinitiator.

Wenn auch die ATRP unempfindlich gegenüber Verunreinigungen und Wasser ist, beeinträchtigt die Anwesenheit von Sauerstoff aufgrund seiner diradikalischen Natur die Polymerisation deutlich. Zusätzliche radikalische Spezies in der Reaktionslösung können vermehrt Neben- und Abbruchreaktionen verursachen. Daher ist dessen Entfernung essentiell für den Erfolg der Polymersynthese. Da es sich bei dem verwendeten Lösemittel Ethylencarbonat um einen bei Raumtemperatur festen Stoff handelt, das einen Schmelzpunkt von 40 °C aufweist, ist das Entgasen mit der gängigen *freeze-pump-thaw* Methode aufwändig. Eine einfachere Variante stellte hier das Schmelzen des Lösungsmittels unter Vakuum bei 45 °C dar. Während dieses Schrittes befanden sich die Katalysatorkomponenten, bei denen es

sich ebenfalls um Feststoffe handelt, bereits in der Versuchsanlage. Makroinitiator und Acrylnitril wurden im Anschluss im Argongegenstrom zugegeben. Gegen Ende der Reaktionszeit von 20 h konnte generell die Deaktivierung des Katalysators beobachtet werden. Diese ist gut erkennbar durch die Rückbildung des grünen Kupferbromids; die aktive Bipyridin-Spezies ist dunkelviolettfärbend. Kinetische Untersuchungen von Matyjaszewski *et al.* zeigten, dass der Umsatz nach 10 h bereits bei ca. 80% liegt und danach nur noch geringfügig ansteigt.^[102]

Zur Gewinnung des Polymers wurde das Reaktionsgemisch zunächst in DMF gelöst und anschließend in Methanol gefällt, abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet. Das Polymer wurde in 80% Ausbeute als dunkelbrauner bis dunkelvioletter Feststoff erhalten. Die Färbung des Polymers ist auf Katalysatoreinlagerungen zurückzuführen. Aufgrund dessen war eine Analyse mittels GPC vorerst nicht möglich, da sich das Kupfer auf der Säule absetzen könnte. Die Aufnahme eines NMR-Spektrums ist nur problemlos möglich, wenn die vorliegende Kupferspezies diamagnetisch ist. Es wurde daher zunächst versucht, die Katalysatorrückstände zu entfernen. Die Ansätze hierfür sind im nachfolgenden Abschnitt näher erläutert.

4.1.4. KUPFERENTFERNUNG AUS PDMS-*b*-PAN

Die Kupferentfernung ist, wie bereits erwähnt, für die Analyse des Polymers von großer Bedeutung. Des Weiteren kann die Anwesenheit der Kupferspezies für die spätere Anwendung problematisch sein. In Hinblick auf den Einsatz in der Kohlenstofffaser-Herstellung können die Katalysatorreste den Zersetzungsprozess negativ beeinflussen. In der Textilindustrie sind Metalleinlagerungen aufgrund von möglichen allergischen Reaktionen oder physiologischen Folgen fraglich.

Die hier untersuchten Methoden sind kurz in **Tabelle 4.1** zusammengefasst. Die Standardmethode, die in der Literatur in Zusammenhang mit der ATRP von Acrylnitril verwendet wird, ist die Filtration über Aluminiumoxid (Eintrag 1).^[102-103, 112] Mit dieser Variante wurde allerdings nur ein Teil des Kupfers entfernt, was unter anderem durch die unveränderte Färbung des Polymers von dunkelbraun bis dunkelviolettfärbend erkennbar war. Eine wiederholte Filtration über Aluminiumoxid führte zu keiner zusätzlichen Entfernung. Die Elementaranalyse ergab, dass nur etwa die Hälfte des Kupfers entfernt wurde.

Der Versuch die Katalysatorrückstände durch eine Soxhlet-Extraktion mit Methanol herauszuwaschen zeigte nach 48 h keine Wirkung. Durch den Zusatz von Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) zum Polymer sollten die Kupferspezies während der Soxhlet-

Tabelle 4.1 Zusammenfassung der Ansätze zur Kupferentfernung aus PDMS-*b*-PAN.

Eintrag	Wirkende Substanz	Anwendung/Wirkungsweise
1	Aluminiumoxid	Filtration
2	MeOH	Waschen mit Soxhlet-Extraktion
3	EDTA	Soxhlet-Extraktion/ Lösung
4	Aktiviertes Zink	Fällung
5	Aktivkohle	Adsorption
6	TMEDA	Löslicher Cu-Komplex
7	Essigsäure	Löslicher Cu-Komplex
8	Acetylaceton	Löslicher Cu-Komplex
9	Ammoniak	Löslicher Cu-Komplex
10	KCN	Schwerlöslicher Cu-Komplex

Extraktion in Methanol in den löslichen Kupferethylendiamin-Komplex überführt werden. Dieser Ansatz war ebenfalls nicht erfolgreich, wie anhand der ausbleibenden Blaufärbung des Methanols, die durch die Entstehung des Cu-Komplexes eintreten müsste, und des unveränderten Kupfergehalts laut Elementaranalyse zu sehen war.

Die Entfernung eines Kupferkatalysators mit Zink beruht auf deren unterschiedlichen Reduktionspotentialen. Die Zugabe von elementarem Zink zu Cu(II) in wässrigem Medium führt zum spontanen Elektronentransfer, wodurch elementares Kupfer ausfällt (siehe **Schema 4.1.14**). Da Zinkpulver an Luft oxidiert, musste zunächst die ZnO-Schicht mit konzentrierter NaOH-Lösung entfernt werden. Als Agglomerationszentren zur besseren Absetzung des entstanden elementaren Kupfers wurde SiO₂ zugesetzt.^[113] Die Entstehung von elementarem Kupfer blieb allerdings aus. Um als Grund die fehlgeschlagene Aktivierung des Zinks auszuschließen, wurde dieser Versuch mit einer anderen Zink-Charge wiederholt. Auch wurde die Menge an zugesetztem Zink, sowie die Reaktionsdauer variiert, was jedoch ebenfalls keinen Erfolg brachte.



Schema 4.1.14 Chemische Reduktion des Kupferkomplexes durch Zn(0).

Eine gängige Methode zur Entfernung von Kupfer und anderen Schwermetallen ist der Zusatz von Aktivkohle zum gelösten Produkt in der Siedehitze.^[114-115] Während dieses Prozesses adsorbiert das Metall an den Kohlenstoffpartikeln und kann anschließend durch Filtration entfernt werden. Das Problem dieser Methode lag in der Adsorption der Aktivkohle an das Polymer. Diese konnte daher nicht mehr durch Filtration von der Polymerisationslösung abgetrennt werden. Bei der anschließenden Verwendung einer Kieselgel- bzw. Aluminiumoxidsäule wurde keine zufriedenstellende Abtrennung der Aktivkohle erreicht.

Alternativ sollten die Katalysatorrückstände in einen löslichen Kupferkomplex durch Zugabe verschiedener Kupfer-komplexierender Substanzen überführt werden. Zu einer Polymerlösung wurde jeweils eine der folgenden Verbindungen gegeben und das Gemisch anschließend für mehrere Stunden bei Raumtemperatur gerührt: Tetramethylethyldiamin (TMEDA), Acetylaceton (acac), Ammoniak-Lösung und Essigsäure. Da es sich bei den beiden letzteren um wässrige Lösungen handelt, fiel bei deren Zugabe das Polymer unmittelbar aus, wodurch keine Abtrennung des Kupfers erfolgte. Bei Verwendung der anderen Substanzen sollte das Kupfer-freie Polymer durch Fällung in Methanol gewonnen werden. Da deren komplexierende Wirkung allerdings nicht ausreichte, wurde wiederum nur das Kupfer-haltige Polymer erhalten.

Bei der Entfernung der Kupferspezies mit KCN bildete sich das schwerlösliche Kupfer(I)-cyanid, welches wie das Blockcopolymer und KCN eine weiß-gelbliche Färbung aufweist. Die Abtrennung und die Evaluierung ihres Erfolgs gestalteten sich daher schwierig.

Eine Kombination mehrerer Methoden hatte allgemein zur Folge, dass das Polymer durch das wiederholte Lösen und Füllen aufgrund des mit diesen Prozessen verbundenen Polymerverlusts bzw. der Einlagerung von Lösungsmittelmolekülen in die Polymerstruktur nicht mehr Rückgewonnen werden konnte.

Die gängigen Methoden zur Kupferentfernung zeigten bei dem Polymersystem aus Acrylnitril und PDMS keine Wirkung. Dies lässt sich vermutlich auf die starke Wechselwirkung zwischen den Kupferspezies und den Nitril-Gruppen zurückführen. Die starke Interaktion von Kupfer mit funktionellen Stickstoffgruppen wird generell bei der Kupferentfernung genutzt, auf der auch die Anwendung der hier verwendeten Reagenzien (EDTA, TMEDA, KCN, NH₃) beruht. Allerdings scheint die Bindungsstärke zwischen den Nitrilgruppen des Polymers und den Kupferspezies größer zu sein als die der potentiellen löslichen Cu-Komplexe, wie Cu-EDTA, [Cu(NH₃)₄]²⁺ oder Cu-TMEDA. Einen weiteren Hinweis auf die starke Bindung

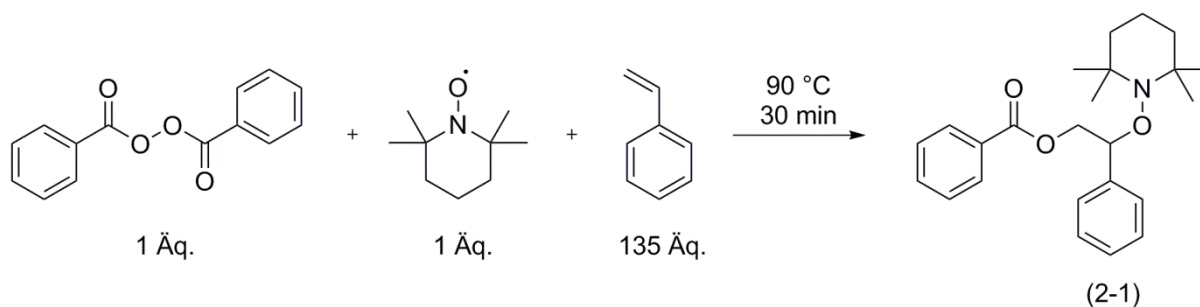
zwischen der PAN-Einheit des Blockcopolymers und dem Kupfer-Katalysator liefert die Literatur. In einem Patent aus dem Jahr 1983 wird die Synthese eines Acrylnitril-haltigen Polymers zur Herstellung von Fasern, die aus einer wässrigen Lösung Kupfer irreversibel aufnehmen.^[116] Zudem finden sich Artikel, die über die Kupferentfernung aufgrund der bereits erwähnten Wechselwirkung durch PAN-Fasern oder PAN-Membranen berichten.^[117-119] Auf Basis dieser Erkenntnisse wurde der Fokus von der Metall-katalysierten ATRP auf die Metall-freien Methoden der NMP und RAFT gelegt.

4.2. Nitroxide Mediated Polymerization

Für die Herstellung des Blockcopolymer PDMS-*b*-PAN mit Hilfe der NMP wurde zunächst ein stabiles Nitroxid benötigt, das im Anschluss an PDMS mittels Hydrosilylierung unter Ausbildung eines Makro-Kettenübertragungsreagenzes gekoppelt werden konnte.

4.2.1. SYNTHESE VON 1-BENZYLOXY-2-PHENYL-2-(2',2',6',6'-TETRAMETHYLPYRIDINYLOXYL)ETHAN

Im ersten Schritt wurde aus Dibenzoylperoxid, Tetramethylpiperidinyloxy (TEMPO) und einem hohen Überschuss an Styrol die literaturbekannte Verbindung **(2-1)** analog zu Quirk *et al.* synthetisiert (**Schema 4.2.1**).^[120] Nach der säulenchromatographischen Aufreinigung und wiederholter Umkristallisation wurde das reine Produkt als farbloser, kristalliner Feststoff in 32% Ausbeute erhalten.



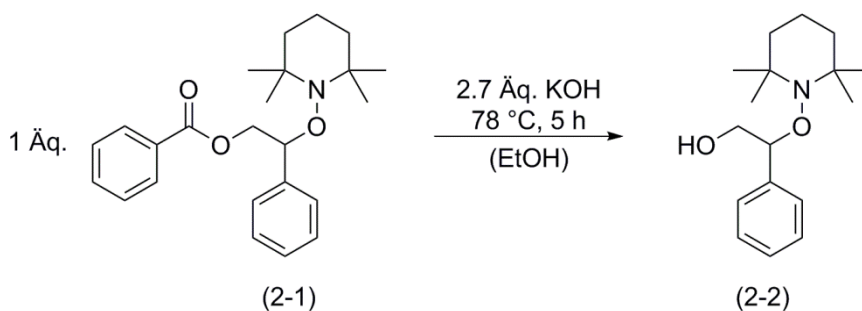
Schema 4.2.1 Synthese von 1-Benzyloxy-2-phenyl-2-(2',2',6',6'-tetramethylpiperidinyloxy)ethan (2-1).

Dibenzoylperoxid zerfällt bei einer Temperatur von 90 °C in Benzoyloxy-Radikale, diese reagieren zunächst mit Styrol unter Ausbildung eines Kohlenstoffradikalzentrums, welches anschließend durch TEMPO abgefangen wird. Die Reaktion eines Benzoyloxy-Radikals mit TEMPO findet aufgrund der geringeren Reaktivität des Nitroxid-Radikals nicht statt bzw. die dadurch entstehende instabile Sauerstoff-Sauerstoff-Bindung wird unter diesen Bedingungen sofort wieder gespalten. Die Esterfunktion in Verbindung **(2-1)** ermöglicht eine einfache Einführung anderer Funktionalitäten, die für die Kopplung an PDMS notwendig ist.

Die Ausbeute ist geringer als die in der Literatur erreichten 42%. Allerdings wurde das Literaturprodukt in Form eines gelblichen Öls und nicht als farbloser Feststoff erhalten. Daher kann davon ausgegangen werden, dass das während dieser Arbeit gewonnene Produkt eine höhere Reinheit aufweist.

4.2.2. SYNTHESE VON 1-HYDROXY-2-PHENYL-2-(2',2',6',6'-TETRAMETHYL-1-PIPERIDINYL)OXYL)ETHAN

Die Esterbindung von Verbindung (2-1) wurde, ebenfalls nach Quirk *et al.* mit Kaliumhydroxid hydrolysiert.^[120] 1-Hydroxy-2-phenyl-2-(2',2',6',6'-tetramethyl-1-piperidinyl)oxyl)ethan (Verbindung (2-2)) wurde in nahezu quantitativer Ausbeute (96%) als klare, leicht gelbliche Flüssigkeit erhalten (Schema 4.2.2).^[121]

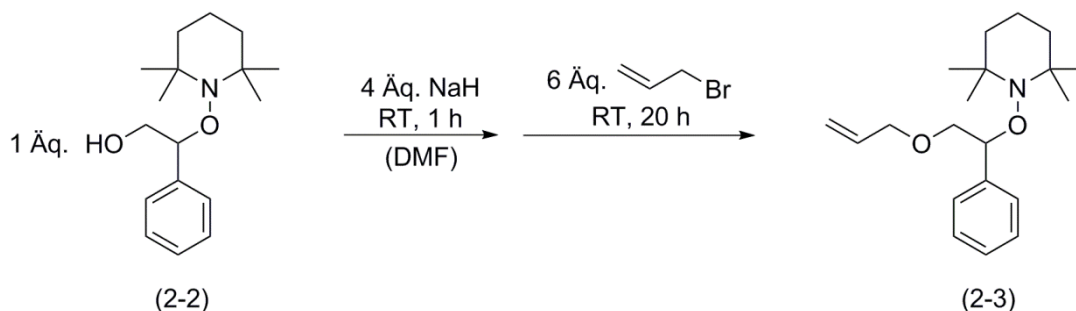


Schema 4.2.2 Synthese von 1-Hydroxy-2-phenyl-2-(2',2',6',6'-tetramethyl-1-piperidinyl)oxyl)ethan (2-2).

Über die Hydroxy-Gruppe konnte im nachfolgenden Schritt eine endständige Doppelbindung eingeführt werden, die eine Kopplung an PDMS über eine Hydrosilylierung ermöglicht.

4.2.3. SYNTHESE VON 1-(2-ALLYLOXY)-1-PHENYLETHOXY)-2',2',6',6'-TETRAMETHYLPIPERIDIN

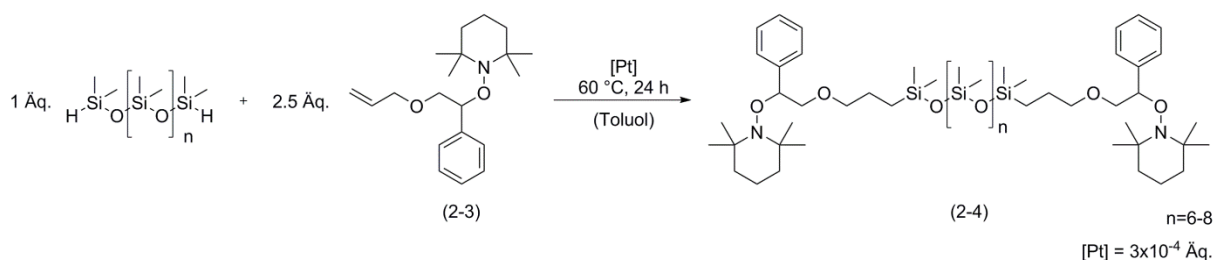
Über die eingeführte Hydroxy-Gruppe konnte das TEMPO-basierte Kettenübertragungsreagenz (2-2) analog zu Taniguchi und Beshah *et al.* weiter modifiziert werden: Durch die Umsetzung mit NaH und einem Überschuss an Allylbromid erfolgte die Bildung des Allylethers (2-3).^[122-123] Nach der Aufreinigung wurde Verbindung (2-3) als farbloser Feststoff in reiner Form und hoher Ausbeute (91%) erhalten.



Schema 4.2.3 Synthese von 1-(2-Allyloxy)-1-phenylethoxy)-2',2',6',6'-tetramethylpiperidin (2-3).

4.2.4. SYNTHESE DES MAKRO-KETTENÜBERTRAGUNGSREAGENZES DURCH HYDROSILYLIERUNG VON 1-(2-ALLYLOXY)-1-PHENYLETHOXY)-2',2',6',6'-TETRAMETHYLPIPERIDIN AN DIHYDRID-TERMINIERTES PDMS

Verbindung **(2-3)** wurde nun mittels Hydrosilylierung unter Zuhilfenahme des *Karstedt*-Katalysators an H-PDMS gekoppelt (**Schema 4.2.4**). Durch die säulenchromatographische Aufreinigung konnte das difunktionalisierte Makro-Kettenübertragungsreagenz in 30% Ausbeute als gelbliches Öl erhalten werden. Diese liegt unterhalb der in der Literatur erreichten von 55%.^[123] Ein Grund hierfür ist, dass eine vollständige Abtrennung des Produkts von nicht umgesetzten PDMS und monofunktionalisiertem PDMS nicht erfolgreich war und auch Fraktionen mit Gemischen aus diesen Substanzen erhalten wurden. Des Weiteren wurde in der Vergleichsliteratur ein monofunktionalisiertes PDMS synthetisiert. Dieses wurde durch Fällung in Methanol gewonnen, bei der der Verlust an Produkt niedriger ist als bei der säulenchromatographischen Aufreinigung. Das hier synthetisierte Produkt lies sich allerdings nicht fällen. Darüber hinaus lassen sich Nebenreaktionen der Allyl-Gruppe, auf die bereits in Kapitel 4.1.1.6 ausführlich eingegangen wurde, nicht ausschließen.



Schema 4.2.4 Hydrosilylierung von Verbindung (2-3) an H-PDMS unter Verwendung des *Karstedt*-Katalysators.

Im Gegensatz zu den durchgeführten Hydrosilylierungsreaktionen für die Herstellung eines Makroinitiators für die ATRP konnte hier jedoch eine erfolgreiche Synthese des difunktionalisierten Produkts verzeichnet werden. Ein Vergleich der Strukturen der Kettenübertragungsreagenzien (siehe **Abbildung 4.2.1**) lässt vermuten, dass die ausbleibende Reaktion der Bromisobutyrat-Derivate vor allem auf die Säurebromid-Gruppe zurückzuführen ist. Das TEMPO-Derivat weist weder die Bromid-Gruppe auf, die zu einer Vergiftung des Katalysators führen kann, noch die Carbonyl-Gruppe, die ebenfalls in einer Hydrosilylierungsreaktion umgesetzt werden kann.

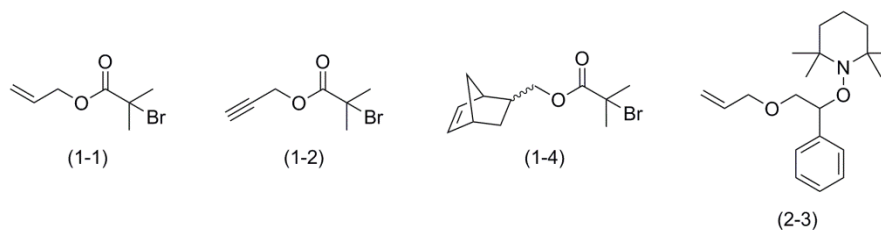


Abbildung 4.2.1 Verwendete Hydrosilylierungsreagenzien in der ATRP ((1-1), (1-2), (1-4)) und der NMP (2-3).

4.2.5. SYNTHESE VON PDMS-*b*-PAN MITTELS NMP

Die Herstellung eines Blockcopolymers aus PAN und PDMS unter Verwendung von Verbindung (2-4) als Initiator und als TEMPO-basiertes Makro-Kettenübertragungsreagenz wurde nicht weiter verfolgt, da der zeitgleich untersuchte Ansatz der RAFT-basierten Herstellung (Kapitel 4.3) vielversprechender war. Im Gegensatz zur Synthese von (2-4) war der synthetische Aufwand der Synthese des Makro-RAFT-Reagenzes (Verbindung (3-3)) wesentlich geringer. Zudem wurde das Produkt in deutlich höheren Ausbeuten erhalten.

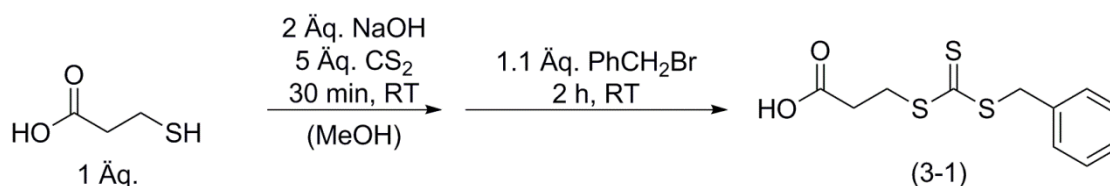
4.3. Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization

Da eine vollständige Aufreinigung des mittels ATRP synthetisierten Blockcopolymers PDMS-*b*-PAN nicht möglich war und der synthetische Aufwand der Alkoxyamin-basierten Kettenübertragungsreagenzien vergleichsweise hoch ist, lag der Fokus dieser Arbeit auf der Herstellung des Polymers unter Verwendung der RAFT-Methode. Die Kettenübertragung erfolgt hier durch Thiocarbonyl-Verbindungen, die über die C=S-Doppelbindung die wachsenden Polymerketten abfangen und die „schlafende“ Spezies ausbilden. Die Thionylcarbonyl-Verbindungen sind oftmals in einer Eintopfreaktion ohne Schutzgasatmosphäre zugänglich.

Für die Synthese von PDMS-*b*-PAN mittels RAFT musste zunächst ein geeignetes Kettenübertragungsreagenz hergestellt werden, das anschließend an PDMS gekoppelt werden konnte.

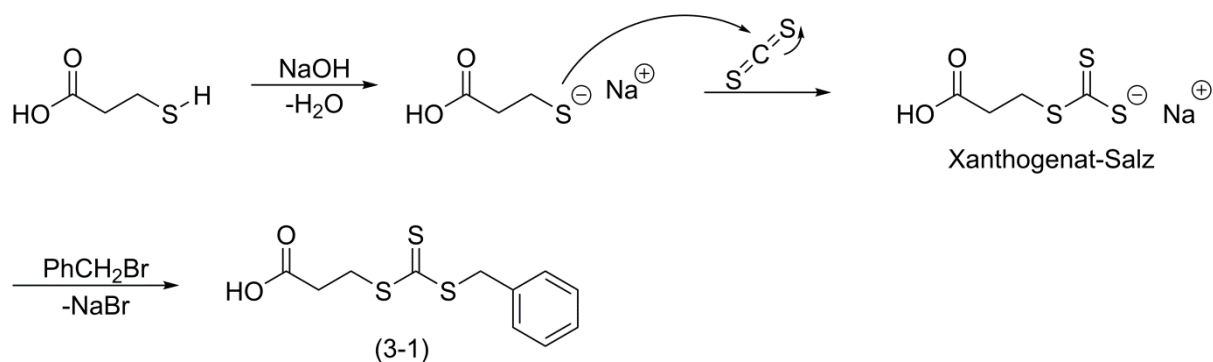
4.3.1. SYNTHESE VON 3-BENZYLSULFANYLTHIOCARBONYLSULFANYLPROPIONSÄURE

Die Synthese der literaturbekannten Verbindung 3-Benzylsulfanylthiocarbonylsulfanylpropionsäure, im Folgenden als RAFT-Reagenz bezeichnet, erfolgte über eine zweistufige Reaktion von 3-Mercaptopropionsäure als Ausgangsmaterial mit Kohlenstoffdisulfid und Benzylbromid in basischem Medium (siehe **Schema 4.3.1**).^[19, 124] Nach der säulenchromatographischen Aufreinigung und mehrmaliger Umkristallisation wurde das RAFT-Reagenz, (**3-1**), als gelber, kristalliner Feststoff in reiner Form und einer hohen Ausbeute von 90% gewonnen.



Schema 4.3.1 Synthese des RAFT-Reagenzes 3-Benzylsulfanylthiocarbonylsulfanylpropionsäure.

Im ersten Schritt entsteht aus 3-Mercaptopropionsäure und Kohlenstoffdisulfid analog zur *Tschugajew*-Reaktion ein intermediäres Xanthogenat (**Schema 4.3.2**), welches im zweiten Schritt mit Benzylbromid unter Ausbildung der Thiocarbonylthio-Verbindung zum RAFT-Reagenz umgesetzt wurde.



Schema 4.3.2 Bildung des intermediären Xanthogenat-Salzes und anschließende Reaktion zu Verbindung (3-1).

Verbindung **(3-1)** wurde bereits in der Literatur als RAFT-Reagenz für die Polymerisation von Styrol und Methylmethacrylat verwendet.^[125] Es wurde aufgrund seiner strukturellen Ähnlichkeit zu Dibenzyltrithiocarbonat (DBTC, **Abbildung 4.3.1**) gewählt, welches von Liu *et al.* erfolgreich für die RAFT-Polymerisation von Acrylnitril eingesetzt wurde.^[126]

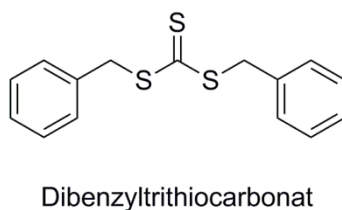
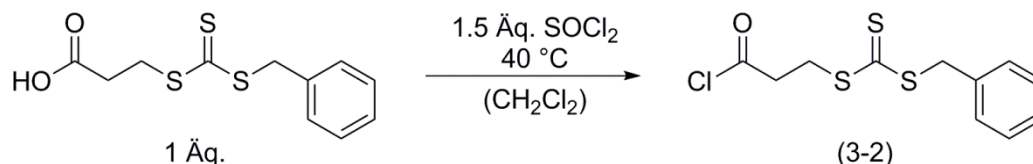


Abbildung 4.3.1 Strukturformel von Dibenzyltrithiocarbonat.

4.3.2. CHLORIERUNG DES RAFT-REAGENZES

Da die DMAP-katalysierte Veresterung des Säurebromids mit PDMS-OH in Kapitel 4.1.2 in hohen Ausbeuten und guter Reinheit möglich war, sollte das RAFT-Reagenz in das entsprechende Säurechlorid umgewandelt werden, um eine analoge Umsetzung durchführen zu können.

Die Chlorierung erfolgte mit Thionylchlorid, das in leichtem Überschuss eingesetzt wurde (**Schema 4.3.3**). Das ^1H -NMR-Spektrum zeigte, dass eine vollständige Chlorierung der Ausgangsverbindung **(3-1)** erreicht wurde: Durch die Chlorierung des RAFT-Reagenzes ändert sich die chemische Verschiebung der CH_2 -Gruppe, die sich in direkter Nachbarschaft zur Carbonyl-Gruppe befindet, von 2.85 ppm auf 3.36 ppm.



Schema 4.3.3 Chlorierung des RAFT-Reagenzes mit Thionylchlorid.

Die Abtrennung des überschüssigen Thionylchlorids sollte mittels Destillation erfolgen, während der sich das gelbe Rohprodukt jedoch über orange und dunkelrot nach braun verfärbte. Dies deutet auf eine Zersetzung des Thionylchlorids in SO_2 , S_2Cl_2 und Cl_2 hin, die kurz oberhalb des Siedepunkts beginnt.^[61] Eine Abtrennung der Zersetzungsprodukte stellte sich als schwierig heraus, weswegen nach der erneuten Synthese die Destillation unter reduziertem Druck erfolgte. Allerdings fand auch unter diesen Bedingungen eine Zersetzung statt. Daher wurde für die weitere Veresterung auf eine Entfernung des überschüssigen Thionylchlorids verzichtet und das Produkt direkt ohne weitere Aufreinigung umgesetzt.

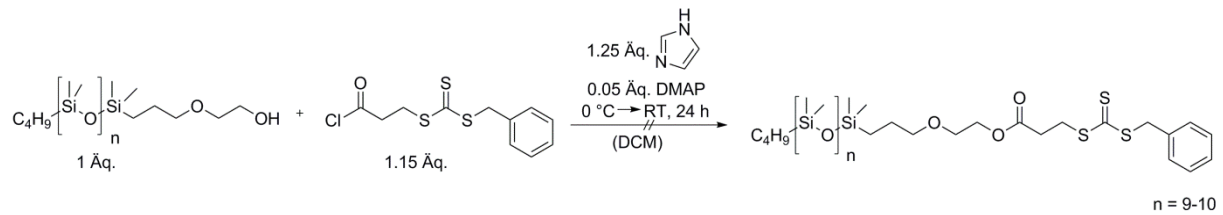
4.3.3. VERESTERUNG VON MONOCARBINOL-TERMINIERTEN PDMS MIT DEM CHLORIERTEN RAFT-REAGENZ

PDMS-OH sollte mit Verbindung (3-2) analog zur Herstellung des Makroinitiators für die ATRP umgesetzt werden (**Schema 4.3.4**). Das ^1H NMR des Rohprodukts zeigte eine Vielzahl sich überlagernder Signale, was auf eine Reihe von Nebenreaktionen schließen lässt. Über die Menge an entstandenem Produkt konnte anhand dieses Spektrums keine Aussage getroffen werden. Daher wurde versucht die verschiedenen Produkte mittels Säulenchromatographie aufzutrennen und anschließend einzeln zu analysieren. Die Analyse der Fraktionen mittels ^1H NMR-Spektroskopie ergab, dass das gewünschte Produkt nur zu geringem Anteil entstanden ist und auch nicht von den Nebenprodukten abgetrennt werden konnte. In **Abbildung 4.3.2** sind die ^1H NMR-Spektren des gewünschten Produkts (lila)^a und von Fraktion 1 der säulenchromatographischen Aufreinigung (grün) dargestellt. Die Multipletts bei 4.25 ppm, 3.63 ppm und 3.43 ppm stammen von den CH_2 -Gruppen des gewünschten Produkts PDMS-RAFT, die sich in direkter Nachbarschaft zur Ether- bzw. Esterbindung befinden. Diese weisen jeweils ein Integral von 0.4 bzw. 0.5 anstatt von 2 auf, was bedeutet, dass nur ca. ein Viertel des eingesetzten PDMS-OH zum gewünschten Produkt umgesetzt

^a Bei dem hier verwendeten ^1H -Spektrum des Produkts PDMS-RAFT handelt es sich um ein Spektrum des später erfolgreich synthetisierten Produkts. Es wurde hier zur besseren Erkennbarkeit der Signalzuordnung abgebildet.

4. Ergebnisse und Diskussion

wurde. Die weiteren Multipletts bei 4.13 ppm, 3.78 ppm und 3.53 ppm resultieren von den Nebenprodukten, die aufgrund des noch vorhandenen Thionylchlorids im eingesetzten Edukt entstanden sind.



Schema 4.3.4 Veresterung von PDMS-OH mit Verbindung (3-2).

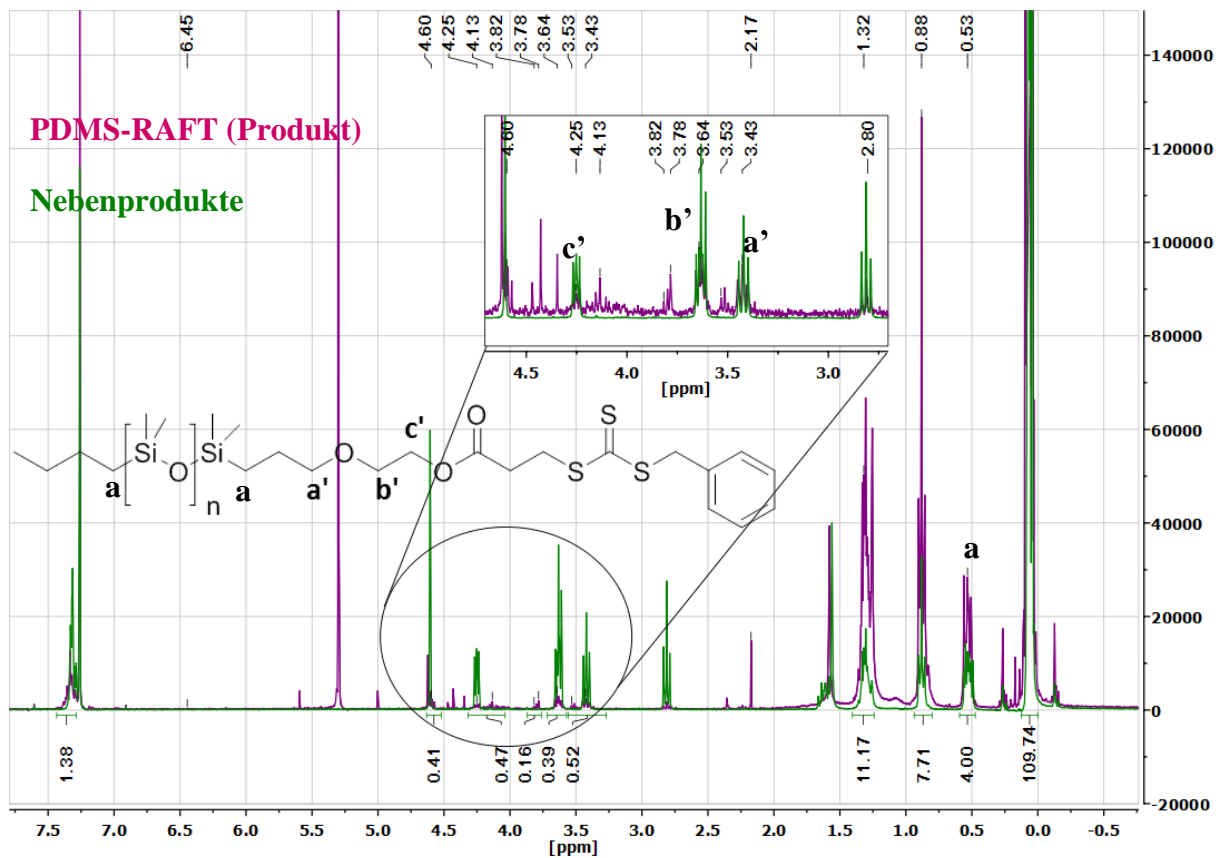
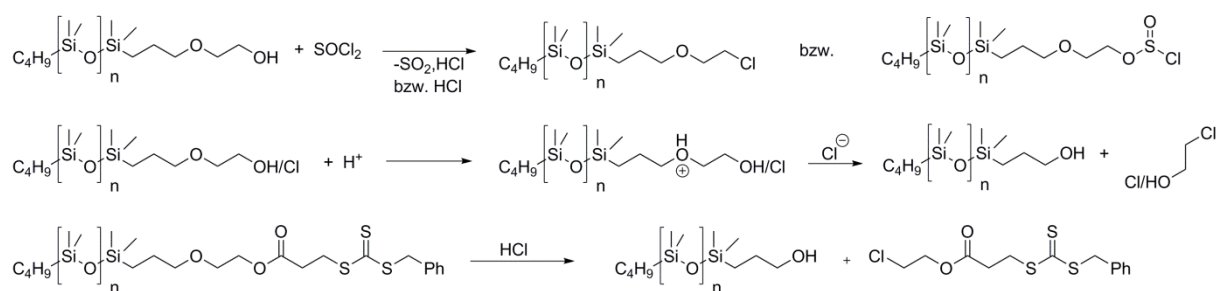


Abbildung 4.3.2 Vergleich der ^1H NMR-Spektren des gewünschten Produkts PDMS-RAFT und des zersetzten PDMS von Fraktion 1.^a

Thionylchlorid ist nicht nur in der Lage mit Carbonsäuren zu reagieren, sondern auch mit Alkoholen, wodurch es teilweise zu einer Chlorierung des PDMS-OH kam (**Schema 4.3.5**), was das Auftreten des Multipletts bei 3.78 ppm erklärt. Des Weiteren wurde durch diese Reaktion HCl freigesetzt, die eine säurekatalysierte Etherspaltung sowohl des Edukts als auch des Produkts PDMS-RAFT zur Folge hatte. Der Ablauf dieser Reaktionen ist ebenfalls in

Schema 4.3.5 dargestellt ist. Die chemischen Verschiebungen der Sauerstoff- bzw. Schwefelbenachbarten CH₂-Gruppen liegen alle zwischen 3.30 und 4.62 ppm. Auf eine genaue Zuordnung der einzelnen Signalgruppen wurde verzichtet.

Die Reaktion wurde mit einem wesentlich höheren Basen-Anteil in der Reaktionslösung wiederholt. Dies führte zu vergleichbaren Ergebnissen. Die entstehende HCl konnte mit der eingesetzten Base abgefangen werden, aber die Reaktion von Thionylchlorid mit der Hydroxyl-Gruppe des PDMS konnte dennoch stattfinden. Danach konnte dieses keine weitere Reaktion mit dem chlorierten RAFT-Reagenz eingehen.

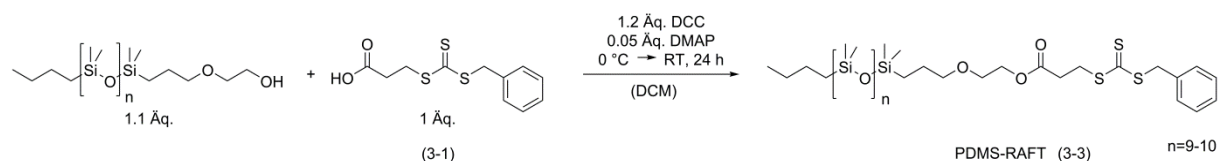


Schema 4.3.5 Nebenreaktionen von Thionylchlorid mit PDMS-OH: Chlorierung von PDMS-OH (oben) und die säurekatalysierte Etherspaltung des PDMS-OH (Mitte) bzw. des PDMS-RAFT (unten).

4.3.4. VERESTERUNG VON MONOCARBINOL-TERMINIERTEN PDMS MIT 3-BENZYLSULFANYLTHIOCARBONYLSULFANYLPROPIONSÄURE

Da die Abtrennung des Thionylchlorids für die weitere Umsetzung des chlorierten RAFT-Reagenzes notwendig ist, sich jedoch als schwierig gestaltete, wurde auf die *Steglich*-Veresterung des RAFT-Reagenz und PDMS-OH mit DCC und DMAP (siehe **Schema 4.3.6**) zur Kopplung zurückgegriffen. Anhand des ¹H NMR-Spektrums des Rohprodukts ist zu erkennen, dass neben dem Produkt noch die Edukte als auch Nebenprodukte in der Reaktionslösung vorhanden waren. Es erfolgte daher eine säulenchromatographische Abtrennung des Makro-Kettenübertragungsreagenzes (PDMS-RAFT, Verbindung **(3-3)**), das dadurch in reiner Form mit einer Ausbeute von bis zu 70% erhalten wurde. Um eine Abtrennung der Nebenprodukte und Edukte mit dem Vorlauf der Säule zu gewährleisten, musste die Säule hoch gepackt werden. Aufgrund der geringen Elutionskraft des Lösemittelgemischs (Toluol:Hexan = 5:2) verblieb ein Teil des Produktes auf der Säule. Alternative Laufmittelgemische mit höherer Elutionskraft für das Produkt wiesen jedoch noch

eine weitaus höhere Elutionskraft für die Nebenprodukte, die mit dem ursprünglichen Gemisch auf der Säule haften blieben, auf, so dass diese dann wieder als Verunreinigung im Produkt zu finden waren.



Schema 4.3.6 Steglich-Veresterung von PDMS-OH mit Verbindung (3-1).

Die in der Literatur verwendeten Reaktionsbedingungen sowie Aufreinigungen führten zu schlechteren Resultaten in der Ausbeute. Cavicchi *et al.* zum Beispiel koppelten quantitativ ein Carboxyl-terminiertes RAFT-Agens an PDMS-OH, in dem sie dieses statt bei 0 °C bei 45 °C unter Rückfluss umsetzten und über Waschen mit Dichlormethan über eine kurze Kieselgelsäule isolierten.^[20] Das Kochen unter Rückfluss führte mit dem hier verwendeten System aufgrund vermehrt auftretender Nebenreaktionen zu einem geringeren Umsatz von 20% anstatt 70% bei 0 °C. Shipp *et al.* verwendeten ein chloriertes RAFT-Agens, das strukturell ähnlich zu Verbindung (3-1) ist.^[127] Eine Aufreinigung wie von Ihnen beschrieben über eine kurze Kieselgelsäule mit Hexan als Eluent konnte aber nicht übernommen werden, da dieses als Laufmittel keine ausreichende Trennleistung aufwies.

4.3.5. SYNTHESE VON PDMS-*b*-PAN MITTELS RAFT

4.3.5.1. Optimierung der Reaktionsbedingungen

Um die optimalen Bedingungen für die Herstellung von PDMS-*b*-PAN-Blockcopolymeren zu finden, wurden diverse Polymerisationen unter Variation der Temperatur, des Acrylnitrilanteils und des Verhältnis von Initiator zu PDMS-RAFT (3-3) durchgeführt (siehe auch **Tabelle 4.2**). Dabei wurde deren Einfluss auf den Umsatz an Acrylnitril sowie auf die Molmasse der Polymere untersucht. Das RAFT-Reagenz wurde, wie bereits erwähnt, aufgrund seiner strukturellen Ähnlichkeit zu DBTC verwendet, welches bereits erfolgreich für die RAFT von Acrylnitril verwendet wurde.^[126] Als Lösemittel wurde DMF herangezogen, da es eines der wenigen ist, in dem sowohl Acrylnitril als auch PAN löslich sind. AIBN ist für radikalische Polymerisationen ein gängiger Initiator und wird häufig in Verbindung mit der RAFT von Acrylnitril verwendet.^[126, 128-130] Es wurden Temperaturen von 50 °C und 70 °C gewählt; erstere, da unterhalb dieser der Zerfall von AIBN zu langsam ist, die zweite

4. Ergebnisse und Diskussion

aufgrund des Siedepunkts von Acrylnitril von 77 °C. Die Verhältnisse von AIBN zu PDMS-RAFT betragen

Tabelle 4.2 Optimierung der RAFT-Polymerisation von Acrylnitril in DMF unter Variation der Temperatur und des Verhältnisses von AIBN:PDMS-RAFT:Acrylnitril.

Optimierung der Reaktionsbedingungen					
Reaktionsdauer	25 h				
Temperatur	50 °C		70 °C		
Verhältnis von AIBN:PDMS-RAFT	1:1	1:3	1:1	1:3	1:5
Anteil an Acrylnitril Äquivalente bezogen auf AIBN	200	200	200	200	200
	500	500	500	500	500
	800	800	800	800	800

1:1, 1:3 und 1:5. Letzteres wurde nur für die Polymerisationen bei 70 °C verwendet, da bei 50 °C bereits mit einem Verhältnis von 1:3 eine starke Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit sowie insgesamt geringe Umsätze zu beobachten waren. Um die Auswirkung des Acrylnitrils auf die Molmasse abschätzen zu können, wurden Polymerisationen mit Anteilen von 200, 500 und 800 Äquivalenten an Acrylnitril bezogen auf die Stoffmenge an AIBN durchgeführt. Der Umsatz an Acrylnitril wurde anhand von GC-MS-Messungen bestimmt, wobei Mesitylen als interner Standard der Reaktionslösung zugesetzt wurde. Die Ermittlung der zahlenmittleren Molmasse erfolgte mittels ¹H NMR Spektroskopie mit Kalibrierung der Integrale auf die Methyl-Gruppen des Siloxan-Blocks.

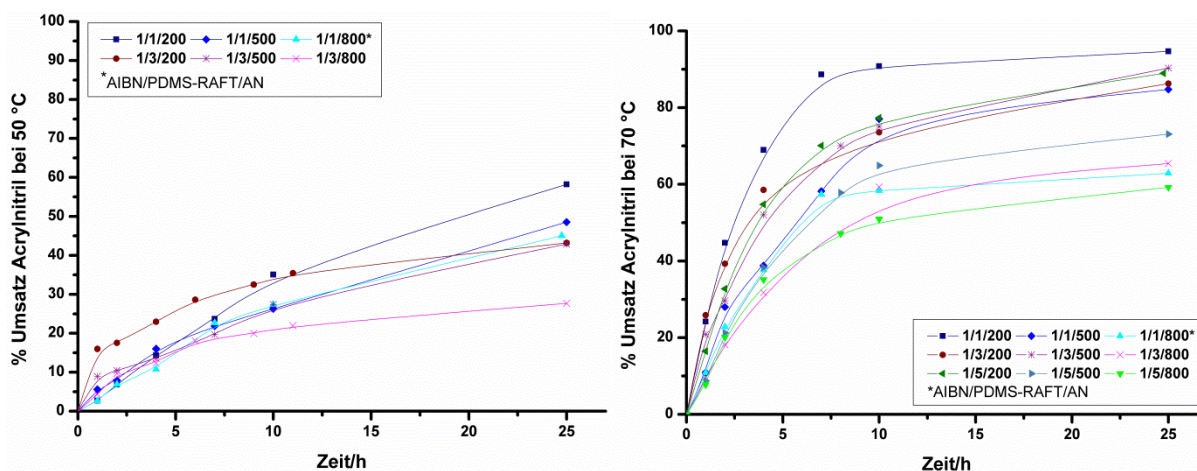
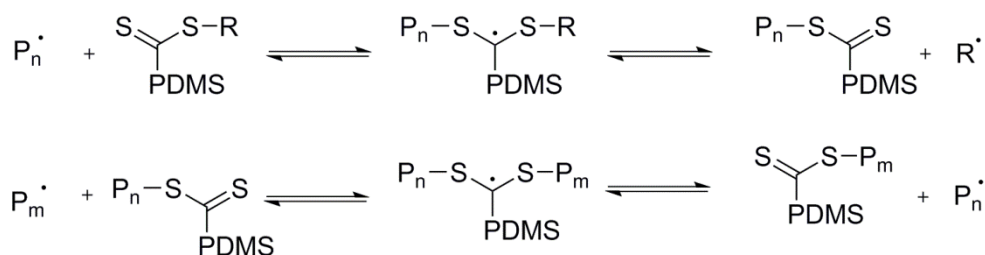


Abbildung 4.3.3 Prozentualer Anteil des Monomerumsatzes gegen die Zeit für die RAFT-Polymerisationen von Acrylnitril mit verschiedenen AIBN:PDMS-RAFT:Acrylnitril-Verhältnissen bei 50 °C (links) und 70 °C (rechts) in DMF.

Abbildung 4.3.3 zeigt den Verlauf des Acrylnitrilumsatzes als Funktion der Zeit für verschiedene AIBN/PDMS-RAFT/Acrylnitril-Verhältnisse bei 50 °C bzw. 70 °C. Für beide Temperaturen ist ein linearer Anstieg des Umsatzes über die ersten 10 h hinweg zu erkennen, anschließend erfolgt eine Dämpfung des Anstiegs, bis nach 25 h der maximale Umsatz erreicht ist. Die Krümmung der Graphen kann verschiedene Ursachen haben. Ein Grund könnte der Anstieg der Viskosität während der Reaktion sein, welcher eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit für Polymerisationen mit hohen Umsätzen zur Folge hat. Ein anderer könnte die Deaktivierung der Acrylnitrilradikale durch Abbruchreaktionen aufgrund ihrer hohen Reaktivität sein. Dies wurde schon von anderen Forschungsgruppen festgestellt.^[102] Die Reaktionsgeschwindigkeit ist bei 70 °C höher, wodurch das Monomer bereits nach 10 h fast vollständig umgesetzt ist. Dadurch ist der weitere Anstieg des Umsatzes nur noch gering, was die deutlichere Dämpfung erklärt. So lag zum Beispiel der Umsatz nach 10 h für die Polymerisationen bei 70 °C mit einem Anteil von 200 Äquivalenten Acrylnitril zwischen 85% und 95%, während er bei 50 °C nur zwischen 45% und 60% betrug. Der Einfluss des PDMS-RAFT auf den Umsatz ist bei 50 °C deutlich sichtbar: Der Einsatz eines RAFT-Agens führt zu einer Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit, da dieses die aktiven Radikale reversibel in die „schlafende“ Spezies überführt und somit die Anzahl an aktiven, radikalischen Kettenenden reduziert, was zu einem geringeren Monomerumsatz führt (**Schema 4.3.7**). Dies wird vor allem beim Vergleich der Polymerisationen mit einem Anteil von 800 Äquivalenten Acrylnitril deutlich (**Abbildung 4.3.3** links): Während mit einem Verhältnis von AIBN:PDMS-RAFT von 1:1 der maximale Umsatz 45% betrug, lag dieser mit einem Verhältnis von 1:3 lediglich bei 25%.



Schema 4.3.7 Gleichgewicht während der RAFT-Polymerisation.

Des Weiteren hat auch die Halbwertszeit des AIBN einen Einfluss auf den Umsatz. Bei 70 °C beträgt diese ca. 3 h. Daher können die bemerkbaren Verzögerungen der Polymerisation aus der sinkenden Radikalkonzentration aufgrund des AIBN Abbaus resultieren. Dies ist in **Abbildung 4.3.4** verdeutlicht. Hier ist der zeitliche Verlauf der Molmassen für die Polymerisation mit einem AIBN/PDMS-RAFT/Acrylnitril-Verhältnis von 1/3/200 gezeigt. Zum einen sind die mittels NMR-Spektroskopie bestimmten Molmassen M_n (▲) und zum anderen die theoretische Molmasse M_n , die für die kontrolliert radikalische Polymerisation anhand von **Gleichung 2** berechnet werden kann, aufgetragen. Im Fall der theoretischen Molmasse wird einmal der Zerfall des AIBN berücksichtigt (×) und einmal der Einfluss von AIBN vernachlässigt (■), da für die kontrolliert radikalische Polymerisation von einem schnellen Initiatorzerfall ausgegangen wird und dass der Großteil der Ketten durch das Kettenübertragungsreagenz gestartet wird (siehe Kapitel 2.1).

$$M_{n,theo} = \frac{m_{Monomer} \times Umsatz}{[RAFT] + [AIBN](1 - \exp(-k_d t))} + RAFT_{MW}$$

Gleichung 2 Berechnung der theoretischen, zahlenmittleren Molmasse $M_{n,theo}$; mit m der ursprünglich eingesetzten Menge an Monomer, $[RAFT]$ und $[Initiator]$ den Konzentrationen an eingesetzten RAFT-Reagenz und Initiator, k_d der Zerfallskonstante des AIBN, t der Zeit und $RAFT_{MW}$ dem Molekulargewichts des RAFT-Reagenz.

Für die theoretisch berechneten Molmassen wurden für Umsatz und Zeit die experimentell ermittelten Werte herangezogen. Unter Vernachlässigung des AIBN-Zerfalls entfällt im Nenner der Term „ $[AIBN](1 - \exp(-k_d t))$ “. Der Verlauf der experimentell bestimmten Molmasse zeigt, dass diese in den ersten 2-3 h noch stark durch den Zerfall des Initiators beeinflusst wird. Anschließend nähern sich die Werte der Molmassen denen der theoretisch erwarteten ohne Berücksichtigung der Radikalbildung durch AIBN an. Es ist also durchaus ein Einfluss der Halbwertszeit des Initiators erkennbar. Dieser kann jedoch für Reaktionszeiten größer der Halbwertszeit vernachlässigt werden. Eine Halbwertszeit für AIBN bei 50 °C in DMF wurde kein Literaturwert gefunden. Daher konnte hier der Einfluss des Initiatorzerfalls auf die Molmassen nicht bestimmt werden.

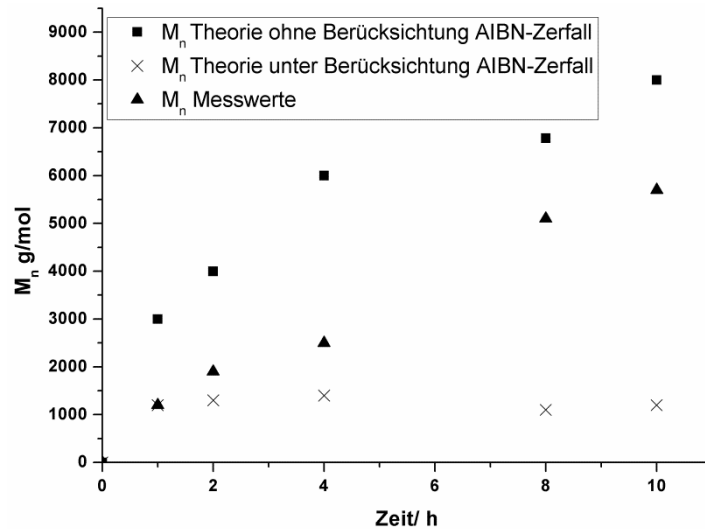


Abbildung 4.3.4 Zeitlicher Verlauf der Molmassen, Theorie unter und ohne die Berücksichtigung des AIBN-Zerfalls, sowie die Messwerte für ein AIBN/PDMS-RAFT/Acrylnitril-Verhältnis von 1/3/200.

Die **Abbildungen 4.3.5 bis 4.3.7** zeigen die halblogarithmische Auftragung des Monomerverbrauchs gegen die Zeit, die Aufschluss über Veränderungen in der Konzentration an aktiven wachsenden Kettenenden $[P^*]$ gibt und somit Aufschluss über den Ursprung der Krümmung der Graphen in **Abbildung 4.3.3** geben können. Auch hier ist während der ersten 10 h ein linearer Verlauf der Graphen zu erkennen. Dies spricht für eine konstante Konzentration an aktiv wachsenden Kettenenden in diesem Zeitraum. Nach 10 h tritt vor allem bei einer Temperatur von 70 °C eine Abwärtskrümmung der Graphen auf, die auf einen Anstieg der Konzentration der „schlafenden“ Spezies durch auftretende Abbruchreaktionen zurückzuführen ist, wie bereits anhand der Betrachtung des Umsatzes gegen die Zeit vermutet wurde.

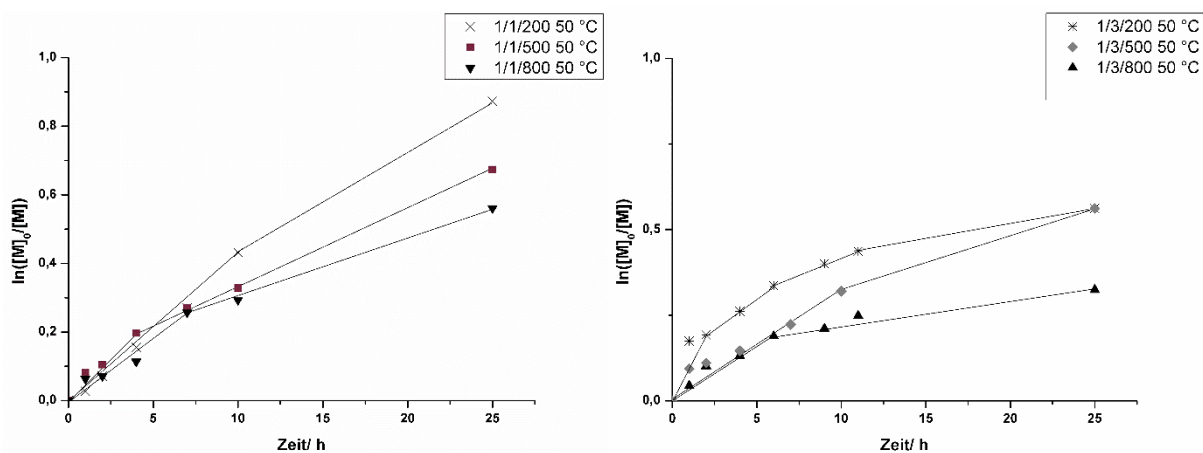


Abbildung 4.3.5 Auftragung von $\ln([M]_0/[M])$ gegen die Zeit für Polymerisationen von Acrylnitril mit verschiedenen AIBN:PDMS-RAFT:Acrylnitril-Verhältnissen bei 50 °C in DMF.

4. Ergebnisse und Diskussion

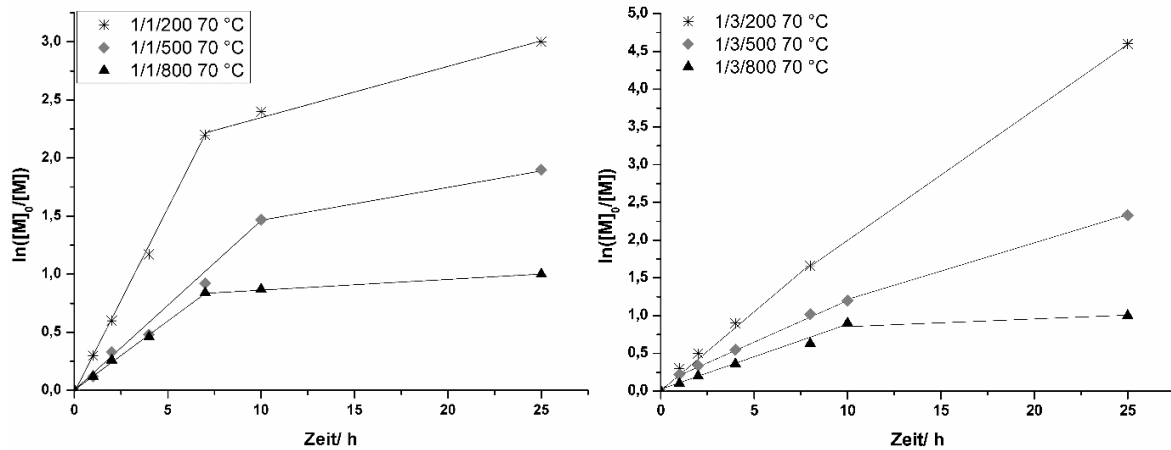


Abbildung 4.3.6 Auftragung von $\ln([M]_0/[M])$ gegen die Zeit für Polymerisationen von Acrylnitril mit verschiedenen AIBN:PDMS-RAFT:Acrylnitril-Verhältnissen bei 70 °C in DMF.

Abbildung 4.3.8 zeigt die Entwicklung der Molmassen von Polyacrylnitril als Funktion des Umsatzes. Die Molmassen M_n der Polymerisationen bei 70 °C sind deutlich höher als bei 50 °C, was sich auf den Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur zurückführen lässt. Die größten Molmassen M_n von 22 000 g/mol (70 °C) bzw. 18 000 g/mol (50 °C) werden jeweils für ein Verhältnis von AIBN:PDMS-RAFT:Acrylnitril von 1:1:800 erhalten. Die kleinsten Molmassen M_n betragen 2000 g/mol bei einem Verhältnis von 1:5:200 bei 70 °C bzw. 900 g/mol bei einem Verhältnis von 1:3:200 bei 50 °C. Für alle Polymerisationen kann ein linearer Anstieg beobachtet werden, der typisch für eine kontrolliert radikalische Polymerisation ist.

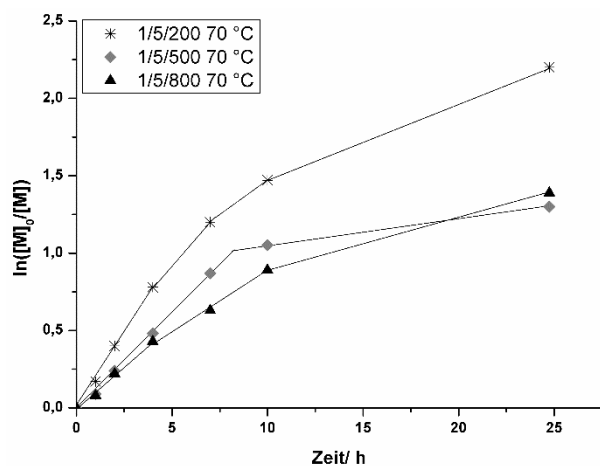


Abbildung 4.3.7 Auftragung von $\ln([M]_0/[M])$ gegen die Zeit für Polymerisationen von Acrylnitril mit verschiedenen AIBN:PDMS-RAFT:Acrylnitril-Verhältnissen bei 70 °C in DMF.

4. Ergebnisse und Diskussion

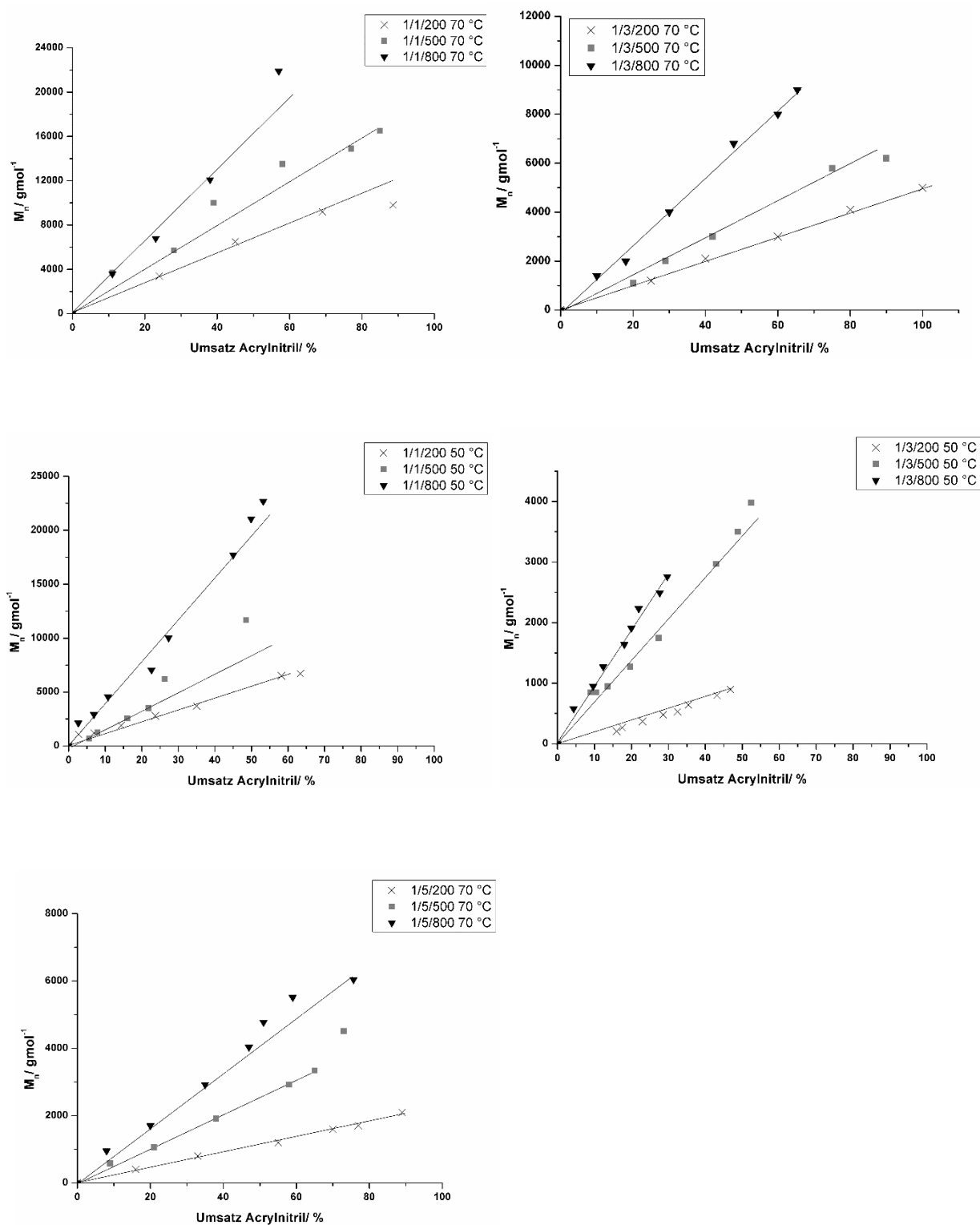


Abbildung 4.3.8 Auftragung der zahlenmittlere Molmasse (M_n) gegen den prozentualen Anteil des Monomerumsatzes für die RAFT-Polymerisation von Acrylnitril mit verschiedenen AIBN:PDMS-RAFT:Acrylnitril-Verhältnissen bei 50 °C (links) und 70 °C (rechts) in DMF.

Für beide Temperaturen wurden mit steigendem Anteil an Acrylnitril höhere Molmassen erreicht, was ebenfalls mit den Charakteristika der kontrolliert radikalischen Polymerisation einhergeht, da diese direkt von der Monomermenge abhängt, wie auch Gleichung 2, die für die Berechnung der theoretischen Molmasse hergenommen wird verdeutlicht.

Mit dem gleichen Anteil an Acrylnitril aber steigender Menge PDMS-RAFT wurden geringere Molmassen erhalten. Dies kann anhand von **Gleichung 2** und **Schema 4.3.7** (S.48) erklärt werden: Die höhere Menge an PDMS-RAFT führt zu einer höheren Anzahl an freien Radikalen R, die in der Lage sind zusätzlich neue Ketten zu starten. Diese Verringerung nach **Gleichung 2** die Molmasse.

Nach **Gleichung 2** sollte bei identischen Mengen von RAFT-Reagenz, Initiator und Acrylnitril die Entwicklung der Molmasse mit dem Umsatz unabhängig von der Temperatur sein. Dies ist auch anhand der in **Abbildung 4.3.9** gezeigten Beispiele zu sehen. Bei gleichem Umsatz wurde für beide Temperaturen ein Polymer mit ähnlicher Molmasse erhalten.

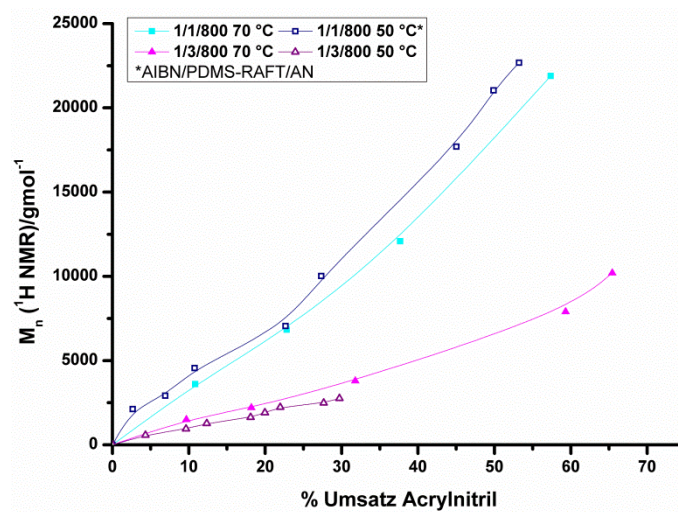


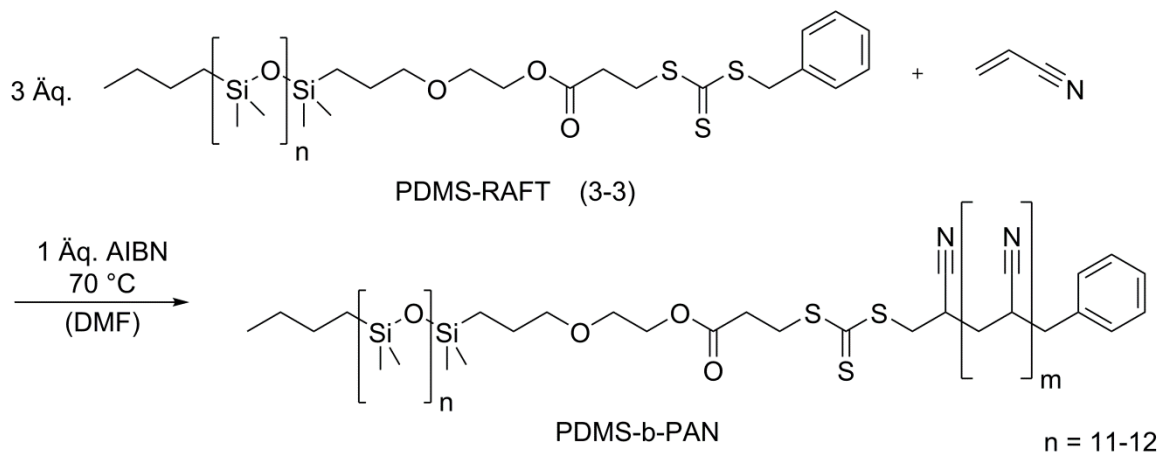
Abbildung 4.3.9 Vergleich der zahlenmittleren Molmassen (M_n) als Funktion des Umsatzes für die RAFT-Polymerisation von Acrylnitril mit den gleichen AIBN:PDMS-RAFT:Acrylnitril-Verhältnissen bei 50 °C und 70 °C in DMF

Aufgrund der durchgeführten Polymerisationen lassen sich folgende Ergebnisse festhalten. Polymerisationen mit dem hier beschriebenen System sollten bei 70 °C nur über einen Zeitraum von bis zu 10 h durchgeführt werden, da danach vermehrt Abbruchreaktionen auftreten. Zudem wurde bis dahin das eingesetzte Acrylnitril bereits fast vollständig umgesetzt. Die Molmassen lassen sich über die Menge an PDMS-RAFT und Acrylnitril steuern und mit der geeigneten Wahl können schon nach 10 h vergleichsweise hohe

Molmassen erhalten werden (AIBN:PDMS-RAFT = 1:1 oder 1:3). Polymerisationen, die bei 50 °C durchgeführt wurden, zeigten auch nach 25 h Umsätze von maximal 65%. Danach konnte kein weiterer nennenswerter Anstieg des Acrylnitril-Umsatzes mehr festgestellt werden. Daher kann davon ausgegangen werden kann, dass in diesem Zeitraum vermehrt Abbruchreaktionen auftreten, weswegen eine längere Reaktionszeit nicht sinnvoll ist. Hohe Molmassen wurden nur mit geringen Anteil von PDMS-RAFT in der Reaktionslösung erhalten, da ansonsten die Reaktionsgeschwindigkeit bedingt durch das Kettenübertragungsreagenz und die niedrige Temperatur zu gering war.

4.3.5.2. Synthese und Charakterisierung unterschiedlicher PDMS-*b*-PAN Blockcopolymerer

PDMS-*b*-PAN Blockcopolymerer mit unterschiedlicher PAN-Kettenlänge wurden bei 70 °C, einer Reaktionszeit von 9 h, mit einem AIBN:PDMS-RAFT-Verhältnis von 1:3 und unterschiedlichen Anteilen an Acrylnitril hergestellt (**Schema 4.3.8**). Die Polymerer wurden nach der Reaktion jeweils durch Fällung in Methanol isoliert.



Schema 4.3.8 RAFT-Polymerisation von Acrylnitril unter Verwendung von AIBN und PDMS-RAFT in DMF bei 70 °C.

Die Ergebnisse der Polymerisation sind in **Tabelle 4.3** zusammengefasst. Wie schon bei den kinetischen Untersuchungen festgestellt wurde, sank der Umsatz von 90% auf 50% mit zunehmender Menge an eingesetztem Acrylnitril (100 bis 1000 Äq.).

Tabelle 4.3 Ergebnisse der RAFT-Polymerisationen bei 70 °C in DMF mit einem PDMS-RAFT:AIBN-Verhältnis von 3:1 und verschiedenen Mengen an Acrylnitril: Ausbeute und Umsatz an Acrylnitril.

Eintrag	[AIBN]/[PDMS-RAFT]/[M]	Ausbeute	Umsatz Acrylnitril
	Äq.	g	%
1	1/3/100	15.3	90
2	1/3/150	13.1	77
3	1/3/200	12.2	65
4	1/3/400	10.1	61
5	1/3/500	9.6	61
6	1/3/800	8.5	54
7	1/3/1000	7.7	50

Soxhlet-Extraktion und Fraktionierung

Vor der Charakterisierung der Polymere wurde zunächst untersucht, ob die gewünschten Blockpolymere entstanden sind bzw. ob eine Mischung mit den Homopolymeren vorlag. Homo-PAN könnte durch Terminierungsreaktionen während bzw. am Ende der Polymerisation entstanden sein, bei denen die wachsende PAN-Kette nicht durch das PDMS-RAFT abgefangen wurde, sondern statt dessen zum Beispiel mit einer weiteren radikalischen PAN-Kette rekombinierte.

Zuerst wurde hierfür eine Soxhlet-Extraktion mit Ether als Extraktionsmittel durchgeführt. Mit dieser wurde PDMS-RAFT (Homo-PDMS) entfernt, das nicht direkt an Polyacrylnitril gebunden war bzw. der PAN-Block so kurz war, dass das Polymer noch in Ether löslich war. Das gewünschte Blockcopolymer ist hingegen in Ether unlöslich und verbleibt als Rückstand. Die anschließende Analyse des unlöslichen Polymerrückstandes mittels ^1H NMR zeigte für die Polymere 1-7 jeweils die Signale des PDMS-Blocks. Dadurch ist die Bildung des Blockcopolymers zwar bewiesen, jedoch das Vorhandensein von Homo-PAN nicht ausgeschlossen.

Um sicher zu stellen, dass ausschließlich das gewünschte Blockcopolymer und kein Homo-PAN synthetisiert wurde, wurden die Polymere 1-7 fraktioniert und die einzelnen Fraktionen analysiert. Für die Fraktionierung wurde jeweils eine 5 Gew.-%-ige Lösung der Polymere in DMSO hergestellt. Anschließend folgte die Zugabe von definierten Mengen an Methanol, um das Polymer schrittweise zu fällen. Sobald sich die Lösung trübte, wurde der entstandene

4. Ergebnisse und Diskussion

Feststoff mittels einer Zentrifuge abgetrennt. Diese Schritte wurden so lange wiederholt bis kein Polymer mehr ausfiel. In **Abbildung 4.3.10** sind beispielhaft die Fraktionierungsmuster der Polymere 2 und 7 (siehe **Tabelle 4.3**) gezeigt. Auf der y-Achse ist der prozentuale Anteil des in den Fraktionen enthaltenen Polymers bezogen auf die eingesetzte Menge an Polymer aufgetragen. Die x-Achse zeigt den prozentualen Anteil an Methanol bezogen auf die Gesamtmenge an Lösungsmittel. Es ist deutlich zu erkennen, dass jedes Polymer eine Hauptfraktion aufweist. Neben dieser gibt es noch mehrere Nebenfraktionen, die in der GPC Analyse eine verbreiterte Molmassenverteilung hervorrufen müssten. Die Analyse der so erhaltenen Fraktionen erfolgte mit ^1H NMR- und IR-Spektroskopie. In **Abbildung 4.3.11** bis **4.3.13** sind beispielhaft die zugehörigen Spektren für Polymer 2 und 7 (**Tabelle 4.3**) abgebildet. In den ^1H NMR-Spektren beider Polymere sind für jede Fraktion die Signale der Methylen- bzw. Methin-Gruppen des PAN-Blocks bei 2.03 ppm und 3.14 ppm sowie das Signal der Methylgruppen des Siloxan-Blocks bei 0 ppm zu erkennen. Dies spricht für die Bildung des Blockcopolymers. Auch die IR-Spektren zeigen für alle Fraktionen die charakteristischen Banden der beiden Blöcke: bei 2242 cm^{-1} die Nitril-Streckschwingung des PAN-Segments und bei 1040 cm^{-1} die breite Bande der Si-O-Si-Streckschwingung des Siloxan-Segments.

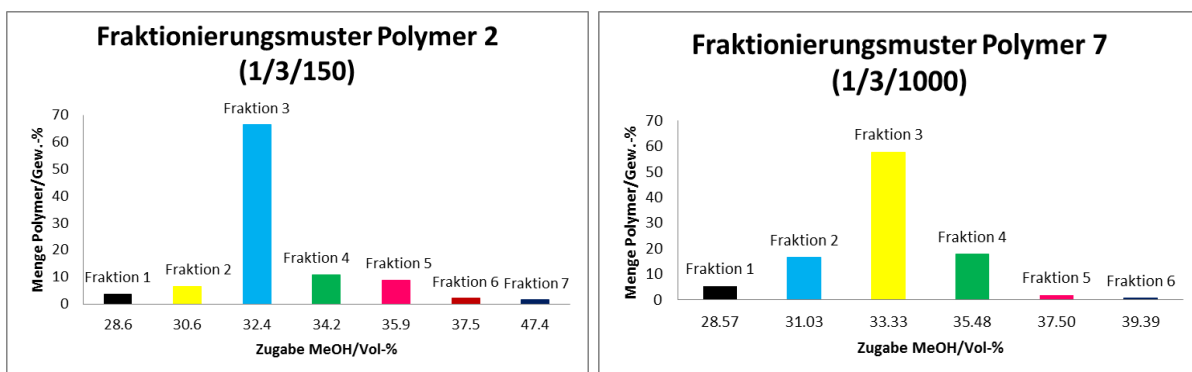


Abbildung 4.3.10 Fraktionierungsmuster der Polymere 2 (links) und 7 (rechts) (**Tabelle 4.3**).

4. Ergebnisse und Diskussion

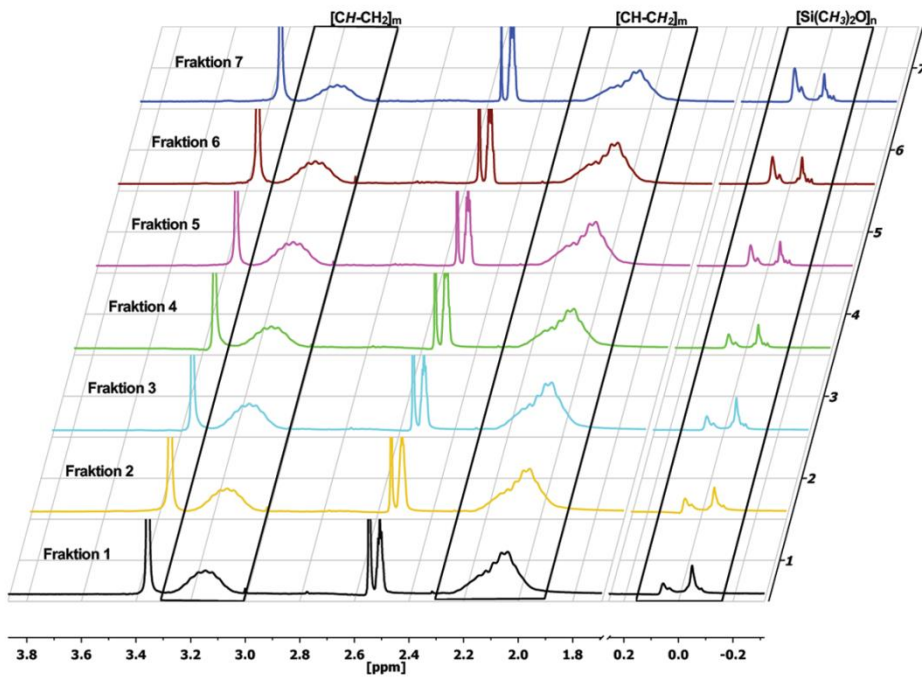


Abbildung 4.3.11 ^1H NMR-Spektrum der Fraktionen von Polymer 2.

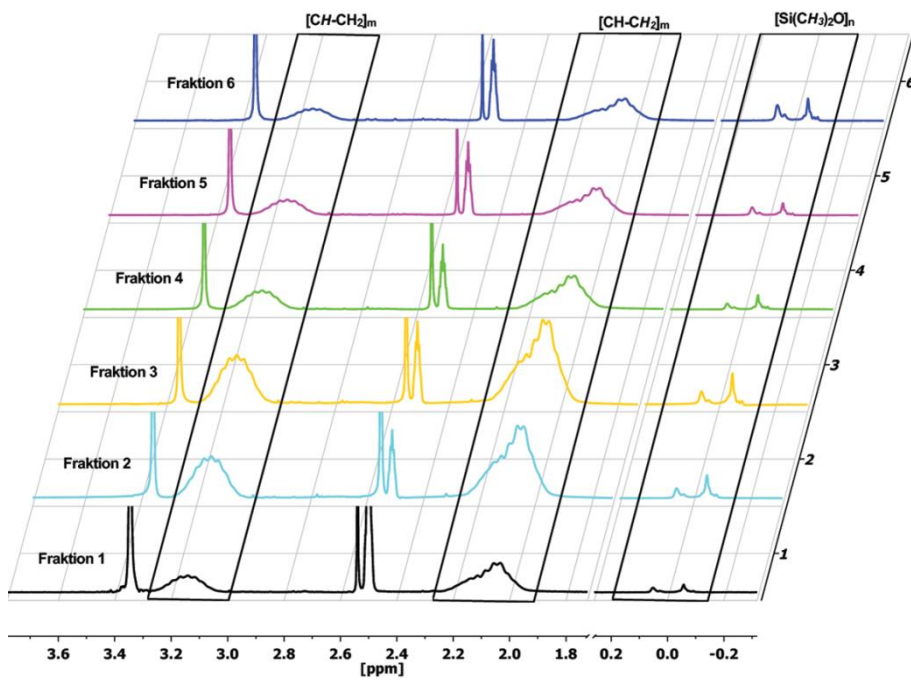


Abbildung 4.3.12 ^1H NMR-Spektrum der Fraktionen von Polymer 7.

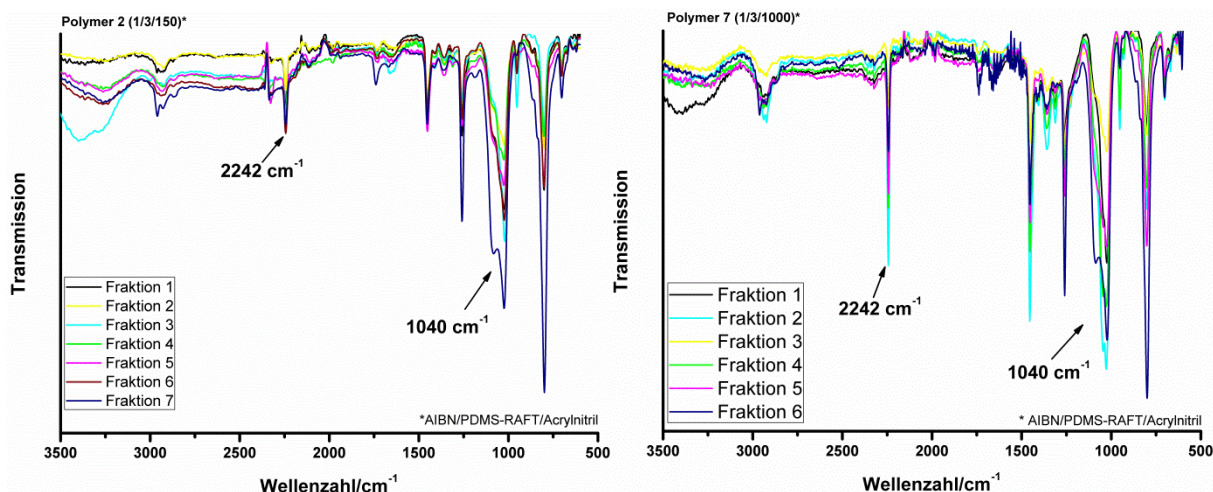


Abbildung 4.3.13 IR-Spektren der Fraktionen von Polymer 2 (links) und Polymer 7 (rechts).

GPC

Nachdem anhand der Extraktion und Fraktionierung davon ausgegangen werden kann, dass die gewünschten Blockcopolymere synthetisiert wurden, wurden die Polymere mittels GPC (siehe **Tabelle 4.4**) untersucht. Dabei ist zu beobachten, dass die Molmassen der Polymere 1-7 mit zunehmender Menge an eingesetzten Acrylnitril von 11 000 g/mol auf 23 000 g/mol steigen. Bei der Bestimmung der zahlenmittleren Molmassen mittels GPC und ^1H NMR sind geringfügige Abweichungen festzustellen. Diese lassen sich durch den Unterschied im hydrodynamischen Volumen von PAN und den zur Kalibrierung der GPC verwendeten Polymethylmethacrylat-Standards erklären.

Tabelle 4.4 Ergebnisse der RAFT-Polymerisationen bei 70 °C in DMF mit einem PDMS-RAFT:AIBN-Verhältnis von 3:1 und verschiedenen Mengen an Acrylnitril: Molekulargewicht und PDI (M_w/M_n).

Eintrag	[AIBN]/[PDMS-RAFT]/[M]	M_w (GPC) ^{a)}	M_n (GPC) ^{a)}	M_n (NMR) ^{b)}	M_w/M_n (GPC) ^{a)}
Äq.		g/mol			
1	1/3/100	19 000	11 000	14 000	1.7
2	1/3/150	21 000	12 000	12 000	1.7
3	1/3/200	22 000	12 000	11 000	1.8
4	1/3/400	31 000	18 000	17 000	1.8
5	1/3/500	36 000	19 000	18 000	1.9
6	1/3/800	43 000	22 000	22 000	1.9
7	1/3/1000	45 000	23 000	23 000	1.9

a) Gemessen gegen Polymethylmethacrylat-Standards, b) bestimmt mittels ^1H NMR

Die PDIs (M_w/M_n), die mit dem hier verwendeten RAFT-System erhalten wurden, liegen zwischen 1.7 und 1.9, was anhand der Fraktionierung und der dort festgestellten Nebenfraktionen zu erwarten war. Sie sind damit wesentlich höher als der von Liu *et al.* berichteten Wert von 1.2, die mit dem strukturell ähnlichen DBTC erhalten wurde.^[126] Eine Erklärung hierfür ist unter anderem, dass DBTC (Strukturformel siehe **Abbildung 4.3.1**, S.42) zwei spaltbare Schwefel-Kohlenstoff-Bindungen aufweist und somit zweimal als RAFT-Agens reagieren kann. Da der Fokus dieser Arbeit auf der Untersuchung der Eigenschaften der Blockcopolymer lag und nicht auf der Synthese von Polymeren mit niedrigem PDI, wurde auf eine Optimierung der Polymerherstellung in Hinblick auf eine enge Molmassenverteilung verzichtet.

Die Elugramme zeigen jeweils eine monomodale Verteilung, was zunächst die Vermutung unterstützt, dass reine Blockcopolymer erhalten und isoliert wurden. Allerdings lässt sich auf Grund der Breite der Peaks nicht gänzlich ausschließen, dass es zu einer Überlagerung weiterer Signale gekommen war, welche von Homo-PAN stammen könnten. Die Signale außerhalb des Messbereichs, der durch die Punkte im Elugramm gekennzeichnet ist, stammen vom Lösemittel (DMF mit LiBr).

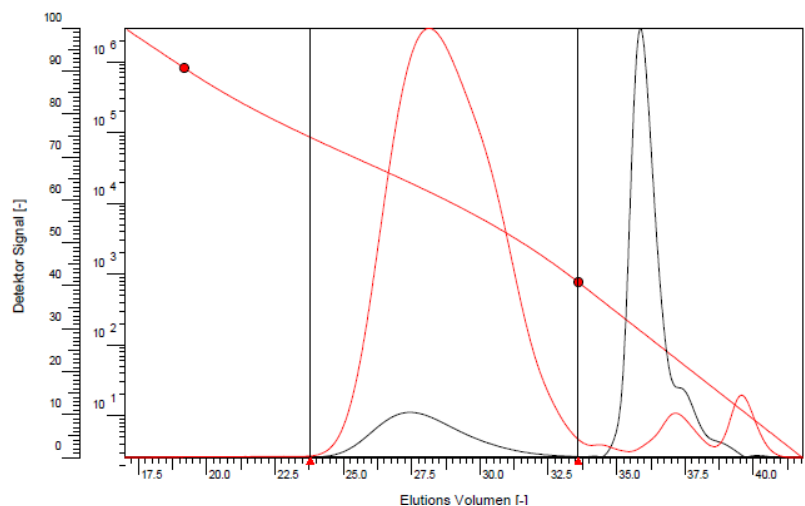


Abbildung 4.3.14 GPC-Elugramm von Polymer 1; rote Linie Lichtstreuendetektor (270 nm), schwarze Linie Shodex RI-Detektor

Charakterisierung mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Nach der Soxhlet-Extraktion und der Trocknung im Hochvakuum bei 90 °C wurden die Polymere als hellgelbe Feststoffe erhalten, die zu plättchenartigen Partikeln agglomerieren. Die Betrachtung unter dem Lichtmikroskop lässt auf eine homogene Verteilung der Polymerblöcke schließen.

Um genauere Informationen über die Zusammensetzung und die Feinstruktur der Polymere zu erhalten, wurden diese unter dem Rasterelektronenmikroskop untersucht. In **Abbildung 4.3.15** sind hierfür beispielhaft zwei Aufnahmen von Polymer 1 gezeigt. Die Untersuchung unter dem REM ergab bei einer 500-fachen Vergrößerung, dass die Oberfläche der agglomerierten Polymerpartikel vergleichsweise glatt ist, wohingegen das Innere eine eher faserartige Struktur aufweist. Eine weitere Vergrößerung auf das 1000-fache zeigte ebenfalls eine glatte Oberfläche und eine poröse, homogene Struktur im Inneren. Die Unterschiede in der Morphologie resultieren wahrscheinlich aus den Vorgängen während der Trocknung der Proben und nicht aus einer unterschiedlichen Zusammensetzung. Erstere hat im Vergleich zur Probenoberfläche einen großen Einfluss auf die Struktur des Probeninneren. Die Analyse der Elementzusammensetzung mittels energiedisperser Röntgenspektroskopie (EDX, *engl. Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*) (**Abbildung 4.3.15** und **Tabelle 4.5**) bestätigt die Vermutung über die Zusammensetzung der Polymerpartikel. Die gemessenen Elementverteilung in der Probenmitte sowie an der Probenoberfläche sind sehr ähnlich und zudem vergleichbar mit den Ergebnissen der Elementaranalyse (EA, siehe ebenfalls **Tabelle 4.5**). Die Unterschiede beruhen hier vor allem auf den verschiedenen Messmethoden, mit denen die Proben vermessen wurden. Mit der Elementaranalyse wird die mittlere Zusammensetzung der gesamten Proben erhalten, wohingegen die EDX-Messung nur die Elementzusammensetzung der Oberfläche eines beliebig gewählten Probenbereichs wiedergibt. Des Weiteren lässt sich mit EDX der Wasserstoffanteil messmethodenbedingt nicht detektieren. In der Bereichsanalyse mittels EDX liegt Schwefel aufgrund des allgemein geringen Anteils unterhalb der Nachweisgrenze. Der Schwefelgehalt würde laut EA 0.7 Gew.-% betragen. Die kleineren Abweichungen der beiden EDX-Analysen im Stickstoff- und Kohlenstoffgehalt lassen sich auf Lösemiteleinschlüsse im Polymer zurückführen. Bei der Analyse mittels EDX führen diese aufgrund des kleinen Messbereichs zu einer größeren Abweichung der Messwerte gegenüber der mittleren Zusammensetzung als bei der Elementaranalyse. DMF lässt sich aufgrund seiner starken Wechselwirkung in Form von Wasserstoffbrückenbindungen mit den Nitril-Gruppen des PAN-Blocks nur schwer aus den

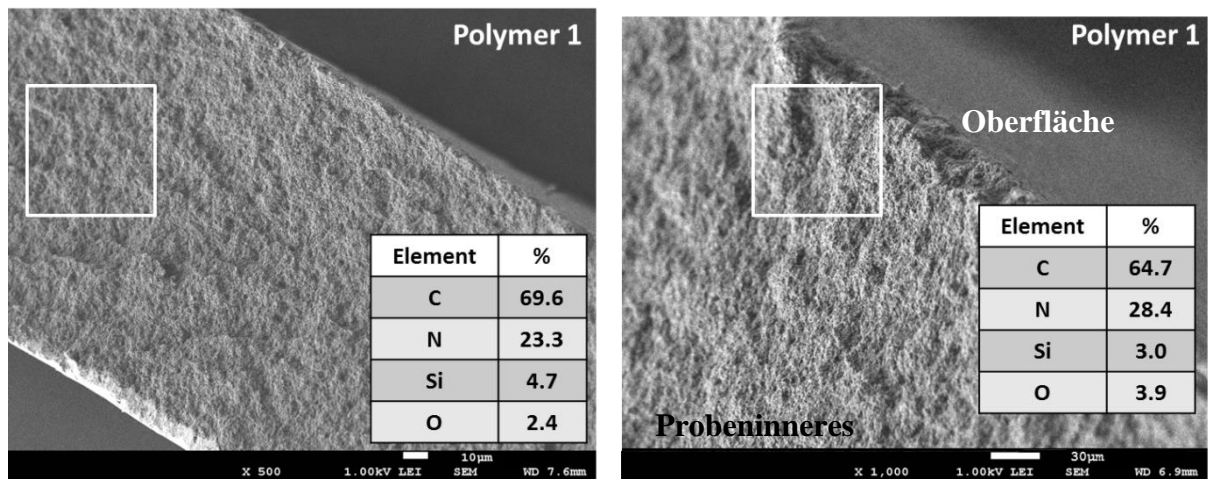


Abbildung 4.3.15 EDX-Analysen von Polymer 1: Links im Probeninneren (500-fache Vergrößerung), rechts nahe der Oberfläche (1 000-fache Vergrößerung).

Polymere entfernen. Auch nach mehreren Tagen der Trocknung im Hochvakuum bei 90 °C waren noch Reste an DMF vorhanden, wie sich mittels NMR-Spektroskopie leicht feststellen ließ. Höhere Temperaturen für die Trocknung wurden nicht verwendet, da bei Temperaturen über 100 °C eine Farbänderung der Polymere von gelb über orange nach rot festgestellt werden konnte, die ein Anzeichen für eine Reaktion im Polymer ist. Dabei könnte es sich um eine Zersetzung des Polymers an den Schwefel-Kohlenstoff-Bindungen oder um den Beginn der Zersetzung des PAN-Blocks handeln.

Eine Phasenseparation konnte in den Polymeren nicht festgestellt werden. Dies könnte auf die Gewinnung der Polymere durch Fällung in Methanol zurückzuführen sein, bei der möglicherweise nicht ausreichend Zeit für eine Separation der beiden Blocksegmente war. Daher wurden im Folgenden dünne Filme hergestellt, um die Blockcopolymeren auf ihre phasenseparierenden Eigenschaften hin zu untersuchen.

Tabelle 4.5 Elementarzusammensetzung in Polymer 1 bestimmt mittels Elementaranalyse (EA) und EDX.

Probe	Element	C	H	N	S	Si	O
	Gew.-%						
Polymer 1 (EA)		65.5	5.9	23.6	0.7	3.3	-
Polymer 1 (EDX I)		69.6	-*	23.3	-	4.7	2.4
Polymer 1 (EDX II)		64.7	-*	28.4	-	3.0	3.9

*nicht bestimmbar

4.3.6. HERSTELLUNG UND UNTERSUCHUNG VON PDMS-B-PAN FILMEN

Für die Filmpräparation wurde sowohl die Verwendung von Teflon- als auch Glasabdampfschalen mit unterschiedlich konzentrierten Polymerlösungen in DMSO bzw. DMF getestet. Als geeignetes System hat sich die Teflonabdampfschale in Verbindung mit einer 2 Gew.-%-igen Polymerlösung in DMF herausgestellt. Unter Verwendung der Glasschale zerbrach der Polymerfilm während des Abdampfprozesses bereits nach kurzer Zeit des Abdampfens in viele, sehr kleine Stücke, was für die Ausbildung von Phasen ungünstig ist. DMSO als Lösungsmittel schied aufgrund des längeren Zeitraums, der für das Verdampfen des Lösemittels benötigt wurde, aus.

Untersuchung von Polymer 1-3 unter dem Licht- und Rasterelektronenmikroskop

Die Untersuchungen unter dem Lichtmikroskop zeigten, dass die Polymere 1 bis 3 (siehe entsprechende Einträge **Tabelle 4.3**, S.55) unter den Bedingungen der Filmpräparation zwei makroskopisch unterschiedliche Schichten ausbildeten: Die dickere von beiden ist gelb bis orange gefärbt und transparent; die dünnere ist opak und weiß. Die Dicke der Schichten variiert von Polymer zu Polymer (siehe **Abbildung 4.3.16**). Im Vergleich zu den anderen Polymeren ist die opake Schicht von Polymer 1 am dicksten. Bei Polymer 2 und 3 ist diese relativ dünn. Zum Teil ist die transparente Schicht darunter zu erkennen. Das Schichtdickenverhältnis ändert sich mit dem Molekulargewicht der Polymere, also in Abhängigkeit des PAN-Anteils. Dies lässt die Vermutung zu, dass sich PAN vermehrt in der transparenten Schicht angesammelt hat bzw. mit steigendem Molekulargewicht die Bildung unterschiedlicher Schichten erschwert wird.

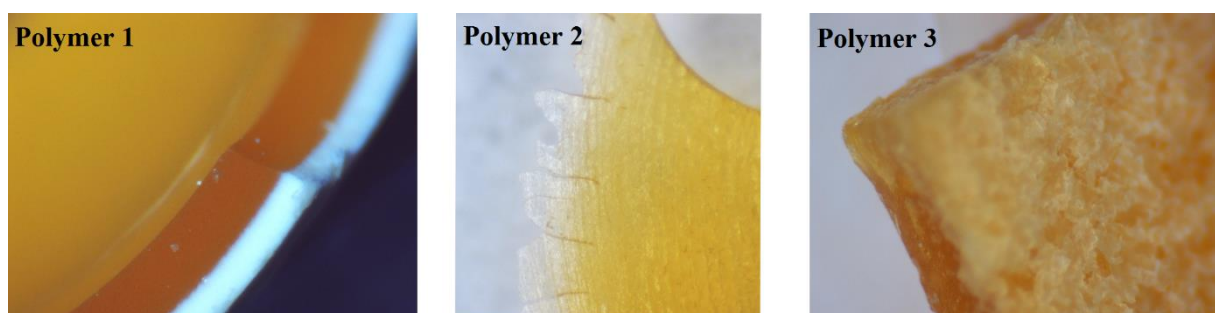


Abbildung 4.3.16 Bilder der Polymerfilme (2 Gew.-% in DMF) 1 (links), 2 (Mitte) und 3 (rechts) unter dem Lichtmikroskop.

REM-Aufnahmen der Polymere sollten weitere Hinweise über den chemischen Aufbau der erhaltenen Schichten geben. In **Abbildung 4.3.17** ist beispielhaft eine Aufnahme von Polymer 1 bei 250-facher und 500-facher Vergrößerung gezeigt. Anhand dieser wird zunächst der Unterschied in der Textur der beiden Phasen deutlich: Die opake Schicht weist bei 500-facher Vergrößerung eine poröse Feinstruktur auf. Die Oberfläche der transparenten Schicht erscheint hingegen vergleichsweise glatt.

Um weitere Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der unterschiedlichen Schichten zu erhalten, wurden EDX-Messungen entlang des Filmquerschnitts durchgeführt. Die Ergebnisse hierzu sind in der Tabelle in **Abbildung 4.3.17** dargestellt. Es lässt sich eine Abnahme des Silicium-Gehalts von der Oberfläche der opaken Seite hin zur transparenten Schicht feststellen, wobei in letzterer kein Silicium mehr detektiert werden konnte. Dies bedeutet nicht zwingend, dass sich an dieser Stelle in der Probe kein Siloxan befindet, sondern eher dass der Anteil unterhalb der Detektionsgrenze liegt.

Des Weiteren nimmt der Anteil an Stickstoff in der gleichen Richtung zu wie der des Siliciums ab, wobei in diesem Fall in der opaken Schicht kein Stickstoff zu finden war. Aufgrund der Opazität kann allerdings davon ausgegangen werden, dass auch in dieser Schicht zu einem gewissen Anteil PAN vorhanden sein muss, da eine reine Siloxan-Schicht eher transparent erscheinen würde.

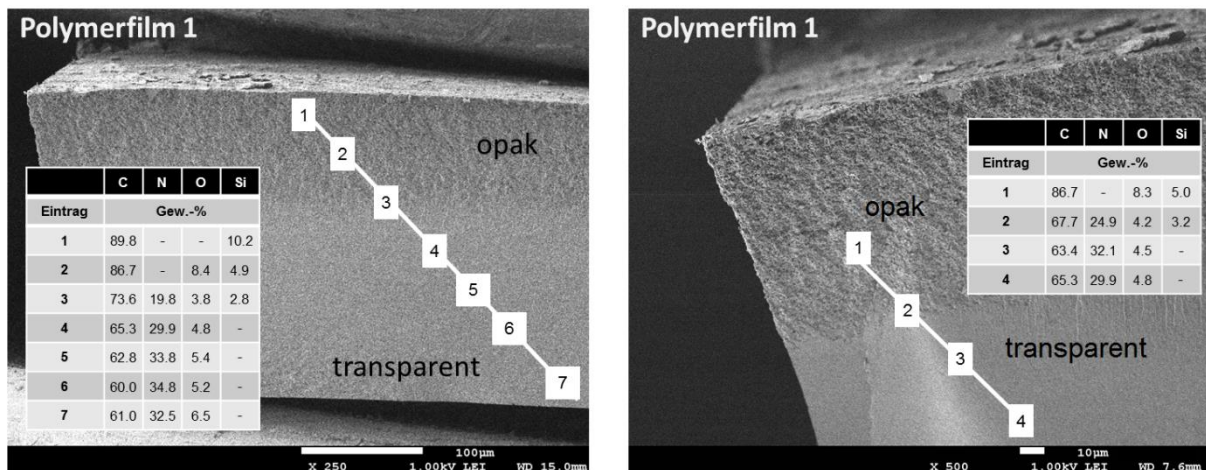


Abbildung 4.3.17 REM-Aufnahme von Polymerfilm 1 mit der opaken Schicht oben (links, 250-fache Vergrößerung); EDX-Messungen entlang des Filmquerschnitts von Polymer 1 mit der opaken Schicht oben (rechts, 500-fache Vergrößerung).

Am Übergang wurde in etwa die mittlere Elementzusammensetzung des Polymers gefunden. Die Tatsache, dass bei Messpunkt 1 nur Silicium und Kohlenstoff (10 Gew.-% bzw. 90 Gew.-%) und kein Stickstoff oder Sauerstoff detektiert wurden, lässt sich auf die punktuelle

Messmethode zurückführen, die nur einen kleinen Bereich abdeckt. Da aber eine Wiederholung der Messreihe an anderer Stelle annähernd die gleichen Werte ergab, kann von der Reproduzierbarkeit der Messergebnisse ausgegangen werden. Die Anwesenheit von Sauerstoff in der PAN-Phase lässt sich auf Lösemittleinschlüsse (DMF) und dem darin enthaltenen Wasser zurückführen, da das DMF für die Filmherstellung nicht getrocknet wurde.

Die Elementverteilungen sowie die makroskopisch erkennbaren Unterschiede der Schichten lassen auf eine Anreicherung der beiden Polymerblöcke in den verschiedenen Schichten schließen. Allerdings weisen die Schichtdicken darauf hin, dass es zu keiner vollständigen Phasenseparation des Blockcopolymer kam bzw. dass nicht nur das Blockcopolymer, sondern auch Homo-PAN vorhanden sein muss. Mit einem Molekulargewicht des PDMS-Blocks von ca. 1200 g/mol könnte die daraus resultierende Schicht lediglich wenige Nanometer dick sein. Selbst wenn ein Quellen der Polymere durch die nachgewiesenen Lösemittleinschlüsse mit in Betracht gezogen wird, ist die hier erkennbare Schichtdicke von mehreren μm um ein Vielfaches zu hoch. Der gleiche Sachverhalt kann für die vermeintliche PAN-Schicht festgestellt werden.

Die Anwesenheit von Homo-PDMS (PDMS-RAFT) wurde mit der Soxhlet-Extraktion ausgeschlossen, da dieses durch das Extraktionsmittel Ether ausgewaschen wurde. Jedoch blieb hierbei ungeklärt, ob das PDMS bereits vor der Extraktion als Homo-PDMS vorlag oder ob es erst währenddessen durch die Spaltung der labilen Trithiocarbonat-Einheit entstand. Um als Kettenübertragungsreagenz zu fungieren, sind labile bzw. reaktive Bindungen notwendig, die im Falle der RAFT über die C-S-Bindungen gewährleistet werden. Im synthetisierten Blockcopolymer liegt diese Struktureinheit mit ihrer „Bindungsschwäche“ weiterhin vor. Die Instabilität der Trithiocarbonat-Einheit konnte bereits während der Trocknung der Polymere beobachtet werden, bei der bei Temperaturen über 90 °C Reaktionen anhand der Farbänderungen festzustellen waren. Bei einer Spaltung des Blockcopolymer wäre auch Homo-PAN freigesetzt worden, das nicht in Ether löslich ist und daher im extrahierten Produkt verbleibt. Ähnliche Vorgänge könnten auch während der Filmpräparation stattgefunden haben. Eine Spaltung für verschiedene Blockcopolymer-systeme, wie zum Beispiel Polystyrol-*block*-Polyethylen, ist prinzipiell chemisch, thermisch oder durch Strahlung induziert möglich und auch in der Literatur beschrieben.^[19, 134] Entsprechende Bedingungen lagen hier bei der Filmpräparation nicht vor. Jedoch wurden die Filme während des Abdampfens des Lösemittels nicht licht- oder sauerstoffgeschützt gelagert. Diese beiden Faktoren könnten zu einer Spaltung des Blockcopolymer beigetragen haben.

Folglich läge dann eine Mischung des Blockcopolymers mit den Homopolymeren vor, wobei sich letztere aufgrund ihrer Inkompatibilität an der Ober- bzw. der Unterseite ansammeln würden. Das Blockcopolymer wäre dann zwischen den Schichten zu finden. Mit dieser Annahme ließen sich die gefundenen Schichtdicken erklären.

Für eine genaue Klärung der Zusammensetzung der unterschiedlichen Schichten, wäre eine getrennte Analyse dieser notwendig. Hierfür müssten die beiden Schichten zunächst gespalten werden. Erste Versuche die Filme direkt mechanisch bzw. nach Einfrieren in flüssigem Stickstoff zu trennen, schlugen allerdings fehl.

Untersuchung von Polymer 4 bis 7 unter dem Licht- und Rasterelektronenmikroskop

Auf den ersten Blick scheinen die Polymere 4 bis 7 auch unter den Bedingungen der Filmpräparation eine homogene Durchmischung der Blöcke aufzuweisen. Die Betrachtung unter dem Lichtmikroskop zeigte aber, dass auch bei diesen Polymeren eine Schichtbildung auftritt. Im Gegensatz zu der zuvor beobachteten Zwei-Schicht-Struktur bildeten diese Polymere drei Schichten aus: Eine transparente, gelb bis orange gefärbte Schicht, die zu beiden Seiten von jeweils einer sehr dünnen, opaken, weißen Schicht bedeckt ist (siehe **Abbildung 4.3.18**).

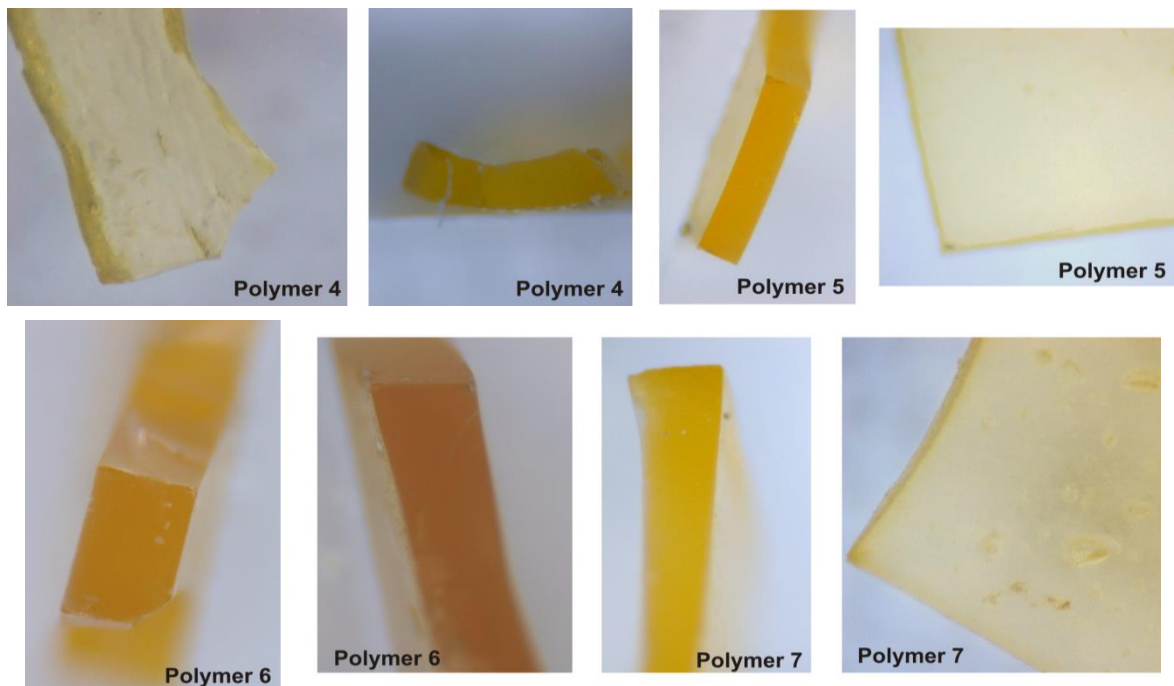


Abbildung 4.3.18 Bilder der Polymere 4 (oben links), 5 (oben, rechts), 6 (unten links) und 7 (unten rechts) unter dem Lichtmikroskop.

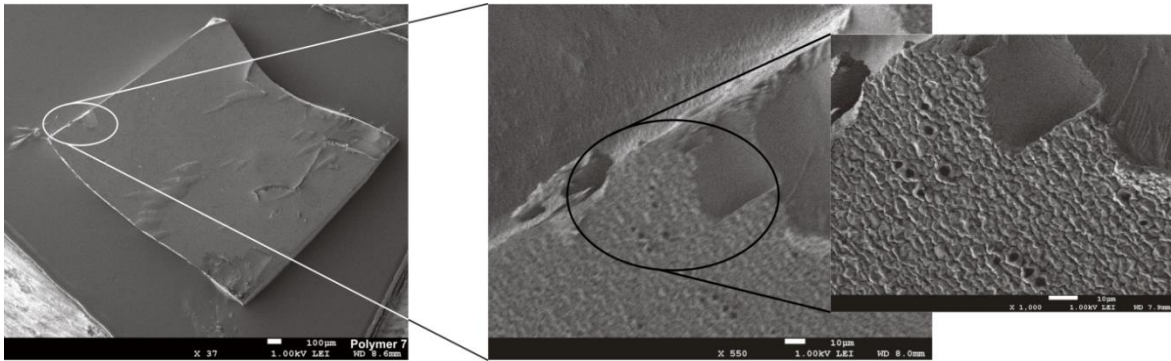


Abbildung 4.3.19 REM-Aufnahmen von Polymerfilm 7.

Die REM-Aufnahmen zeigten bei 1000-facher Vergrößerung analog zu den Polymeren 1-3, dass die opaken Seiten stärker strukturiert sind als die transparente (**Abbildung 4.3.19**). Eine Ermittlung der elementaren Zusammensetzung mittels EDX war für diese Proben allerdings aufgrund der geringeren Dicke der opaken Phasen nicht möglich. Mit der für die EDX-Messungen benötigten Beschleunigungsspannung und der daraus resultierenden Größe der Anregungsbirne wurden auch die Elektronen der Elemente in der benachbarten transparenten Schicht angeregt (siehe **Abbildung 4.3.20**). Dadurch wurden bei jeder Messung ähnliche Ergebnisse erhalten. Silicium lag bei fast allen Analysen unterhalb der Nachweisgrenze (siehe EDX-Ergebnis für Polymer 7, **Abbildung 4.3.20**). Generell kann jedoch angenommen werden, dass hier die gleichen Überlegungen für die Schichtbildung wie für die Polymere 1 bis 3 zutreffen.

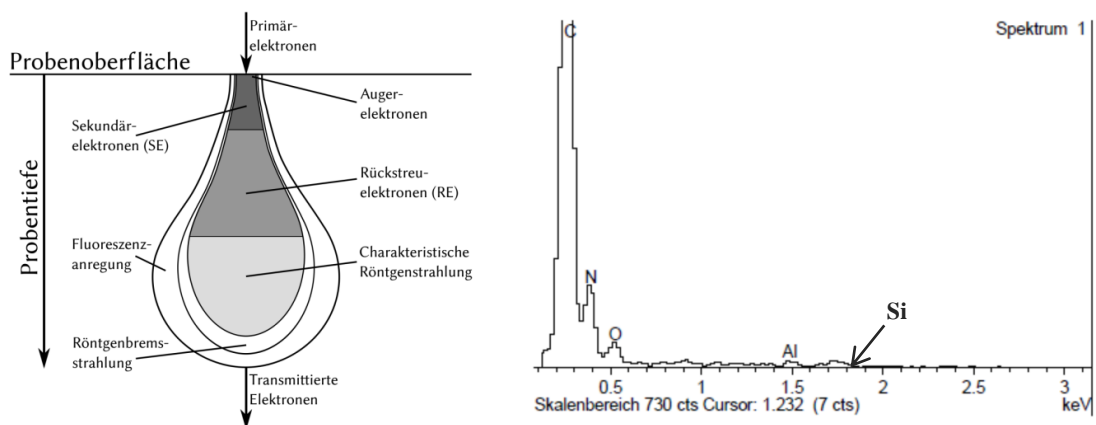


Abbildung 4.3.20 Schematische Darstellung des birnenförmigen Anregungsbereichs bei EDX-Messungen (links);^[135] Beispiel einer EDX-Analyse von Polymer 7 mit Silicium unterhalb der Detektionsgrenze (rechts).

4.3.7. THERMISCHE ZERSETZUNG VON PDMS-b-PAN

Da die PDMS-b-PAN Blockpolymere als Blendkomponente für die Kohlenstofffaserherstellung gedacht sind, ist ihr thermisches Verhalten von großer Bedeutung. Hierfür wurden die Polymere zunächst mittels TGA- und DSC-Messungen untersucht. Mit diesen Analysen können zum einen die wichtigen Parameter der Zersetzung, wie die Zersetzungstemperatur, festgestellt werden. Zum anderen können Schmelz- und Glasübergangstemperaturen ermittelt werden.

Anschließend wurden die Auswirkungen der thermischen Bedingungen während der Kohlenstofffaserproduktion untersucht. Zu diesem Zweck wurden die aus den Blockcopolymeren präparierten Filme verwendet, da diese gerade bei den anschließenden Untersuchungen im Elektronenmikroskop bzw. bei den EDX-Messungen einfacher handzuhaben sind. Dass es sich bei den PDMS-b-PAN Blockcopolymeren möglicherweise um Blendkomponenten aus dem Blockcopolymer und dem Homo-Polymer handelt, ist für die thermischen Untersuchungen irrelevant. Das Blockcopolymer sollte ohnehin als zusätzliches Blendmaterial für die bisher verwendeten Blends aus Schlichte und PAN eingesetzt werden.

TGA- und DSC-Analyse

Die thermogravimetrische Analyse (TGA) gibt Informationen über das Zersetzungsverhalten der Polymere, in dem die Massenänderung der Probe mit steigender Temperatur beobachtet wird. Es kann ein beliebiges Temperaturprogramm eingestellt werden, sowie zwischen synthetischer Luft, Argon als auch Stickstoff als Trägergas gewählt werden. Die hergestellten Blockcopolymere wurden jeweils unter synthetischer Luft und Argon als Atmosphärgas mit einer Heizrate von 10 K/min auf 600 °C aufgeheizt, um vor allem deren Zersetzungsbeginn und die Unterschiede aufgrund des gewählten Gases festzustellen. Die Ergebnisse werden exemplarisch anhand von Polymer 4 gezeigt.

Abbildung 4.3.21 und **Abbildung 4.3.22** zeigen die TGA-Kurven von Polymer 4 unter Luft- und Argonatmosphäre. Das Plateau, das während der Zersetzung unter Argon direkt zu Beginn zu sehen ist, resultiert von Restlösemittel in der Probe. Der Vergleich der beiden Kurven zeigt zunächst, dass die Zersetzung unter Argon bereits ab einer Temperatur von ca. 245 °C stattfindet, wohingegen diese unter synthetischer Luft erst ab einer Temperatur von ca. 280 °C auftritt. Die geringere Stabilität unter Schutzgas zeigt sich auch an der Temperaturdifferenz des ersten Plateaus: Dieses ist unter Argon bei 275 °C mit einem

Massenverlust von 12 Gew.-% erreicht, bei der Messung unter Luft bei 350 °C mit einer Gewichtsabnahme von 9 Gew.-%. Danach erfolgt in beiden Fällen zunächst die kontinuierliche Zersetzung, die sich unter Luft bis 600 °C fortsetzt. Unter Argon dagegen ist ab 400 °C eine Abflachung der Kurve aufgrund der nachlassenden Zersetzung zu sehen.

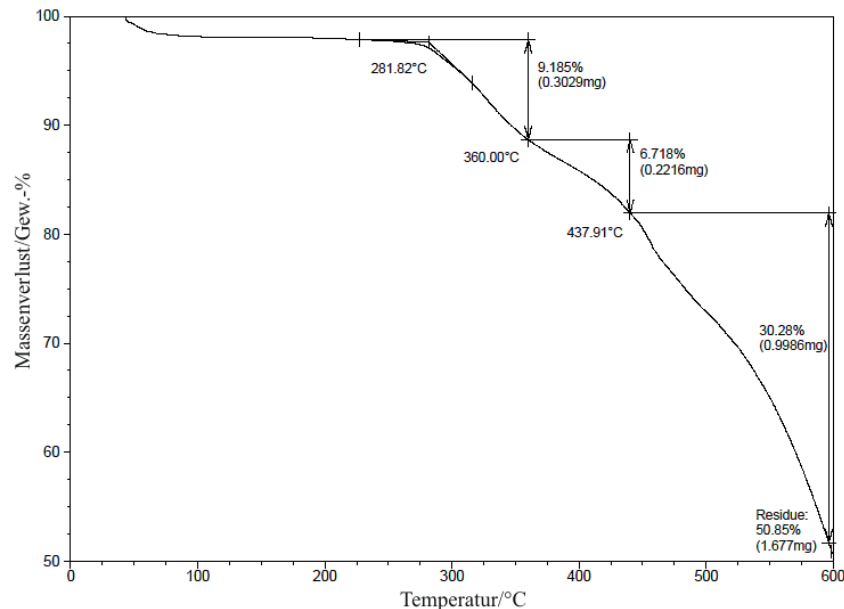


Abbildung 4.3.21 TGA-Kurve von Polymer 4 unter Luft im Temperaturbereich von 25-600 °C.

Diese Ergebnisse verdeutlichen die Wahl der Bedingungen während der thermischen Behandlung. Die erste Stufe findet unter Luftatmosphäre statt, da hier das Polymer zunächst stabiler ist. Für höhere Temperaturen wird Schutzgas benötigt, um einer weiteren Zersetzung unter Massenverlust entgegenzuwirken. Aufgrund der wechselnden Stabilität des Polymers unter den Gasen bleiben in beiden Fällen ca. 50% der Einwaage zurück. Die Ergebnisse für die anderen Blockcopolymeren sehen ähnlich aus. Der Beginn der Zersetzung unter Luft liegt zwischen 280 °C und 290 °C, unter Argon zwischen 230 °C und 240 °C. Der Verlauf der Zersetzungskurven ist analog zu den hier beschriebenen, wobei die Rückstände zwischen 40 und 60 Gew.-% betragen.

Die Resultate aus den hier durchgeführten Messungen stimmen mit denen von Homopolyacrylnitril gut überein: Die Ergebnisse von Hall *et al.* wie auch Wilkie *et al.* zeigen den Zersetzungsbeginn im gleichen Temperaturbereich, gefolgt von den zwei Zersetzungsstufen.^[131-132] Die Anwesenheit des Siloxan-Blocks hat also keinen merklichen Einfluss auf das Zersetzungsverhalten von Polyacrylnitril.

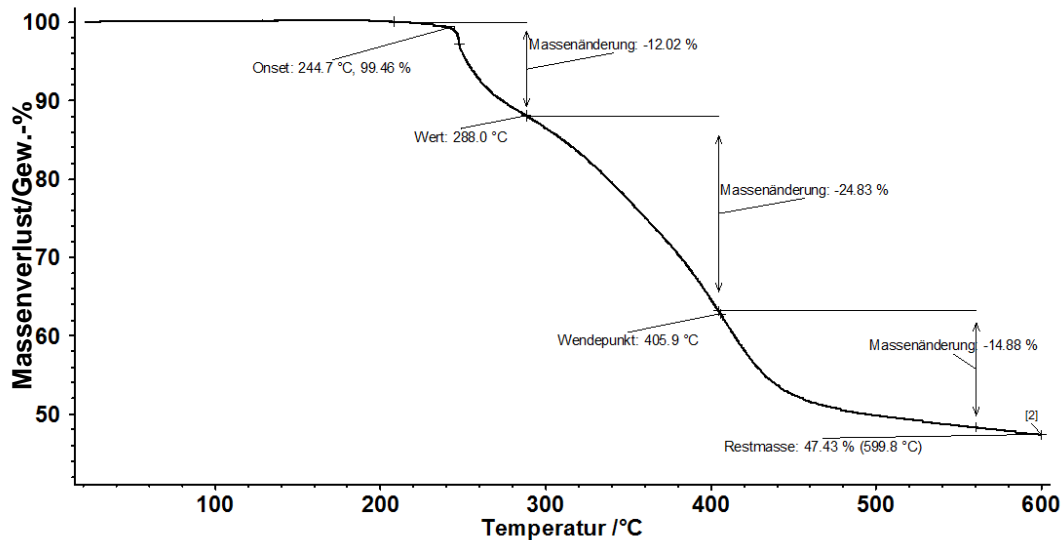


Abbildung 4.3.22 TGA-Kurve von Polymer 4 unter Argon im Temperaturbereich von 25-600 °C.

Anhand der dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC) sollte festgestellt werden, ob die PDMS-*b*-PAN Blockcopolymere im Gegensatz zu Homo-PAN einen Schmelzpunkt bzw. Schmelzbereich aufweisen. Wäre das Blockcopolymer schmelzbar, wäre es für den Einsatz in der Kohlenstofffaser-Herstellung wahrscheinlich nicht geeignet. Die Verwendung von Polyacrylnitril beruht, wie bereits erwähnt, auf der Eigenschaft, dass sich dieses vor der Schmelze zersetzt, wodurch der Formerhalt der Fasern gewährleistet ist. Dahingegen würde ein schmelzbares Polyacrylnitril völlig neue Anwendungsgebiete für das Polymer eröffnen. Die Proben wurden unter Luftatmosphäre in die Aluminium-Tiegel eingewogen. Die Messungen erfolgten in einem Temperaturbereich von 30 bis 200 °C mit einer Heizrate von 10 K/min. Die Wahl der unteren Temperaturgrenze erfolgte aufgrund der Tatsache, dass das Polymer bei Raumtemperatur ein Feststoff ist. Die obere wurde anhand der durch die TGA-Messungen erfolgten Bestimmung der Zersetzungstemperaturen gewählt. Während der DSC-Analyse sollte sich die Probe nicht zersetzen, da diese über drei Zyklen (1. Aufheizen, 2. Abkühlen, 3. Aufheizen) hinweg geheizt bzw. gekühlt wird. Der 3. Zyklus, das erneute Aufheizen, dient dazu gegebenenfalls Artefakte bzw. metastabile Phasen in der ursprünglichen Probe zu erkennen. Um die Reproduzierbarkeit zu gewährleisten, muss die obere Temperaturgrenze daher unterhalb der Zersetzungstemperatur liegen. Die DSC-Kurve (exemplarisch Polymer 4) in **Abbildung 4.3.23** weist weder einen Erweichungsbereich noch einen Schmelzbereich auf. Dies stimmt ebenfalls mit den in der Literatur bekannten Daten überein, bei denen sich erst ein Peak mit dem Beginn der Zersetzung zeigt, der hier aufgrund des gewählten Temperaturbereichs nicht zu sehen ist.^[133] Die PDMS-Einheit hat also auch keine Wirkung auf das Schmelzverhalten von PAN.

Sample: Polymer 4
Size: 2.8340 mg

DSC

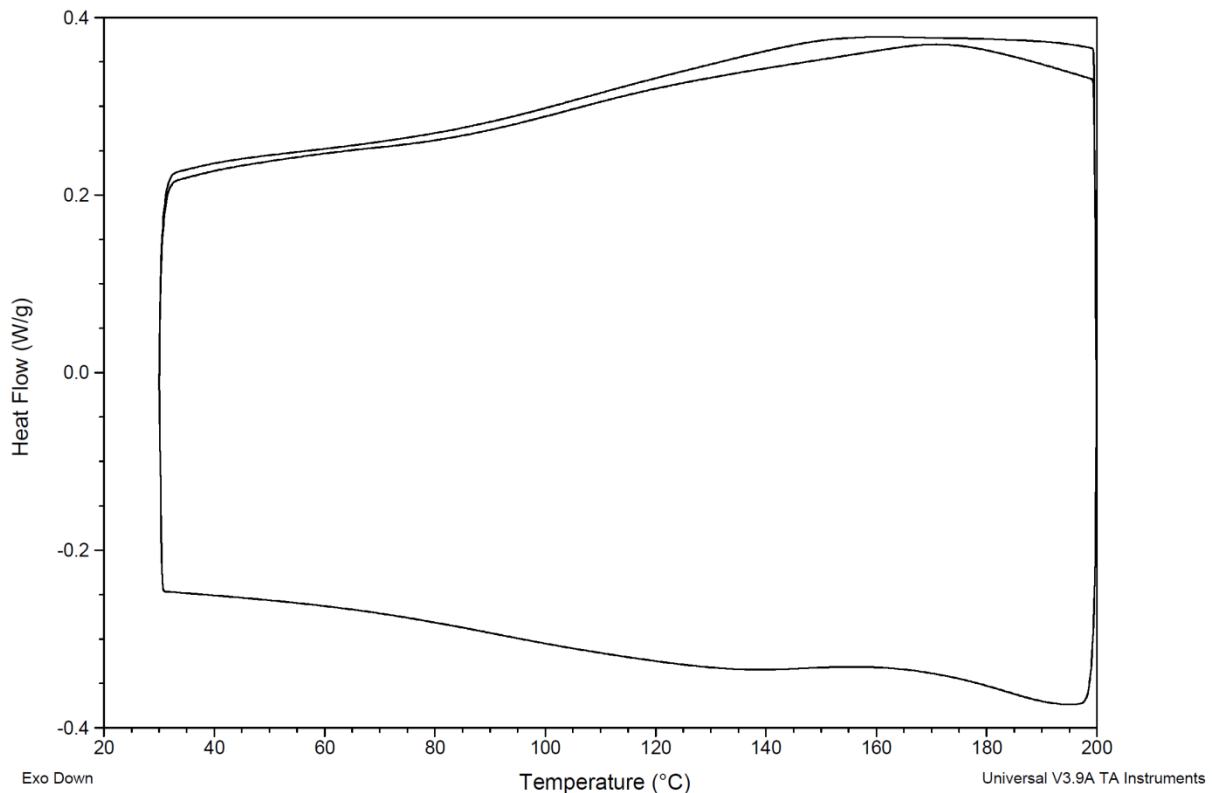


Abbildung 4.3.23 DSC-Kurve von Polymer 4 zwischen 30 und 600 °C.

*Thermische Zersetzung der PDMS-*b*-PAN Filme im Kompaktrohfen*

Wie bereits erwähnt, wurden die Blockcopolymeren zur weiteren Klärung ihrer Eignung als Blendkomponente in der Kohlenstofffaserherstellung den thermischen Bedingungen während dieser unterzogen. Die Temperaturbehandlung erfolgte in einem Kompaktrohfen und beinhaltete zwei Temperaturprogramme, die ähnlich denen der Kohlenstofffaserherstellung sind: Zuerst wurden die Proben mit einer Heizrate von 7.5 K/min unter Luft auf 250 °C aufgeheizt und für 2 h bei dieser Temperatur belassen. Nach der Probenentnahme wurde auf Argon als Atmosphärgas gewechselt und zunächst mit 5 K/min auf 660 °C geheizt und die Proben für 1 h getempert. Daraufhin folgte eine Erhöhung der Temperatur, ebenfalls mit einer Heizrate von 5 K/min, auf 1000 °C, die für 10 min gehalten wurden (siehe auch **Abbildung 4.3.24**). Die Proben wurden unter dem Lichtmikroskop und dem REM, sowie mittels EDX und IR-Spektroskopie hinsichtlich der strukturellen Änderungen untersucht. Des Weiteren wurde der Massenverlust nach den einzelnen Schritten bestimmt, da dieser für die Fertigung von Kohlenstofffasern ebenfalls von Bedeutung ist.

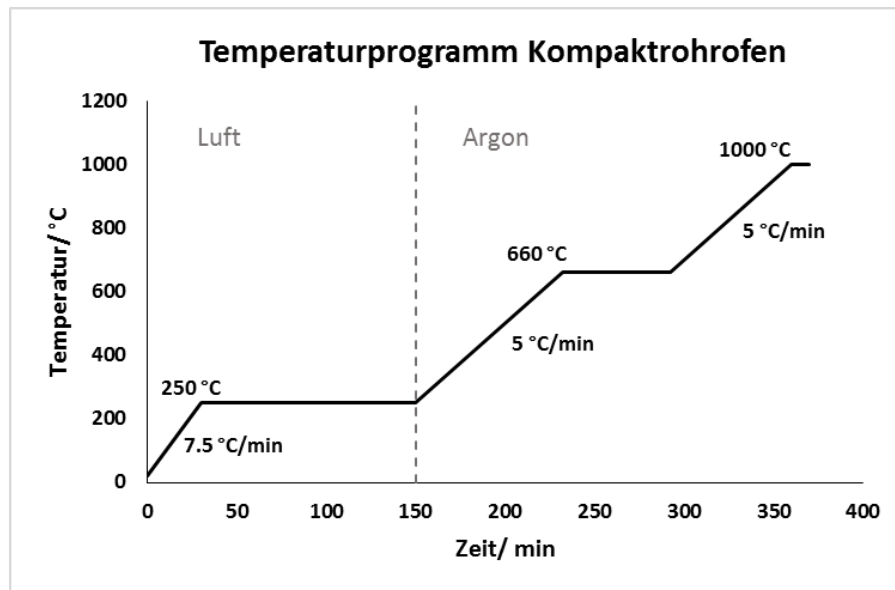


Abbildung 4.3.24 Temperaturprogramm im Kompaktrohrföfen

250 °C unter Luftatmosphäre

Nach der ersten Temperaturbehandlung wurden die Veränderungen der Proben bereits durch die Farbänderung deutlich. Während die ursprünglichen Filme eine gelb-orange bzw. weiße Färbung aufwiesen, waren diese nun braun bis schwarz. Polymerfilme 1 bis 3 bestanden zuvor aus einer transparenten und einer opaken Seite. Die Betrachtung unter dem Lichtmikroskop (siehe **Abbildung 4.3.25**) nach der Behandlung bei 250 °C im Ofen zeigte, dass erstere nun glänzend und zweite immer noch matt war. Auch die Filme der Polymere 4 bis 7 wiesen nach dem Temperieren zwei unterschiedlich beschaffene Seiten auf, von denen ebenfalls eine glänzend und eine matt war, obwohl vor der Temperaturbehandlung eine dreiphasige Anordnung vorgefunden wurde. Eine Erklärung für die unterschiedlichen Seiten könnte sein, dass durch die Positionierung der Filme auf einem Porzellanschiffchen und der damit verbundenen unterschiedlichen Sauerstoff- und Wärmezufuhr unterschiedliche Reaktionen auf den beiden Seiten des Polymerfilms abliefen.

Die Änderungen der Massen der Polymerfilme sind in **Tabelle 4.6** aufgelistet. Die Umwandlung der PAN-Fasern in Kohlenstofffasern ist generell mit einem Massenverlust verbunden, da die Heteroatome unter Ausbildung der aromatischen Struktur entfernt werden. Die Bedingungen der ersten Temperaturstufe wurden analog zu denen der Literatur-bekanntesten oxidativen Stabilisierung gewählt.^[29, 51, 64, 133] In diesem Schritt kommt es zur Ausbildung von Stickstoff-Wasserstoff-Addukten als Vorstufe der später abzuspaltenen niedermolekularen Stickstoff-haltigen Gase, wie HCN oder Stickoxide.

4. Ergebnisse und Diskussion

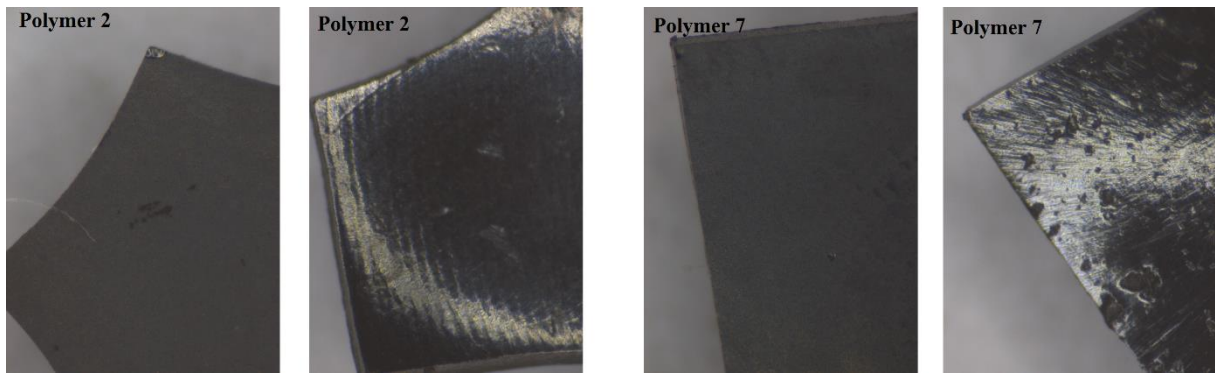


Abbildung 4.3.25 Lichtmikroskopieaufnahmen der Polymerfilme 2 (links) und 7 (rechts) nach der Temperaturbehandlung bei 250 °C.

Durch den Austritt dieser Gase wird Stickstoff aus dem Polymerverbund entfernt. Zusätzlich findet der Einbau von Sauerstoff statt, weswegen hier die Massenverluste lediglich 5 bis 25% betragen. Durch den Einbau von Sauerstoff ändert sich die PAN-Struktur und es entstehen cyclische Strukturen. Diese führen zu einer Stabilisierung des Materials gegenüber Zersetzungsreaktionen, die zum Beispiel in Form von Depolymerisationsreaktionen stattfinden könnten. Mit diesen Vorgängen geht ein geringerer Massenverlust einher, der während der zweiten Temperaturstufe für die Höhe der Ausbeute an Kohlenstofffasern von Vorteil ist. In den hier untersuchten Proben lässt sich jedoch kein direkter Zusammenhang zwischen der Höhe des Massenverlustes und dem Molekulargewicht und somit dem Gehalt an Polyacrylnitril feststellen.

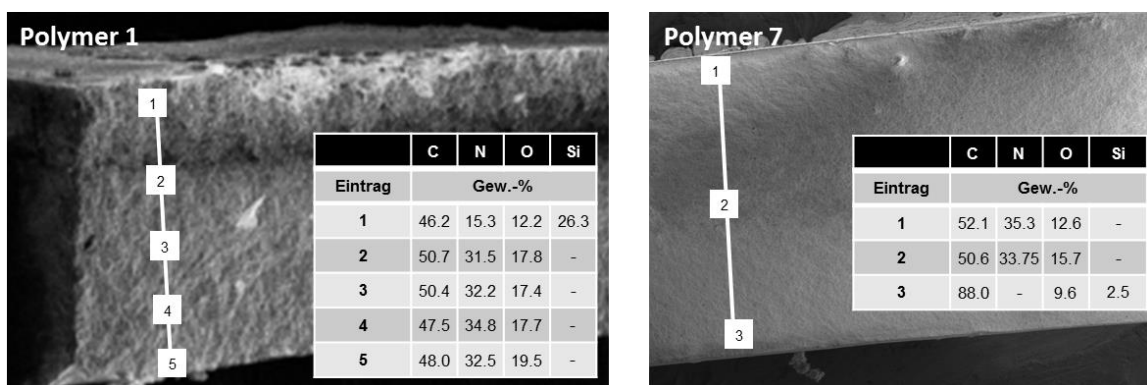


Abbildung 4.3.26 EDX-Analyse von Polymerfilm 1 (links) und 7 (rechts) nach der Temperaturbehandlung bei 250 °C unter Luftatmosphäre.

Tabelle 4.6 Ergebnisse der thermischen Behandlung der Polymerfilme 1 bis 7 im Kompaktrohrföfen: Einwaagen und Rückstände nach beiden Stufen.

Polymerfilm	Einwaage	Rückstände		Einwaage	Rückstände	
	250 °C	250 °C/Luft		1000 °C	1000 °C/Argon	
	mg	mg	%	mg	mg	%
1	156.0	147.0	94.2	65.0	36.5	56.2
2	191.0	166.5	87.2	79.0	50.2	63.5
3	125.0	113.0	90.4	57.5	42.7	74.3
4	71.0	60.0	84.5	25.5	15.2	59.6
5	66.3	60.4	91.1	27.3	14.6	53.5
6	131.0	113.0	86.3	62.0	45.2	72.9
7	68.0	61.7	90.7	29.5	16.5	55.9

Die Sauerstoffaufnahme wurde durch die EDX-Messungen bestätigt. In **Abbildung 4.3.26** sind exemplarisch die Ergebnisse von Polymerfilm 1 und 7 dargestellt. Sie zeigen, dass der Sauerstoff-Gehalt von ca. 5% vor der Temperaturbehandlung auf 15-20% nach der Temperaturbehandlung anstieg. In Verbindung mit der Detektion von Silicium ist dieser geringer (Messpunkt 1, Polymer 1; Messpunkt 3, Polymer7), da es sich hierbei um den im PDMS gebundenen Sauerstoff handelt. Silicium wurde in beiden Proben nur noch nahe der Filmoberfläche gefunden. Dies lässt die Vermutung zu, dass sich bei 250 °C bereits ein Teil des Siloxan-Blocks zersetzt hat. Die Zersetzung von PDMS beginnt generell erst bei 290 °C, wobei diese aber auch von den Bedingungen wie dem Atmosphärendruck und der Heizrate abhängt.^[136] Hier spielen auch die C-S-Bindungen eine Rolle, da diese, wie bereits erwähnt, ab Temperaturen von 100 °C eine Reaktion zeigen und dadurch auch die Zersetzung des PDMS eingeleitet werden könnte. Dass am ersten Messpunkt von Polymerfilm 1 bereits Stickstoff gefunden wurde, spricht auch dafür, dass sich die PDMS-reiche Region verringert hat. Allgemein hat sich der Stickstoff-Gehalt der Probe, wie es in dieser Stufe zu erwarten war, kaum geändert.

Die Untersuchung der Polymerfilme 4 bis 7 mittels EDX war teilweise problematisch. Aufgrund deren geringerer Schichtdicke und der benötigten Beschleunigungsspannung wurde meist zudem der Probenträger detektiert (Vergleich **Abbildung 4.3.27**). Dadurch konnten vor allem Silicium, welches einen geringeren Massenanteil in der Probe aufweist, aber auch teilweise Sauerstoff und Stickstoff, nicht erfasst werden. Je nach verwendetem Probenträger war im EDX-Spektrum zusätzlich ein Signal für Aluminium bzw. Kupfer zu sehen. Der Probenträgeranteil kann aus der Elementverteilung unter Annahme eines linearen

4. Ergebnisse und Diskussion

Zusammenhangs der Massenanteile herausgerechnet werden. Hier ist die Genauigkeit der Rechnung nicht geklärt, da keine Informationen über die Berechnungsgrundlagen des EDX-Programms bekannt sind.

Eine weitere Schwierigkeit stellte die Aufladung der Probe während der EDX-Messung dar, bei der durch die Beschaffenheit der Probe Elektronen auf der Oberfläche angestaut werden. Die REM-Aufnahmen wurden mit einer Spannung von 1 kV erhalten. Für die Anregung der charakteristischen Röntgenstrahlung waren allerdings Beschleunigungsspannungen von 5-7 kV nötig, die verstärkt zu einer Aufladung der Proben führten. Die Elektronenwolke, die sich dadurch über der Probe befand, verursachte eine Abschirmung, was in einer geringeren Anregung der Probe durch den Primärelektronenstrahl resultierte. Bei einer verminderten Anregung erreicht nur eine geringe charakteristische Strahlungsmenge den Detektor, wodurch nur Elemente mit einem hohen Massenanteil in der Probe, wie hier Kohlenstoff, erfasst werden können. In **Abbildung 4.3.27** (rechts) ist ein EDX-Spektrum für eine solche Probe dargestellt: Es ist gut zu erkennen, dass die Intensitäten der Signale deutlich niedriger sind als bei einer Messung unter optimalen Bedingungen. Aus diesen Gründen ist für Polymerfilme 4 bis 7 keine konkrete Aussage anhand der EDX-Messungen möglich. Es lässt sich nur feststellen, dass ebenfalls der Einbau von Sauerstoff stattfand.

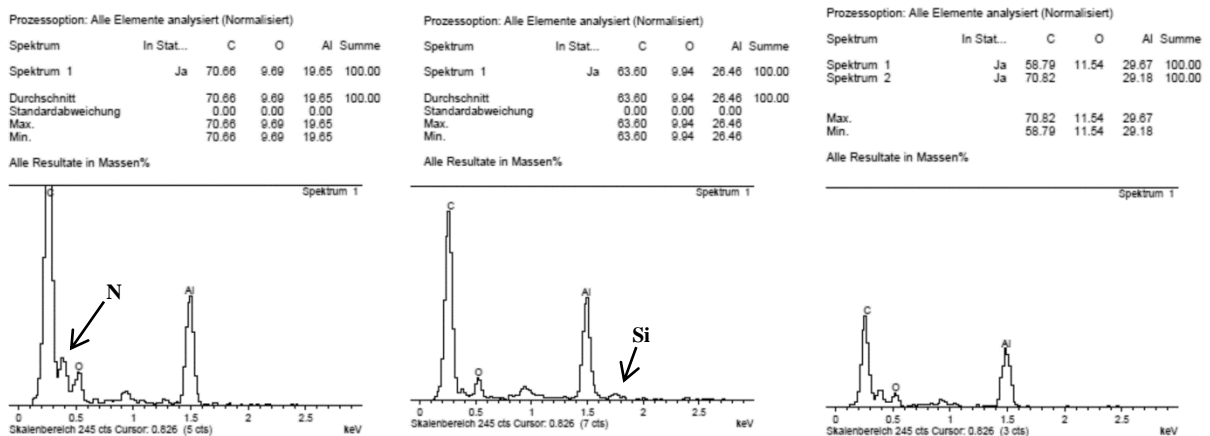


Abbildung 4.3.27 EDX-Spektren von Polymerfilm 7: Detektion des Materials des Probenträgers in allen Fällen (Al); rechts: Spektrum geringer Intensität aufgrund der Abschirmung durch die Aufladung der Probe.

Die Veränderungen in der Zusammensetzung und der Struktur konnten für Polymerfilm 1 zudem mittels IR-Spektroskopie verfolgt werden. Im IR-Spektrum des unbehandelten Polymerfilms 1 (**Abbildung 4.3.28**, oben) sind deutlich die schmale Bande der C≡N-Streckschwingung bei 2242 cm^{-1} und die breite Bande der Si-O-Si-Streckschwingung bei 1040 cm^{-1} zu sehen. Das Spektrum des bei 250 °C behandelten Films (**Abbildung 4.3.28**, Mitte) zeigt neue Banden: eine breite zwischen 2400 und 2200 cm^{-1} , die für das Entstehen verschiedener Stickstoff-Wasserstoff-Addukte spricht. Ein Großteil des Stickstoffs ist also noch, wie bereits anhand der EDX-Messungen vermutet, jedoch in anderer Konstitution im Polymerfilm vorhanden. Des Weiteren finden sich mehrere Banden zwischen 1700 und 1500 cm^{-1} , die C=O-, C=C- und C=N-Streckschwingungen zugeordnet werden können (1740 - 1680 cm^{-1} C=O, 1670 - 1590 cm^{-1} C=C, 1620 - 1580 cm^{-1} C=N). Dies stimmt ebenfalls mit dem Auftreten von Cyclisierungsreaktionen und der Sauerstoffaufnahme überein.^[29, 132]

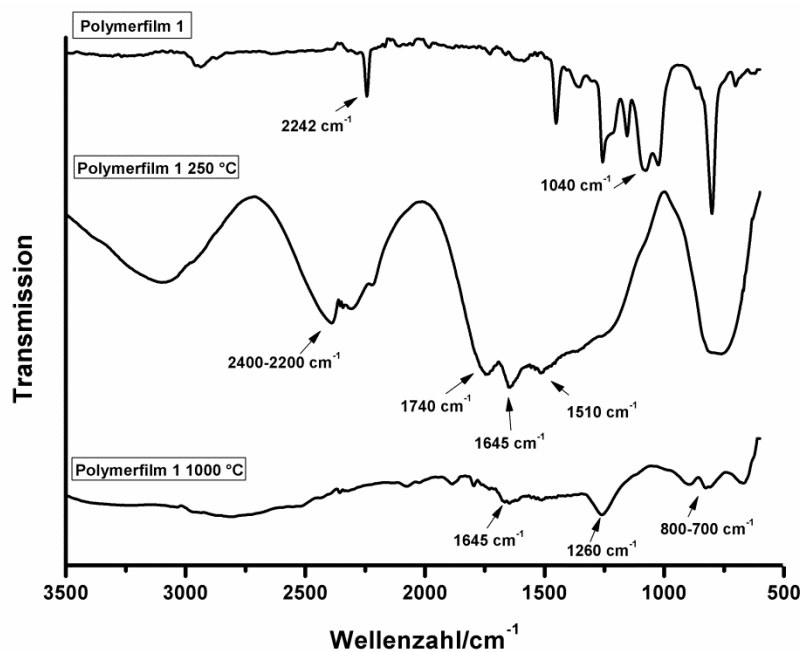


Abbildung 4.3.28 IR-Spektren von Polymerfilm 1 vor und nach den beiden Stufen der Temperaturbehandlung.

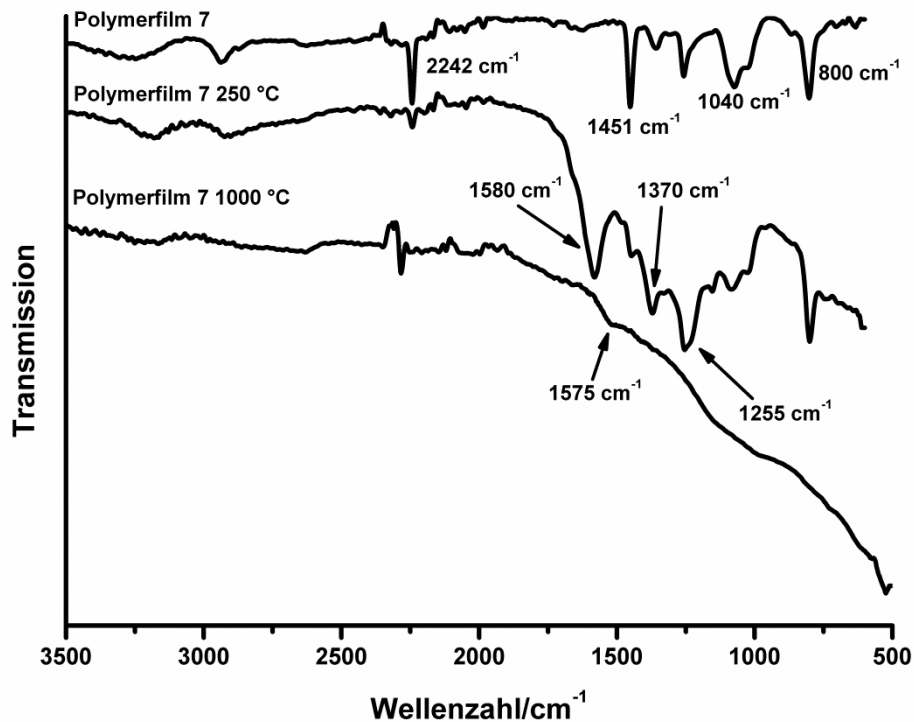


Abbildung 4.3.29 IR-Spektren von Polymerfilm 7 vor und nach den beiden Stufen der Temperaturbehandlung.

Aussagekräftigere als die mittels EDX erhaltenen Ergebnisse für die Polymere 4-7 lieferten die IR-Spektren, von denen das von Polymer 7 beispielhaft in **Abbildung 4.3.29** gezeigt ist. Das Spektrum des Polymerfilms mit einer Temperaturbehandlung von 250 °C zeigt mehrere Banden zwischen 1600 cm^{-1} und 1200 cm^{-1} , die CH_3 (1255 und 1370 cm^{-1}) und CH_2 (1460 cm^{-1}) Biegeschwingungen bzw. aromatischen $\text{C}=\text{C}$ -Schwingungen (1450 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} , 1580 cm^{-1}) zugeordnet werden können. Weiterhin ist auch hier die Nitrilschwingungsbande ($\text{C}\equiv\text{N}$: 2242 cm^{-1}) fast vollständig verschwunden. Im Fingerprintbereich zwischen 700 und 900 cm^{-1} sind ebenfalls zusätzliche Banden zu sehen, die für die Entstehung von aromatischen Struktureinheiten sprechen.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass nach einer Temperaturbehandlung der Polymerfilme bei 250 °C der Einbau von Sauerstoff sowie das Auftreten von Cyclisierungsreaktionen analog der Kohlenstofffaserherstellung nachgewiesen werden konnte.

1000 °C unter Argonatmosphäre

Das Aufheizen und Temperieren unter Inertgas bei Temperaturen um 1000 °C entspricht dem ersten Schritt der Carbonisierung während der Kohlenstofffaserherstellung. Innerhalb dieses Schrittes kommt es zur Entfernung der Heteroatome aus dem Strukturverbund unter Ausbildung der graphitartigen Struktur. Dies führte zu einem größeren Massenverlust als beim vorherigen Schritt und dieser beträgt zwischen 25% und 45% (**Tabelle 4.6**, S. 73). Jedoch ist auch in diesem Fall kein Trend zwischen dem ursprünglichen PAN-Block-Anteil und dem Gewichtsverlust zu erkennen.

Unter dem Lichtmikroskop sind die Unterschiede in der optischen Beschaffenheit der beiden Filmseiten noch deutlicher erkennbar als nach der ersten Stufe bei 250 °C. Wie anhand von **Abbildung 4.3.30** und **Abbildung 4.3.31** zu sehen ist, existieren immer noch eine matte und eine glänzende Seite: Die Oberfläche der zuvor transparenten PAN-haltigen Region sieht bei allen Filmen ähnlich aus, wobei sich eine Änderung der Oberflächenbeschaffenheit feststellen lässt. Es sind Einbuchtungen und Kerben zu sehen, die vermutlich durch den Austritt von gasförmigen Abbauprodukten hervorgerufen wurden, die während der Umwandlung der Polymerstruktur entstanden sind. Farblich variieren die Filme auf dieser Seite von schwarz bis dunkelgrau mit goldbraunen Bereichen. Die matte Seite erscheint für die Filme 1 und 3 kaum verändert gegenüber der vorherigen Temperaturstufe. Sie ist immer noch grau bis schwarz, glatt und ohne besondere optische Merkmale. Dagegen sind bei den Filmen mit höherem PAN-Anteil (2, 4, 5, 6, 7) analog zur ehemals transparenten Seite hellbraune bis goldfarbene Strukturen zu erkennen. Eine mögliche Erklärung für den Unterschied könnte der Unterschied der Schichtdicke der PDMS-angereicherten Region sein. Diese ist bei den Filmen der höhermolekularen Polymere wesentlich dünner, wodurch sie schneller durch Zersetzungsreaktionen abgebaut werden konnte. Somit könnten bei diesen Filmen andere oder zusätzliche Oberflächenreaktionen an der freigelegten PAN-haltigeren Region abgelaufen sein und sich in der veränderten Beschaffenheit der Oberfläche widerspiegeln.

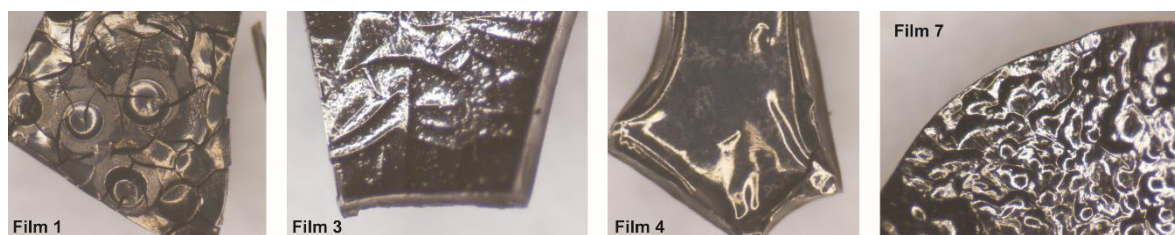


Abbildung 4.3.30 Aufnahmen unter dem Lichtmikroskop der glänzenden Seite der Polymerfilme nach der Temperaturbehandlung bei 1000 °C: 1, 3, 4, 7 (von links nach rechts).

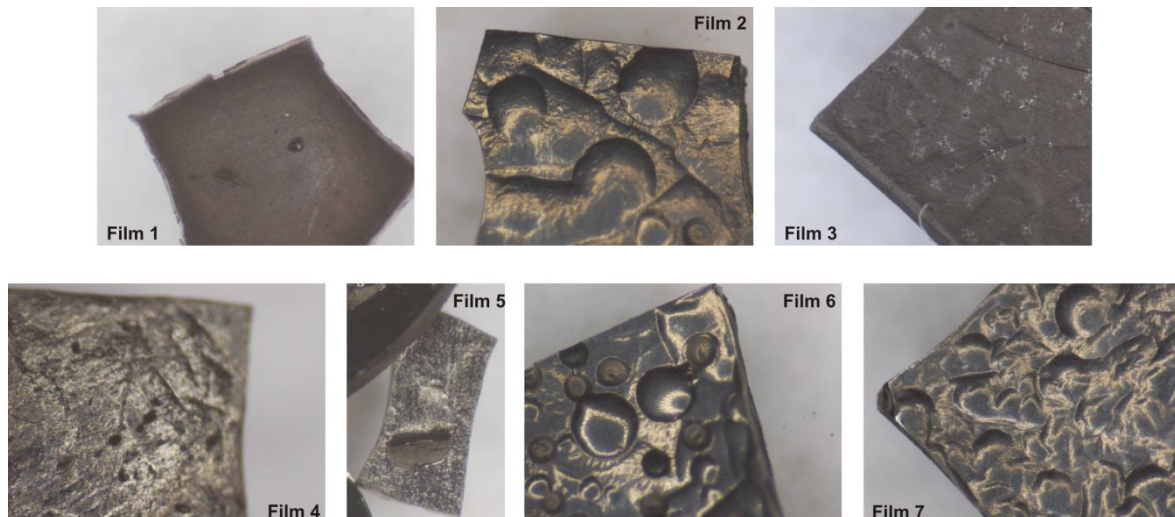


Abbildung 4.3.31 Aufnahmen unter dem Lichtmikroskop der matten Seite der Polymerfilme nach der Temperaturbehandlung bei 1000 °C; oben: Polymer 1, 2, 3 (von links nach rechts), unten: 4, 5, 6, 7 (von links nach rechts).

Die Veränderungen in Struktur und Elementzusammensetzung konnten wieder anhand von Analysen mittels IR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Da in dem hier verwendeten Versuchsaufbau keine Spannung an die Polymerproben angelegt wurde, konnte es nicht zur Ausbildung hoch orientierter Kohlenstoffschichten kommen. Demnach wurden vermutlich bevorzugt amorpher Kohlenstoff bzw. nicht orientierte graphitartige Schichten gebildet.

Genauere Details über die Strukturelemente, die in den kohlenstoffreichen Filmen vorliegen, zeigen die IR-Spektren, von denen hier exemplarisch die der Filme 1 und 7 in **Abbildung 4.3.28** (S.75, unten) und **Abbildung 4.3.29** (S.76, unten) dargestellt sind: Für Polymerfilm 1 sind die Schwingungsbanden der Nitrilgruppen ($C\equiv N$: 2242 cm^{-1}) und der CH-Bindungen ($1000\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$) des PDMS-Blocks nicht mehr zu sehen. Auch die Banden der Stickstoff-Wasserstoff-Adukte zwischen 2400 und 2200 cm^{-1} sind nahezu vollständig verschwunden. Von der breiten Bande zwischen 1400 und 1800 cm^{-1} ist noch eine wesentlich schmalere um 1640 cm^{-1} vorhanden, die vor allem auf aromatische $C=C$ -Bindungen zurückzuführen ist.

Die dazugehörigen Banden im Fingerprintbereich zwischen 700 und 900 cm^{-1} sind ebenfalls deutlicher ausgeprägt. Dass allerdings noch nicht alle Heteroatome entfernt wurden, zeigt die Schwingungsbande bei 1260 cm^{-1} . Diese weist auf aromatische C-O-Etherbindungen hinweist, deren Vorhandensein durch die EDX-Messungen zum Teil bestätigt werden konnte. Das IR-Spektrum von Polymerfilm 7 nach der Behandlung bei 1000 °C zeigt nahezu keine charakteristische Schwingungsbanden (**Abbildung 4.3.29** unten, S.76), lediglich eine schwache Schulter bei 1575 cm^{-1} , die aromatischen $C=C$ -Bindungen zugeordnet werden kann.

Das Fehlen von weiteren Banden weist auf die Entstehung von hauptsächlich sp^3 -hybridisierten und symmetrisch gebundenen, amorphen Kohlenstoff hin.^[137-138]

Die EDX-Analysen ergaben eine sehr unterschiedliche Zusammensetzung der kohlstoffreichen Filme Diese wird im Folgenden anhand der Ergebnisse von Polymerfilm 1 und 7 verdeutlicht. Innerhalb von Film 7 finden sich Schichten mit einem Kohlenstoffgehalt von 100% (**Abbildung 4.3.32**), die auf den REM-Aufnahmen als schwarze Einschlüsse erkennbar sind.² Es kann davon ausgegangen werden, dass an diesen Stellen die Umwandlung der Polyacrylnitril-Struktur nahezu vollständig abgeschlossen ist. Diese Schichten sind in den REM-Aufnahmen von heller abgebildeten Bereichen umgeben, in denen noch bis zu 18% Stickstoff vorzufinden ist. Die graphitartige Struktur ist hier also noch nicht vollständig ausgebildet. Ferner sind vor allem auf der Oberfläche und an den Seitenrändern Silicium und Sauerstoff vorhanden. Die Schichtenkomponente wird prinzipiell während der Temperaturbehandlung durch deren thermische Zersetzung aus dem System entfernt.

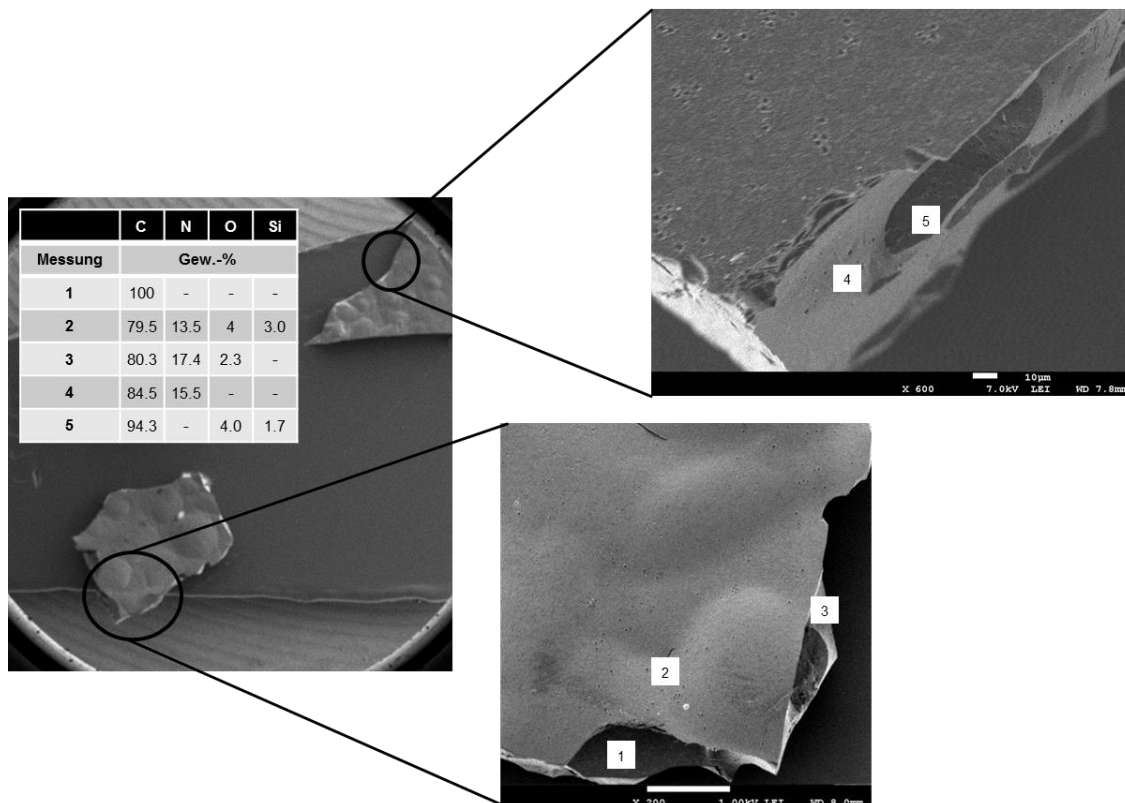


Abbildung 4.3.32 EDX-Analyse von Polymerfilm 7 nach der Temperaturbehandlung bei 1000 °C.

² Mit EDX ist kein Wasserstoff detektierbar. Die Schicht enthält folglich nicht 100% Kohlenstoff, sondern auch einen entsprechenden Wasserstoffanteil.

Demzufolge sollte eigentlich kein Silicium mehr zu detektieren sein. Wie bereits erwähnt, beginnt die Zersetzung von PDMS abhängig von den Bedingungen bei ca. 290 °C, wobei Silica und niedere, cyclische Oligomere entstehen. Letztere können in der Gasphase unter Bildung von SiO₂ weiter reagieren. Da bei dem hier verwendeten Kompaktrohrföfen die Temperaturbehandlung unter statischer Argonatmosphäre und nicht unter einem konstanten Argonstrom, mit dem Partikel wie Silica ausgetragen werden können, stattfand, haben sich die Zersetzungsprodukte auf der Oberfläche der kohlenstoffreichen Filme abgelagert. Da der Sauerstoffanteil von 4 Gew.-% in den Messungen sich in einem ähnlichen Bereich bewegt wie der des Silicium, kann angenommen werden, dass Sauerstoff hauptsächlich in Form von SiO₂ auf der Probe vorhanden ist und nicht mehr aus dem Einbau in die Polymerstruktur während des ersten Temperaturschritts stammt.

In Polymerfilm 1 unterscheidet sich die elementare Zusammensetzung zum Teil deutlich von der von Polymerfilm 7. Hier haben sich zum Beispiel keine Schichten mit einem Kohlenstoffgehalt von nahe 100% ausgebildet. Es sind zwar Schichtstrukturen zu erkennen, diese beinhalten aber bisher nur 60 bis 70% Kohlenstoff (siehe **Abbildung 4.3.33**). Die verbleibenden 30-40% werden vor allem durch Sauerstoff zu ca. 27%, und Silicium zu 4-10%, abgedeckt. Ein Teil des Sauerstoffs stammt hier demzufolge ebenfalls von Silica, das während des Temperierungsprozesses nicht ausgetragen werden konnte. Im Gegensatz zu Film 7 liegt der Sauerstoffwert jedoch deutlich über dem des Siliciums, wodurch davon ausgegangen werden kann, dass hier ein Teil noch als in die „Polymerstruktur“ eingebauter Sauerstoff vorliegt. Stickstoff dagegen, der in Film 7 zum Teil noch vorzufinden war, ist in den meisten Bereichen nicht mehr zu finden und wurde demnach während der zweiten Stufe nahezu vollständig in flüchtige Verbindungen umgesetzt.

Für beide Proben ist deutlich die Tendenz zur Ausbildung der kohlenstoffreichen Strukturen unter Entfernung der Heteroatome zu erkennen. Um eine vollständige Umwandlung zu erhalten, müsste zum einen das Temperaturprogramm weiter optimiert werden. Zum anderen sind für die vollständige Entfernung der Heteroatome Temperaturen von 1500 °C nötig, die mit dem hier verwendeten Ofen nicht realisiert werden konnten. In der Literatur sind verschiedene Bedingungen zu finden, die sich in der Anzahl der Stufen, der Heizrate sowie den gewählten Temperaturen zum Teil deutlich unterscheiden und je nach Forschungszweck zu ähnlichen Ergebnissen führen.

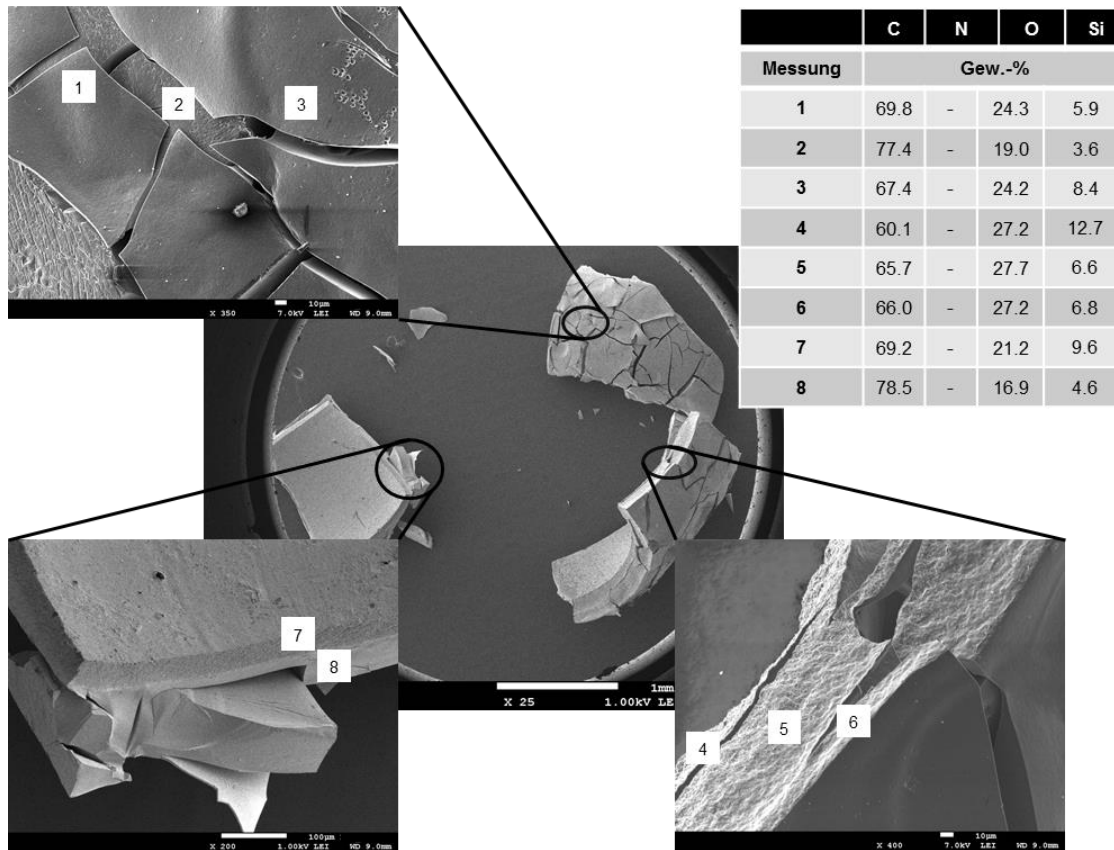


Abbildung 4.3.33 EDX-Analyse von Polymerfilm 1 nach der Temperaturbehandlung bei 1000 °C.

In dieser Arbeit war vorrangig die Beobachtung, wie sich der PDMS-Block unter den Bedingungen der Kohlenstofffaserherstellung aus Polyacrylnitril verhält, von Interesse. Anhand der hier dargestellten Ergebnisse lässt sich festhalten, dass zumindest für hohe Anteile an PAN im PDMS-*b*-PAN Blockcopolymer, Polymere 4-7, die Siloxan-Komponente keine negativen Auswirkungen auf die Entstehung kohlenstoffreicher Segmente hat. Auch bei geringerem PAN-Gehalt, Polymere 1-3, ist die Tendenz zu Kohlenstofffasern über die Ausbildung der bekannten, intermediären Strukturelemente deutlich sichtbar. Hier könnten wahrscheinlich über eine Anpassung des Temperaturprogramms, wie eine Verlängerung der Carbonisierungsstufe, ähnliche Ergebnisse wie für die höhermolekularen Blockcopolymere erhalten werden.

4.4. PDMS-*b*-PAN als Blendkomponente für PAN bzw. PDMS

Eine mögliche Anwendung für das im Rahmen dieser Arbeit synthetisierte Blockcopolymer PDMS-*b*-PAN ist die Verwendung als Blendkomponente in der Kohlenstofffaserherstellung. Daher wurden Experimente zur Blendherstellung durchgeführt, um zu erproben, ob dies generell möglich ist.

Polymerblends sind eine Mischung aus zwei oder mehr Polymeren, die durch Variation der Zusammensetzung in einem breiten Eigenschaftsspektrum hergestellt werden können. Daher finden sie auch eine vielseitigere Verwendung in der Industrie im Vergleich zu den Homopolymeren. Die Herstellung erfolgt meist durch intensive mechanische Vermischung in der Schmelze, da hierbei homogene Mischungen lösemittelfrei erhalten werden. Aufgrund der teilweise hohen, benötigten Temperaturen wird vor allem bei hitzeempfindlichen Polymeren auch die Gewinnung aus Lösung genutzt.^[139-140]

Blends mit PDMS

Da es sich bei den hier verwendeten Polymeren PDMS-*b*-PAN und PDMS um ein fest/flüssig System handelt, von dem die feste Komponente PDMS-*b*-PAN nicht schmelzbar und auch nicht in PDMS löslich ist, erfolgte die Blendherstellung mittels Cofällung unter Verwendung von DMF als Lösemittel. Beide Komponenten wurden in DMF gelöst, wobei das Massenverhältnis von PDMS-*b*-PAN (Polymer 1, **Tabelle 4.3**, S.55) zu PDMS 1:10 betrug. Das Copolymerblend wurde anschließend durch Fällung in Methanol erhalten. Das gefällte Polymer wurde abfiltriert, im Hochvakuum getrocknet und mittels ¹H NMR-Spektroskopie analysiert. Anhand des Vergleichs der ¹H NMR-Spektren des Blockcopolymers und der Polymermischung in **Abbildung 4.4.1** ist zu erkennen, dass sich das Integral der Methylgruppen bei 0 ppm im Verhältnis zu den Signalen des PAN-Blocks bei 3.14 ppm und 2.04 ppm von 75 auf 238 erhöht hat. Auch die Form des Signals ist verändert: Das Signal des reinen PDMS-*b*-PAN kann im weitesten Sinne als symmetrisches Dublett bezeichnet werden. Bei der Blendkomponente weist dieses bei -0.02 ppm eine wesentlich höhere Intensität auf als bei 0.02 ppm, was ebenfalls für die erfolgreiche Vermischung der Polymere spricht. Bei dem verwendeten PDMS handelt es sich um ein Dihydrid-terminiertes Siloxan mit ca. 10 Wiederholungseinheiten pro Polymerkette. Daraus ergibt sich, dass das Verhältnis von PDMS-*b*-PAN zu PDMS in dem gewonnen Blend ca. 1:3 beträgt, also knapp ein Drittel mit dem Blockcopolymer gefällt wurde.

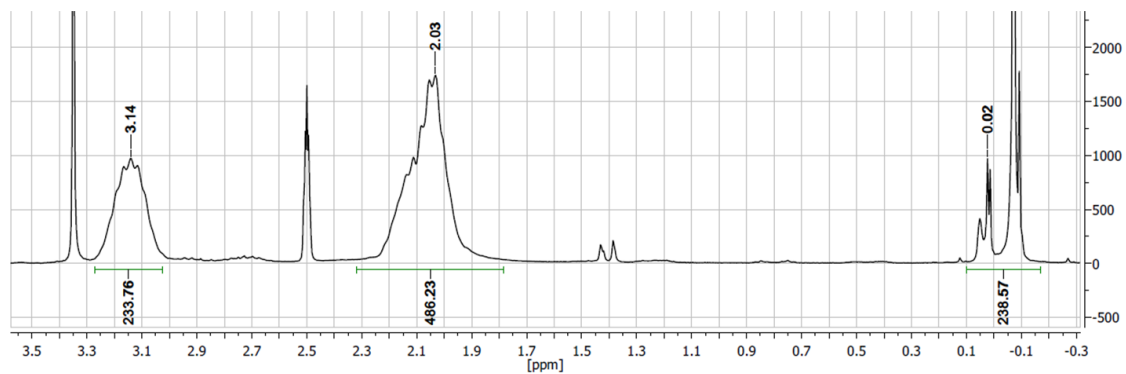
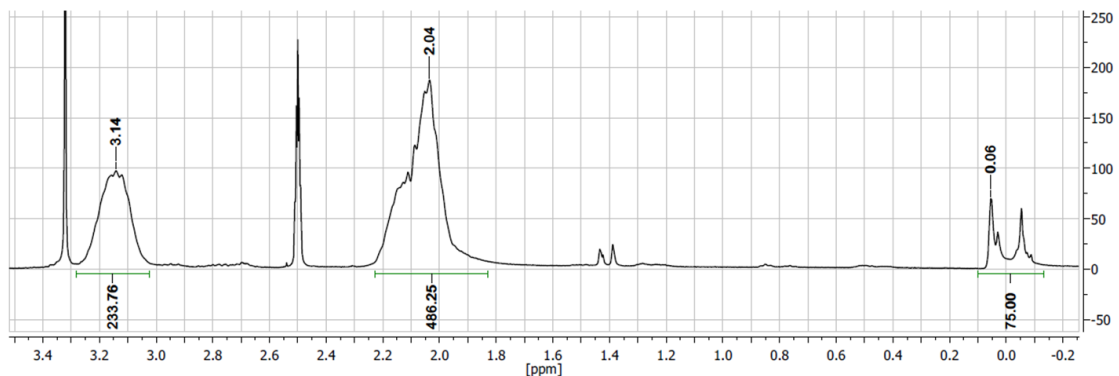
PDMS-*b*-PAN/PDMS-Blend**Polymer 1**

Abbildung 4.4.1 Vergleich der ^1H NMR-Spektren des Blockcopolymers (unten) und des Polymerblends mit PDMS (oben).

Blends mit PAN

Die Herstellung eines Polymerblends mit Polyacrylnitril erfolgte ebenfalls durch Cofällung mit DMF als Lösungsmittel, wobei das Massenverhältnis von PDMS-*b*-PAN (Polymer 1, **Tabelle 4.3**, S.55) zu PAN 1:1 betrug. Der Vergleich der ^1H NMR-Spektren in **Abbildung 4.4.2** zeigt zunächst, dass hier im Gegensatz zum Blend mit PDMS keine Veränderung des Methylgruppen-Signals des Siloxan-Blocks sondern eine leichte Verbreiterung der PAN-Signale bei 3.14 ppm und 2.04 ppm auftritt. Die Integrale haben sich von 234 bzw. 487 auf 344 bzw. 753 erhöht. Das verwendete PAN hat eine gewichtsmittlere Molmasse von 150 000 g/mol, womit das Verhältnis von Blockcopolymer zu PAN 22:1 betragen würde. Da bei der Cofällung davon ausgegangen werden kann, dass kein homogener Feststoff erhalten wurde und somit die NMR-Probe nicht repräsentativ für die gesamte Polymermischung ist, entspricht dieses Verhältnis wahrscheinlich nicht dem der gesamten Mischung. Es zeigt lediglich, dass ein Blend mit erhöhtem PAN- Gehalt hergestellt werden konnte, das makroskopisch homogen erscheint. Da es sich bei PDMS-*b*-PAN und PAN um ein fest/fest System handelt, wurde zusätzlich noch ein Blend unter Abdampfen des Lösungsmittels

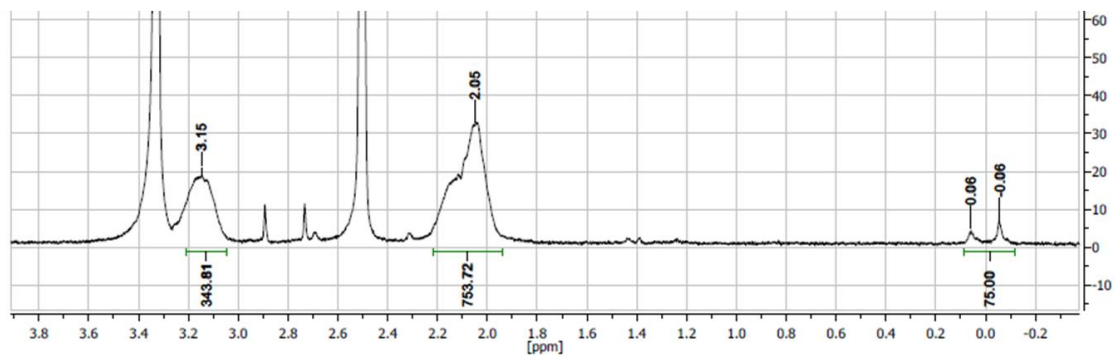
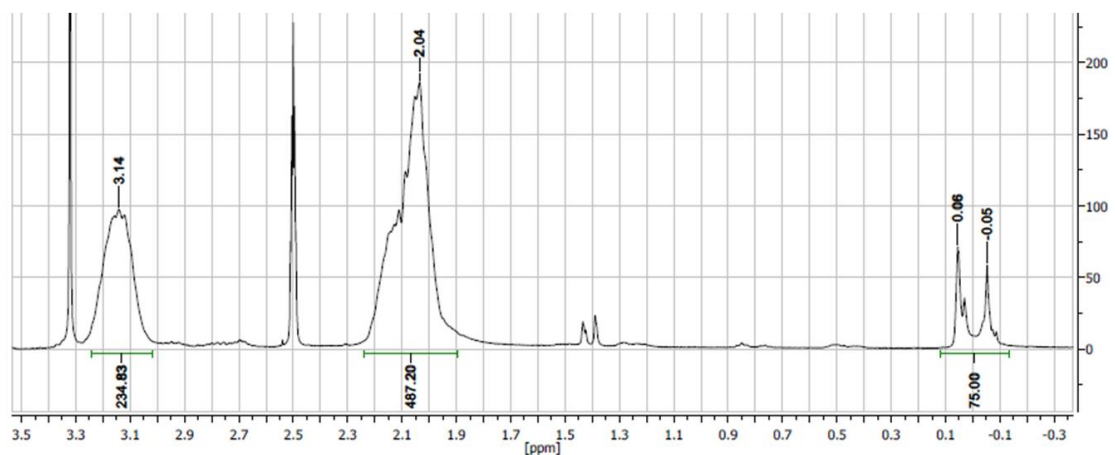
PDMS-*b*-PAN/PAN-Blend**Polymer 1**

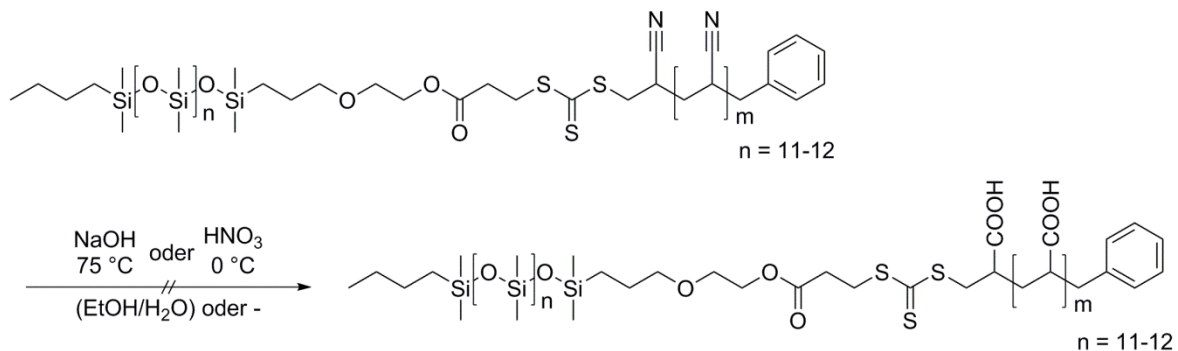
Abbildung 4.4.2 Vergleich der ^1H NMR-Spektren des Blockcopolymers (unten) und des Polymerblends mit PAN (oben).

hergestellt. Hierfür wurde aus beiden Komponenten im Gewichtsverhältnis von 1:1 eine 10 Gew.-%-ige Lösung in DMF hergestellt und in eine Teflonabdampfschale gegeben. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde ein transparenter, orangefarbener Film erhalten. Die Entstehung eines optisch homogenen Films spricht ebenfalls dafür, dass die anhand des NMR-Spektrums ermittelte Zusammensetzung des Polymerblends im vorherigen Versuch nicht repräsentativ ist.

Generell haben diese ersten Experimente gezeigt, dass sich PDMS-*b*-PAN Blockcopolymeren als Blendkomponente sowohl für PDMS als auch PAN eignen. In diesem Zusammenhang könnten diese Anwendung in der Kohlenstofffaserherstellung finden: Sie könnten zum Beispiel für eine bessere Verteilung der Schichte in der PAN-Struktur sorgen, was wiederum zu einer Verbesserung der Eigenschaften führen kann. Dass die PDMS-Komponente den Blockcopolymer-Verbund während der thermischen Behandlung wieder verlässt, wurde im vorherigen Kapitel gezeigt.

4.5. Hydrolyse von PDMS-*b*-PAN

Durch saure oder alkalische Hydrolyse lässt sich Acrylnitril in Acrylsäure umwandeln. Nach dem gleichen Prinzip sollte das PAN-Segment unter Beibehaltung der Blockcopolymerstruktur in Polyacrylsäure umgewandelt werden (siehe **Schema 4.5.1**). Dies würde eine einfache Weise darstellen, die wasserlöslichen Acrylat-Gruppen mit dem hydrophoben PDMS zu kombinieren, was in den letzten Jahren Thema vieler Untersuchungen war.^[95-97]



Schema 4.5.1 Saure bzw. alkalische Hydrolyse von PDMS-*b*-PAN.

Da für die Hydrolyse stark basische bzw. saure Bedingungen nötig waren, wurde zunächst die Stabilität des PDMS-RAFT unter diesen Bedingungen getestet, in dem es 24 h unter diesen gerührt wurde. Die anschließende Analyse mittels NMR-Spektroskopie zeigte keine Veränderungen in den Signalen und den Integralverhältnissen.

Die alkalische Hydrolyse wurde in einem Ethanol/Wasser-Gemisch bei 75 °C mit Natriumhydroxid durchgeführt. Die saure Hydrolyse erfolgte direkt in konzentrierter HNO₃ bei 0 °C. Das Polymer wurde in einem 1:1 Gemisch von Ethanol und Methanol gefällt, mit Methanol neutral gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet.

Der Fortschritt der Hydrolyse lässt sich unter beiden Bedingungen am Farbumschlag der Lösung nachverfolgen. Im ersten Schritt der Hydrolyse werden die Nitril-Gruppen in Acrylamid umgewandelt, was mit der Farbänderung der Reaktionslösung von gelb nach dunkelrot einhergeht. Anschließend sollte die Reaktion der Acrylamid-Gruppen zu Acrylsäure erfolgen, während der sich die Reaktionslösung wieder gelblich färbt.

Das ¹H NMR-Spektrum der alkalischen Hydrolyse in D₂O ist in **Abbildung 4.5.1** zu sehen. Es sind zwei breite Signale bei 1.9-2.2 ppm und 1.2-1.8 ppm zu sehen. Diese Signale lassen sich Polyacrylamid, aber nicht Polyacrylsäure zu ordnen. Für letzteres fehlt vor allem das Signal der CH-Gruppe des Polymerrückgrats bei 2.55 ppm. Dieses ist nur schwach sichtbar,

was zumindest für eine teilweise Umsetzung spricht. Auch eine Reaktionszeit von mehreren Tagen erbrachte kein weiteres Fortschreiten der Hydrolyse. Der 1 ½-fache Überschuss an eingesetzter NaOH bzw. HNO₃-Menge wurde anhand der Wiederholungseinheiten des Polymers basierend auf den Ergebnissen GPC- und NMR-Analyse bestimmt und hätte daher für eine vollständige Umwandlung ausreichen sollen.

Wie bereits von der Gruppe um Manjeet und Platé festgestellt wurde, findet oftmals aufgrund der beteiligten ionischen Spezies im Reaktionsmechanismus keine vollständige Hydrolyse statt. Nach der Bildung der ersten Acrylat-Gruppen wird der weitere Angriff durch die Hydroxyl-Gruppen erschwert. Beide sind negativ geladen, wodurch es zu einer abstoßenden Wechselwirkung zwischen diesen kommt.^[141-142] Dies führt einerseits zu einer Verlangsamung der Reaktion; andererseits aber auch zur unvollständigen Umsetzung.

Da sowohl ein Überschuss an Lauge bzw. Säure als auch die Verlängerung der Reaktionszeit zu keiner Erhöhung des Umsatzes führten, wurde die Hydrolyse des Blockcopolymers nicht weiter verfolgt.

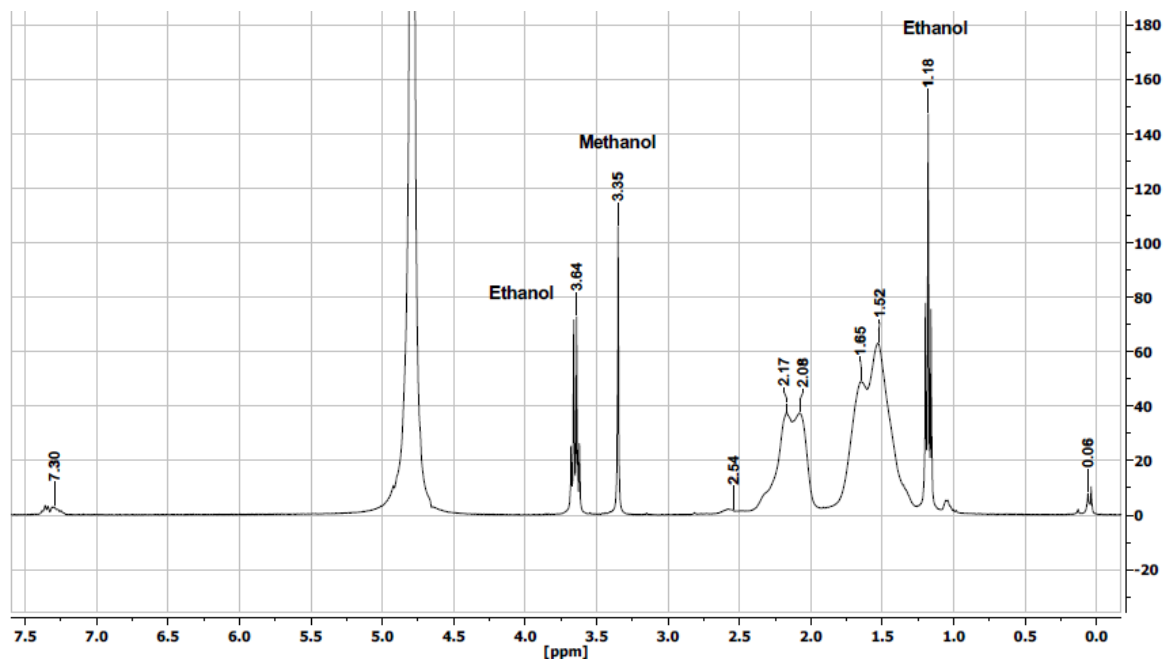


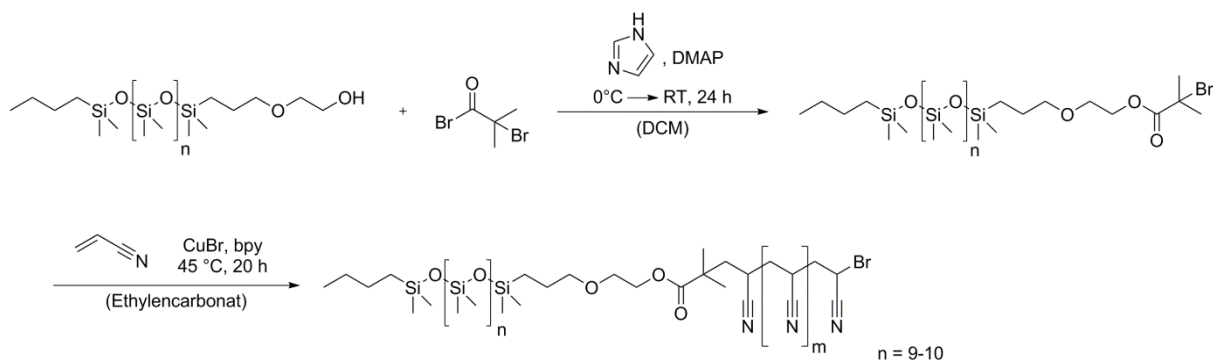
Abbildung 4.5.1 ¹H NMR-Spektrum des Produkts der sauren Hydrolyse.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Kohlenstofffasern gewinnen in Hinblick auf Ressourcenschonung durch Energieeinsparung aufgrund ihrer mechanischen Eigenschaften bei gleichzeitiger Leichtigkeit immer mehr an Bedeutung. Damit verbunden ist die Optimierung deren Herstellung aus Polyacrylnitril (PAN), um durch eine Energie- und somit Kostensenkung eine höhere Wirtschaftlichkeit zu erreichen. Während der Produktion spielen so genannte Schichten für die Verarbeitbarkeit der Fasern eine wichtige Rolle. Diese sind einerseits für die intermolekulare Wechselwirkung der einzelnen Fasern innerhalb eines Faserbündels verantwortlich, so dass sich die graphitartige Struktur ausbilden kann. Andererseits verhindern sie das Zusammenbacken der Fasern während der Temperaturbehandlung und gewährleisten somit deren Formerhalt. Eine kommerziell häufig verwendete Verbindungsklasse sind Polysiloxane. In Hinblick auf den Einsatz als Blendkomponente zur erleichterten Einbindung der Schichte wurde daher im Rahmen dieser Arbeit ein Blockcopolymer aus Polydimethylsiloxan (PDMS) und PAN hergestellt und auf dessen Eigenschaften hin untersucht.

Als Ansatz für die Polydimethylsiloxan-block-Polyacrylnitril (PDMS-b-PAN) Copolymerherstellung wurde die kontrolliert radikalische Polymerisation (*engl. controlled radical polymerization*, CRP) gewählt, da diese sich in den letzten Jahren als vielfältig einsetzbare Methode für die Herstellung von Blockcopolymeren etabliert hat.^[22, 36, 143] Hierfür wurde ein kommerziell erhältliches PDMS mit einem Kettenübertragungsreagenz funktionalisiert und anschließend Acrylnitril an dieses polymerisiert.

Im ersten Teil der Arbeit wurde die radikalische Polymerisation unter Atomtransfer (*engl. Atom Transfer Radical Polymerization*, ATRP) unter Verwendung eines Kupferkatalysator mit Bipyridin-Liganden verwendet. Hierfür wurde zunächst monocarbinol-terminiertes PDMS (PDMS-OH) mit einem für die Acrylnitril Polymerisation gängigen ATRP-Initiator funktionalisiert und anschließend für die Synthese des Blockcopolymers verwendet (**Schema 5.1**). Die Veresterung zur Generierung des Makro-Initiators im ersten Schritt führte zu einem reinen Produkt in nahezu quantitativer Ausbeute. Die anschließende Polymerisation mit dem Makro-Initiator sowie Kupfer(I)-bromid und Bipyridin als Katalysatorsystem erzielte einen hohen Acrylnitrilumsatz (80%).



Schema 5.1 Syntheschema der ATRP.

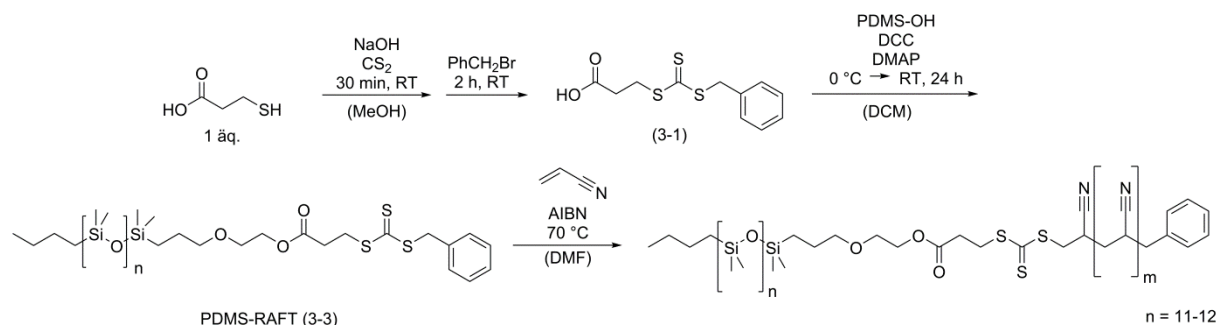
Die Aufreinigung des Polymers stellte allerdings ein Problem dar. Die Entfernung des Katalysators erfolgt in der Regel durch Filtration über Aluminiumoxid. Jedoch wird hierbei im Fall von PAN aufgrund der komplexierenden Wirkung der Nitrilgruppen gegenüber Kupfer nur ein Teil dessen entfernt. Es wurden verschiedene Methoden, wie die Ausbildung löslicher Kupferkomplexe mit EDTA oder Acetylaceton, untersucht. Keine Strategie lieferte allerdings ein zufriedenstellendes Ergebnis.

Hier könnten noch alternative Ansätze zur Kupferentfernung untersucht werden, vor allem die Bildung unlöslicher Cu-Salze, wie CuS_2 . Eine weitere Möglichkeit, das Polymer ohne Kupferreste zu erhalten, könnte die sogenannte ARGET (*engl. Activators Regenerated by Electron Transfer*) ATRP darstellen. Diese Methode wurde entwickelt um die Menge an benötigtem Katalysator zu reduzieren, indem dieser durch die Zugabe eines Reduktionsmittels regeneriert wird. Hier kommen zum Teil Eisen- anstelle von Kupferkatalysatoren zum Einsatz, die später eventuell einfacher aus PAN-basierten Polymeren entfernt werden können.

Mittels ATRP ist die Polymerisation von Acrylnitril in hohen Umsätzen möglich. Das benötigte Katalysatorsystem ist kommerziell erhältlich und der Makro-Initiator leicht in hohen Ausbeuten zugänglich. Der Nachteil der Methode liegt in der Aufreinigung des Polymers, da die Entfernung des Katalysatorsystems nicht vollständig möglich ist. Für Anwendungen, bei denen Kupferrückstände im Polymer nicht nachteilig oder physiologisch bedenklich sind, ist diese Methode geeignet.

Um das Problem der Katalysator-Entfernung zu umgehen, wurde im zweiten Teil der Arbeit die Nitroxid-vermittelte Polymerisation (*engl. Nitroxide Mediated Polymerization, NMP*) auf deren Eignung zur Synthese des PDMS-*b*-PAN Blockcopolymeren hin untersucht. Die

(DBTC) aufweist und in einer einstufigen Reaktion (**Schema 5.3**) in 90% Ausbeute zu synthetisieren ist. Die anschließende Kupplung an PDMS-OH zum PDMS-RAFT erfolgte mittels einer *Steglich* Veresterung (**Schema 5.3**) in 70% Ausbeute.



Schema 5.3 Synthese des RAFT-Reagenzes und PDMS-RAFT; Polymerisation von Acrylnitril mittels RAFT.

Nach der Optimierung der Polymerisationsbedingungen wurden Blockcopolymerer mit unterschiedlichem Gehalt an PAN hergestellt (**Schema 5.3**). Um sicher zu stellen, dass das Blockpolymer und keine Mischung mit den Homopolymeren PAN und bzw. oder PDMS entstanden ist, wurde zunächst eine Soxhlet-Extraktion mit Ether durchgeführt, durch die ungebundenes PDMS-RAFT entfernt wurde. Anschließend erfolgte die Fraktionierung der Polymere. Die Analyse mittels NMR- und IR-Spektroskopie zeigte, dass in allen Fraktionen sowohl der PAN als auch der PDMS-Block vorhanden waren, wodurch zunächst von der erfolgreichen Synthese der Blockcopolymerer ausgegangen werden kann. Untersuchungen mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) und dem Rasterelektronenmikroskop (REM) ergaben eine homogene Verteilung beider Blöcke im Polymer.

Die Gelpermeationschromatographie ergab Molmassen M_n zwischen 11 000 und 23 000 g/mol mit Polydispersitäten (PDI) zwischen 1.7 und 1.9. Letztere sprechen für eine mäßige Kontrolle über die Polymerisation, da mittels CRP normalerweise PDIs zwischen 1 und 1.5 erwartet werden. Da eine enge Molmassenverteilung jedoch nicht im Fokus der Arbeit lag, wurden hier keine Versuche zu einer Optimierung des PDI durchgeführt.

Aus den Blockcopolymeren wurden zur weiteren Analyse bezüglich der Phasenseparation und des Zersetzungsverhaltens unter den Bedingungen der Kohlenstofffaserherstellung dünne Filme hergestellt. Diese wiesen unterschiedliche Schichten auf, die sich mit dem bloßen Auge farblich unterscheiden. Aufnahmen mit dem REM zeigten, dass auch die Feinstrukturen voneinander abweichen. Die EDX-Analyse ergab, dass es sich bei den beiden Schichten um eine PAN- und eine PDMS-angereicherte Phase handelt. Allerdings sprechen die Schichtdicken gegen eine Phasenseparation im eigentlichen Sinne, da diese um ein vielfaches zu dick sind, um nur aus dem Blockcopolymer zu resultieren. Wahrscheinlicher ist, dass es

während der Soxhlet-Extraktion bzw. der Filmpräparation zu einer Spaltung des Blockcopolymers kam. Demnach lagen während der Ausbildung der Schichten ebenfalls die Homopolymere PAN und PDMS vor, die sich aufgrund ihrer Inkompatibilität an den unterschiedlichen Seiten angelagert haben. Noch enthaltenes Blockcopolymer hätte sich dann als Blendkomponente zwischen beiden Schichten angesammelt. Unter dieser Annahme lassen sich die vorgefundenen Schichtdicken gut erklären.

Die Zersetzung der Polymerfilme erfolgte in zwei Stufen: Zunächst wurden die Proben unter Luftatmosphäre bei 250 °C temperiert. Die zweite Stufe der Temperaturbehandlung wurde unter Argonatmosphäre bei Temperaturen von 660 und 1000 °C durchgeführt. Die strukturellen Veränderungen während der thermischen Behandlung wurden mittels IR-Spektroskopie und EDX nachverfolgt: Unter Luft erfolgte unter Einbau von Sauerstoff die Ausbildung der aromatischen Struktur aus dem PAN-Block sowie vermutlich einer teilweisen Zersetzung des Siloxan-Blocks. Während der zweiten Stufe unter Argonatmosphäre kam es zur Entfernung der Heteroatome aufgrund der weiteren Ausbildung der graphitartigen Struktur der Kohlenstofffasern. Zudem konnte die Ablagerung von SiO₂, bedingt durch die vollständige Zersetzung des PDMS und der geschlossenen Versuchsanordnung, auf der Oberfläche der Filme beobachtet werden.

Die Untersuchungen zeigten, dass das Zersetzungsverhalten der Blockcopolymere analog zu dem der Polyacrylnitrilfasern ist, die für die Produktion von Kohlenstofffasern verwendet werden. Die an PAN gekoppelte Schichtenkomponente PDMS hat keinen negativen Einfluss auf die Ausbildung der graphitartigen Struktur. Sie zersetzt sich überwiegend zu SiO₂. Anhand dieser Ergebnisse stellt ein PDMS-*b*-PAN Blockcopolymer eine interessante Blendkomponente für PAN-Fasern in der Kohlenstofffaser-Produktion dar.

Bezüglich der Phasenseparation wären zusätzliche Untersuchungen interessant: zum Beispiel mittels Transmissionselektronenmikroskopie für weitere Informationen über die Morphologie der Schichten. Weiterhin könnte versucht werden die Schichten zu trennen, da eine unabhängige Analyse im Film schwierig ist. Mit den meisten Analyseverfahren wie IR, NMR, Massenspektrometrie oder optische Emissionsspektrometrie kann nur die Probe als Ganzes untersucht werden. Eine separate Untersuchung der Schichten wäre bedeutend, um eindeutig eine Entstehung der Homopolymere bzw. des Blockcopolymers zu beweisen oder zu widerlegen.

Die Ergebnisse der ersten Experimente zur Verwendung der Blockcopolymere als Blendmaterial für PDMS als auch PAN sind vielversprechend. Es war sowohl die Herstellung

von Blends mit PDMS als auch PAN möglich. Hier müssten noch weitere Untersuchungen erfolgen, um Blends mit definierter Zusammensetzung herstellen zu können. Des Weiteren bleibt der Einfluss dieser Blends auf die Kohlenstofffaserherstellung zu untersuchen. Von Interesse könnten in diesem Zusammenhang auch Blockcopolymere mit unterschiedlicher Topologie sein, die über eine Modifikation des RAFT-Reagenzes einfach zugänglich sind.

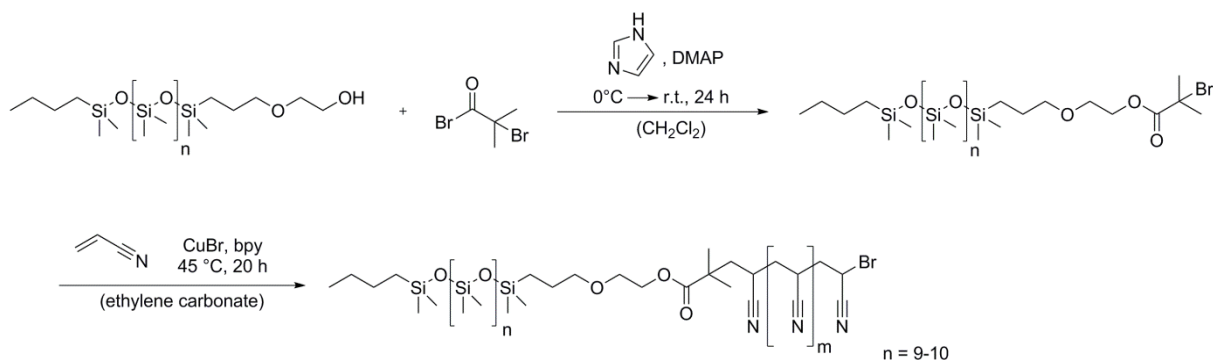
6. Outlook and Summary

Over the last years the demand for energy saving and resource conservation resulted in the request for new materials. In this context carbon fibers composites became more and more important due to their superior mechanical properties with simultaneous light weight. Therefore, the further optimization of the carbon fiber production regarding cost reduction and a decrease in energy consumption is necessary to increase their economic viability.

During the manufacture of carbon fibers the application of a so called sizing agent is important. On the one hand it improves the handling of the fibers during the heat treatment. On the other hand the sizing agent prevents the agglomeration of the fibers which would otherwise lead to the formation of charcoal. Polysiloxanes are one of the commercially most used compounds in this context. With the objective of a better embedding of the sizing agent into the fiber using a blend component a block copolymer of polyacrylonitrile (PAN) and polydimethylsiloxane (PDMS) was synthesized and characterized during this doctoral thesis.

The controlled radical polymerization (CRP) has been established as a versatile tool to synthesize amongst others PDMS containing block copolymers. A commercially available PDMS was functionalized with a chain transfer agent therefor. Afterwards with this macro chain transfer agent the polymerization of acrylonitrile was performed forming the block copolymer.

In the first part of this thesis the atom transfer radical polymerization (ATRP) of acrylonitrile using a copper catalyst with bipyridine ligands was investigated. For this purpose a monocarbinol terminated PDMS was functionalized with an initiator, which is suitable for the ATRP of acrylonitrile, and then the ATRP was performed (see **Scheme 1**). The macro initiator was obtained in good purity and high yield. The polymerization of acrylonitrile proceeded with a high conversion as well. However, the complete purification of the polymer was not possible. The literature known and widely used procedure to remove the catalyst is the filtration over aluminum oxide. But this resulted only in a partial removal of the copper due to the copper complexing properties of the nitrile groups of the polymer. Several other methods were investigated like the formation of soluble copper complexes with for example EDTA or acetylacetone. However, no strategy led to a satisfying result.



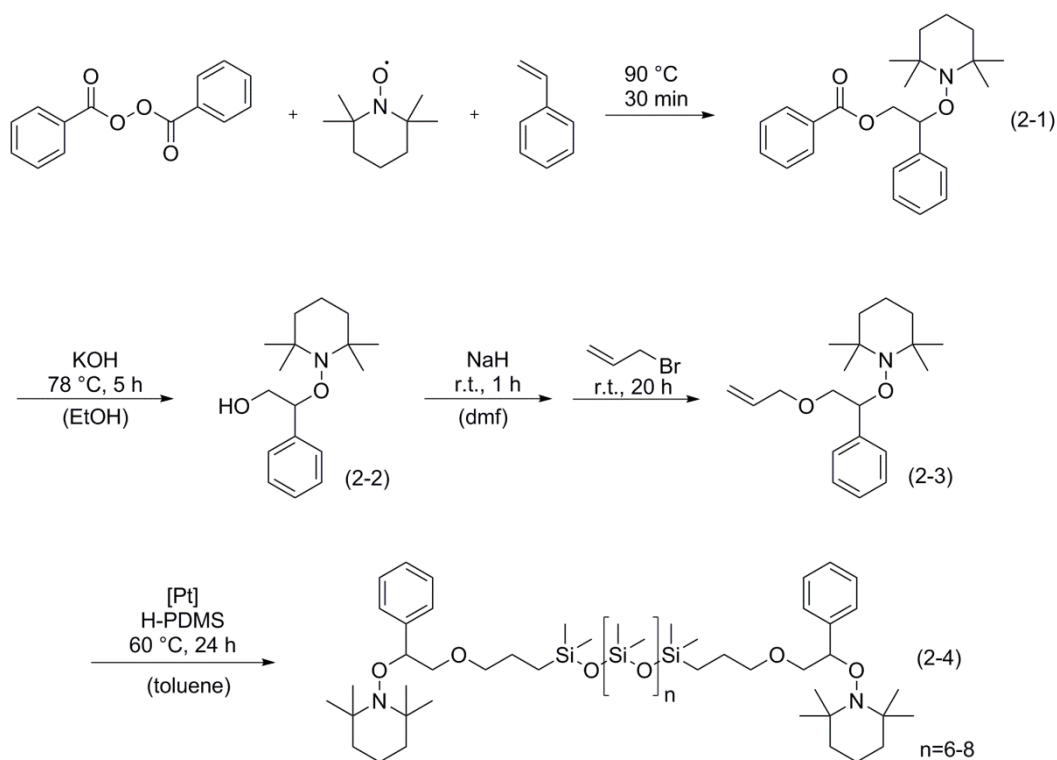
Scheme 1 Synthetically approach for the ATRP.

In this context other approaches like the formation of insoluble salts, such as CuS_2 , could be examined. A further alternative could be the ARGET (*Activators Regenerated by Electron Transfer*) ATRP where the amount of catalyst is reduced due to the addition of a reduction agent which is able to regenerate the catalyst. Additionally, iron catalysts can be used which are probably easier to remove out of the polymer.

Using ATRP the polymerization of acrylonitrile with high conversion is possible. The catalyst system is commercially available and the macro-initiator is easily accessible. The disadvantage of this method is the purification of the polymer. As discussed earlier, the catalyst residues cannot be completely removed. The method is only suitable, if the removal is not necessary for the application of the polymer.

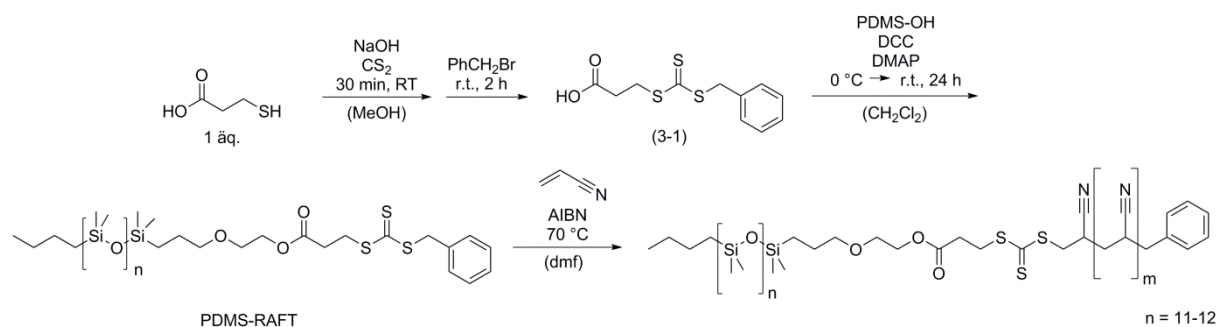
The second part of this work focused on the nitroxide mediated polymerization (NMP). The synthesis of the literature known chain transfer agent was conducted in four steps (see **Scheme 2**). The intermediates were obtained in high purities and yields similar to the ones described in the literature. The coupling of compound (**2-3**) to dihydride terminated PDMS (H-PDMS) was carried out by a *Karstedt* catalyzed hydrosilylation. The optimization of the synthesis of compound (**2-4**) and the polymerization of acrylonitrile with (**2-4**) as chain transfer agent and initiator was not performed. During the same time the more promising method of the reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization (RAFT) was tested, too.

The disadvantage of the NMP system used here and of NMP in general is the high experimental demand accompanied by low yields. Referring to the initially used amount of benzoyl peroxide used during the first step the yield of the chain transfer agent (**2-3**) is 10%.



Scheme 2 Synthesis of the chain transfer agent for the NMP.

As second alternative to the ATRP the polymerization using RAFT technique was investigated. As chain transfer agent the literature known RAFT agent 3-(benzylsulfanyl thiocarbonylsulfanyl) propionic acid (compound **3-1**) which can be synthesized in a one step reaction (see **Scheme 3**) in high yields was used. It was chosen due to its structural similarity to dibenzyl trithiocarbonate (DBTC) which is suitable for the RAFT of acrylonitrile. The coupling of the RAFT agent to PDMS-OH was done by a *Steglich* esterification in 70% yield.



Scheme 3 Syntheses of the RAFT agent (3-1) and PDMS-RAFT; polymerization of acrylonitrile using RAFT.

After the optimization of the polymerization conditions block copolymers with varying amount of acrylonitrile were synthesized. To ascertain that only the desired block copolymer

and not a mixture with the homopolymers was obtained first a Soxhlet extraction with diethyl ether was performed to remove PDMS-RAFT not directly bonded to PAN. Afterwards the polymers were fractionated. The analyses of each fraction with IR and NMR spectroscopy showed that each one contained the PDMS block as well as the PAN block and no homo polyacrylonitrile was found. Investigations using energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and scanning electron microscopy (SEM) revealed a homogenous distribution of both polymer segments.

Gel permeation chromatography of the polymers gave values between 11 000 and 23 000 g/mol for the number average molecular masses M_n and polydispersity indices (PDI) of 1.7 to 1.9. The PDIs indicate a moderate control over the polymerization as CRP normally lead to values between 1 and 1.5. As a narrow molecular weight distribution was not the aim of this thesis further optimizations were not undertaken.

To investigate the phase separation behavior and the thermal decomposition of the polymers thin films were prepared. These show two layers which differ in color and transparency. SEM pictures revealed a difference in the microstructure as well. Measurements using EDS led to the assumption that the films consist of a PAN and a PDMS enriched layer. But the layers are too thick as they could arise only from the separation of the two block segments. More likely is the presence of homopolymer which originates from the cleavage of the block copolymer during either the Soxhlet extraction or the film formation. Thus, the homopolymers PAN and PDMS would have existed during the formation of the film formation, too, forming two layers due to their incompatibility. The still remaining block copolymer would act as blending compound between the two layers. With this assumption the found layer thicknesses can be explained.

The thermal composition was carried out in two steps analog to the carbon fiber production: First the heat treatment over 2 h at 250 °C under air. The second step was performed under argon atmosphere for 1 h at 660 °C and afterwards for 10 min at 1000 °C. The structural changes during this process were monitored by IR spectroscopy and EDS measurements. During the first step under air the incorporation of oxygen and cyclisation as well as aromatization reaction took place. Under argon atmosphere the aromatization to build up the graphite like structure proceeded. Furthermore the heteroatoms oxygen and nitrogen were removed due to the formation of low-molecular gaseous compounds. The PDMS block decomposed into silica and disposed on the film surface because of the closed set-up used for the thermal decomposition.

These results show that the thermal decomposition of the block copolymers proceeds analog to the one of the polyacrylonitrile fibers used during carbon fiber production. The PDMS block does not negatively influence the formation of the graphite like structure. According to these findings PDMS-b-PAN block copolymers are interesting blend materials for PAN fibers.

With regard to the phase separation additional investigations should be done. For example using transmission electron microscopy additional information about the morphology of the phases could be revealed. The independent examination of the layers in the film with the commonly used analysis methods is not possible. Therefore, the separation of the layers is desirable. The separate investigation of the phases would further confirm or refute the existence of the homopolymers respectively the block copolymer.

The first experiments to use the block copolymers as blend compound for PDMS or PAN gave promising results. The formation with PAN as well as PDMS is possible. In this context further investigations should be done to evaluate the condition to obtain blends with a defined composition. Furthermore, the influence of the blends on the carbon fiber production needs to be examined. In this regard block copolymers with different topologies could be interesting which are easily accessible by a modification of the RAFT agent.

7. Experimenteller Teil

7.1. Allgemeine Arbeitstechniken und Chemikalien

Die verwendeten Chemikalien wurden von den Firmen *Merck*, *Fisher Scientific*, *Aldrich* und *ABCR* bezogen. Soweit nicht anderweitig beschrieben wurden diese ohne weitere Aufreinigung verwendet.

Reaktionen mit oxidations- bzw. hydrolyseempfindlichen Substanzen wurden unter Verwendung von Schlenktechnik durchgeführt. Hierfür wurden die verwendeten Glasgeräte mehrmals unter Vakuum ausgeheizt und anschließend mit Argon (Reinheit 4.8) gespült.

Toluol, Tetrahydrofuran und Dichlormethan wurden als absolute Lösemittel unmittelbar vor Gebrauch von einem *solvent purification system* der Firma *MBraun* (SPS-800) bezogen. Triethylamin wurde über CaH_2 getrocknet und anschließend destilliert. *N,N*-Dimethylformamid wurde vor Gebrauch über Na_2SO_4 getrocknet und anschließend unter reduziertem Druck destilliert. Styrol wurde vor der Verwendung über CaH_2 getrocknet und anschließend unter reduziertem Druck destilliert. Acrylnitril wurde über MgSO_4 getrocknet und dann ebenfalls unter reduziertem Druck destilliert.

Lösemittel und Reaktionslösungen wurden mit der *freeze-pump-thaw*-Technik entgast. Hierzu wurde die Flüssigkeit zunächst mit flüssigem Stickstoff unter Argon eingefroren. Anschließend wurde unter Beibehaltung des Stickstoffbads Hochvakuum angelegt. Dann wurde unter Verwendung eines Acetonbads unter statischem Vakuum aufgetaut. Dieser Zyklus wurde mindestens dreimal wiederholt.

7.2. Analytische Methoden

Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Die DSC-Analysen wurden an einem TA-Instruments DSC Q2000 durchgeführt. Die Proben wurden unter Luft in einen Aluminium-Tiegel abgewogen, der anschließend hermetisch verschlossen wurde. Es wurden jeweils 2 Zyklen in einem Temperaturbereich von 30 bis 200 °C mit einer Heizrate von 10 K/min gemessen. Es wurde je der 2. Zyklus mit dem Programm Universal Analysis 2000 der Firma *TA Instruments* ausgewertet.

Elementaranalysen (EA)

Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Labor des Lehrstuhls für Anorganische Chemie der Technischen Universität München durchgeführt. Die CHNS-Bestimmung erfolgte an einem EURO EA der Firma *HEKAtech*, die Halogenbestimmung mittels eines micro U-Perlenrohrs der Firma *Heraeus* und die Silicium- bzw. Metallbestimmung an einem AA280FS

Fast Sequential Atomic Absorption Spectrometer der Firma *VARIAN* bzw. einem UV-160 Photometer der Firma *Shimadzu*.

Energiedisperse Röntgenspektroskopie (EDX-Spektroskopie)

EDX-Analysen wurden an einem Rasterelektronenmikroskop HR-SEM JSM 7500F der Firma *JEOL* mit einer Beschleunigungsspannung von 5 oder 7 kV und einem Oxford M-Max Detektor aufgenommen.

Fourier-Transform Infrarotspektroskopie (FTIR-Spektroskopie)

Abgeschwächte Totalreflexion-Spektren (engl. attenuated total reflection, ATR) und diffuse Reflexions-Fouriertransformationsinfrarotspektren (engl. diffuse reflectance infrared fourier transform spectroscopy, DRIFT) wurden an einem *Bruker* Vertex 70 FTIR Spektrometer im Bereich von $3500\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ aufgenommen. Eine gesonderte Probenvorbereitung erfolgte nicht, die Proben wurden direkt aufgegeben und vermessen.

Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung (GC-MS)

GC-MS Messung wurden an einem *Varian* GC CP-3900 mit Toluol als Lösungsmittel durchgeführt, das mit einer VF-200ms Säule, einem CP-1177 Injektor und einer MS Saturn 2100 T Einheit ausgestattet ist. Als Trägergas diente Helium und die elektronische Ionisierung erfolgte mit 70 eV.

Gelpermeationschromatographie (GPC)

Molekulargewichte und Polydispersitäten wurden mittels Messungen erhalten. Für die Analyse des modifizierten PDMS wurde ein *Varian* PL-GPC-50 System, das mit zwei Plgel

5 μm mixed C-Säulen der Firma *Agilent* und einem PL-RI Detektor ausgestattet ist, verwendet. Die Messung wurde bei 35 °C in Tetrahydrofuran mit einer Flussrate von 1.0 mL/min gegen Polystyrolstandards durchgeführt. Die erhaltenen Blockcopolymeren PDMS-*b*-PAN wurden an einer GPC, die aus einem PSS SECurity Pumpensystem, drei PSS GRAM Säulen (100, 1000, 1000 Å) und einem Shodex RI 101 Detektor aufgebaut ist, analysiert. Die Messungen wurden mit einer Flussrate von 1.0 ml/min, einer Temperatur von 60 °C und DMF als Lösungsmittel gegen Polymeethylmethacrylatstandards durchgeführt.

Kernresonanzspektroskopien (Nuclear Magnetic Resonanz (NMR) Spectroscopy)

^1H und ^{13}C NMR-Spektren wurden an einem Bruker-AV-300 Spektrometer (^1H : 300.1 MHz, ^{13}C : 75.5 MHz) mit Chlorform (CDCl_3) oder Dimethylsulfoxid- d_6 (DMSO-d_6) als Lösungsmittel aufgenommen. Das Protonenrestsignal der verwendeten hochreinen, deuterierten Lösungsmittel (Deuterierungsgrad > 99.5%) wurde auch zur Kalibrierung der Spektren herangezogen (CDCl_3 : $\delta = 7.26$ ppm bzw. 77.2 ppm, DMSO-d_6 : $\delta = 2.5$ ppm bzw. 39.5 ppm). Für die Signalmultiplizitäten wurden folgende Abkürzungen verwendet: s (Singulett), d (Dublett), dd (Dublett von Dublett), t (Triplet) und m (Multiplet). Breite Signale werden mit br abgekürzt.

Kompaktrohrofen

Die thermische Behandlung der Polymere und der Polymerfilme wurden in einem Kompaktrohrofen R 50/250/12 mit einer P330 Kontrolleinheit der Firma *Nabertherm* durchgeführt.

Lichtmikroskopie

Digitale Fotos der Polymerfilme wurden an einem Leica MZ8 Stereomikroskop aufgenommen, das mit einer Zeiss KL1500 Kaltlichtquelle und einem Leica Planapo 1.0x Objektiv ausgestattet ist.

Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Präparierte Polymerfilme und thermisch behandelte Polymerfilme wurden an einem HR-SEM JSM 7500F der Firma *Jeol* untersucht.

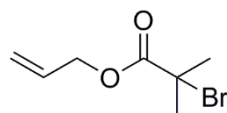
Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Thermogravimetrische Untersuchungen wurden an einer TGA Q 5000 der Firma TA Instruments (Waters) durchgeführt. Die Proben wurden in einen Aluminium-Tiegel eingewogen und unter Luftstrom mit einer Heizrate von 10 K/min auf 600 C aufgeheizt. Die Auswertung fand mit dem Programm Universal Analysis 2000 der Firma TA Instruments statt.

Thermogravimetrische Untersuchungen unter Schutzgas wurden an einer NETZSCH TG 209 F1 Libra, die sich in einer MBraun UNILab Glovebox befindet, durchgeführt. Die Proben wurden in der Glovebox unter Argonatmosphäre eingewogen und mit einer Heizrate von 10 K/min unter Argonstrom auf 600 °C aufgeheizt. Die Auswertung wurde mit dem Programm NETZSCH Proteus Thermal Analysis durchgeführt.

7.3. Atom Transfer Radical Polymerization

7.3.1. SYNTHESE VON ALLYL- α -BROMISOBUTYRAT (1-1)



(1-1)

$C_7H_{11}BrO_2$

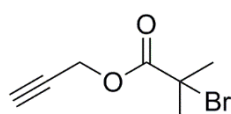
207,07 g/mol

In einen 100 mL 2-Halsschlenkkolben werden unter Schlenkbedingungen 1 Äq. Allylalkohol (50.8 mmol, 2.3 g) und 1 Äq. Triethylamin (50.8 mmol, 8.1 mL) in 100 mL THF gelöst.^[106] Die Reaktionslösung wird mit einem Eisbad auf 0 °C gekühlt und anschließend 1.4 Äq. α -Bromoisobutyrylbromid (72.8 mmol, 16.7 g), in 30 mL THF gelöst, zugetropft. Die Reaktionslösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird die Reaktionslösung zunächst in 100 mL Diethylether aufgenommen. Anschließend wird die organische Phase mit 1×100 mL dest. Wasser und dann mit 3×50 mL gesättigter $NaHCO_3$ -Lösung gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet, filtriert und das Extraktionsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Danach wird das Produkt destillativ aufgereinigt und als klare, farblose Flüssigkeit erhalten (9.1 g, 80%).

^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 1.95$ (s, 6H, CH_3), 4.68 (d, 2H, $^3\text{J} = 5.6$ Hz, OCH_2), 5.27 (dd, 1H, $^3\text{J} = 10.5$ Hz, $^2\text{J} = 1.2$ Hz, $\text{CH}=\text{CHH}$), 5.38 (dd, 1H, $^3\text{J} = 17.2$, $^2\text{J} = 1.2$ Hz, $\text{CH}=\text{CHH}$), 5.95 (ddt, $^3\text{J} = 17.2$, 10.5, $^2\text{J} = 5.6$, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$);

^{13}C NMR (CDCl_3): $\delta = 30.9$ (CH_3), 55.8 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$), 66.5 (CH_2O), 118.7 ($\text{CH}_2=\text{CH}$), 131.6 (CH), 171.5 ($\text{C}=\text{O}$).

7.3.2. SYNTHESE VON PROPARGYL-2-BROMISOBUTYRAT (1-2)



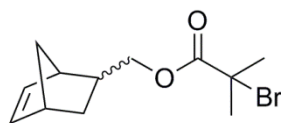
(1-2)
 $\text{C}_7\text{H}_9\text{BrO}_2$
 205,05 g/mol

In 100 mL trockenem Diethylether, der zuvor durch Durchleiten von Argon entgast wurde, werden unter Schlenkbedingungen in einem 250 mL Rundkolben 1 Äq. Propargylalkohol (72.9 mmol, 4.1 g) und 1.1 Äq. Triethylamin (77.8 mol, 12 mL) gelöst. Nachdem die Lösung mit einem Eisbad auf 0 °C gekühlt wurde, werden hierzu über einen Tropftrichter 1.1 Äq. α -Bromoisobutyrylbromid (77.8 mmol, 17.9 g), in 30 mL entgastem trockenem Diethylether gelöst, zugegeben.^[144] Das Reaktionsgemisch wird dann bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Zunächst wird mit 1×100 mL 1 M HCl, dann mit 1×100 mL 1 M NaOH und zum Schluss mit 1×100 mL gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird über MgSO_4 getrocknet und anschließend das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt (1-2) wird als gelbe, klare Flüssigkeit erhalten in 80% Ausbeute (11.9 g) erhalten.

^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 1.96$ (s, 6H, CH_3), 2.51 (t, 1H, $^4\text{J} = 2.4$ Hz, CH), 4.77 (d, 2H, $^4\text{J} = 2.4$ Hz, CH_2);

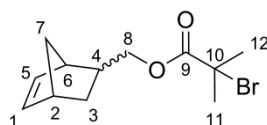
^{13}C NMR (CDCl_3): $\delta = 30.8$ (CH_3), 53.6 (CH_2), 55.0 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$), 75.6 (CH), 77.0 (CHCCH_2), 171.1 ($\text{C}=\text{O}$).

7.3.3. SYNTHESE VON 5-NORBORNYL-2-BROMISOBUTYRAT (1-4)



(1-4)
 $C_{12}H_{17}BrO_2$
 273,17 g/mol

Unter Schlenkbedingungen werden in einen 250 mL Zweihalssschlenkkolben 2 Äq. Bromisobuttersäure (16.1 mmol, 2.66 g), 2 Äq. DCC (16.1 mmol, 3.3 g) und 0.4 Äq. DMAP (3.23 mmol, 0.5 g) in 40 mL trockenem DCM vorgelegt und mit einem Eisbad auf 0 °C gekühlt. Nachdem 1 Äq. 5-Norbornen-2-methanol (9.41 mmol, 1.17 g), das in 40 mL trockenem DCM gelöst ist, zugetropft wurde, wird die Reaktionslösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.^[145] Anschließend wird das entstandene Salz abfiltriert und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wird dann säulenchromatographisch über Kieselgel mit einem Ethylacetat-Pentan-Gemisch im Verhältnis 35:65 gereinigt. Nach der Entfernung des Laufmittels unter vermindertem Druck erfolgt eine weitere Aufreinigung durch Filtration über Kieselgel mit Ethylacetat, das dann wieder unter vermindertem Druck entfernt wird. Das Produkt (1-4) wird als gelbliche, klare Flüssigkeit in 70% (1.7g) Ausbeute erhalten.

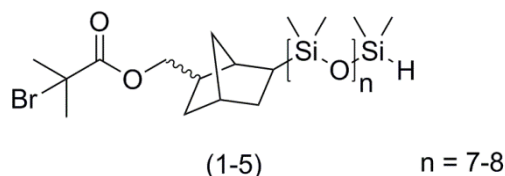


1H NMR ($CDCl_3$): δ = 0.51 (m, 1H, $H3_{(endo)}$), 1.20 (m, 0.67H, $H3_{(exo)}$), 1.28 (m, 1H, $H7_{(endo)}$), 1.36 (m, 1.2H, $H7_{(exo)}$), 1.44 (m, 1H, $H7_{(endo)}$), 1.74-1.83 (m, 1.1H, $H4_{(exo)}$, $H3_{(exo)}$), 1.86 (m, 1H, $H3_{(endo)}$), 1.94 (s, 8.3H, $H11$, $H12$), 2.46 (m, 1H, $H4_{(endo)}$), 2.75 (s, 0.55H, $H2_{(exo)}$), 2.80 (s, 1.46H, $H2_{(endo)}$, $H6_{(exo)}$), 2.92 (s, 1H, $H6_{(endo)}$), 3.76 (dd, 1H, $H8_{(endo)}$), 3.95 (dd, 1H, $H8_{(endo)}$), 4.11 (dd, 0.72H, $H8_{(exo)}$), 4.24 (dd, 0.71H, $H8_{(exo)}$), 5.96 (m, 1H, $H_{Olefin(endo)}$), 6.10 (m, 1H, $H_{Olefin(exo)}$), 6.15 (m, 1H, $H_{Olefin(endo)}$);

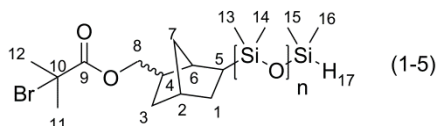
^{13}C NMR ($CDCl_3$): δ = 28.9 ($C3_{(endo)}$), 29.6 ($C3_{(exo)}$), 30.2 ($C11_{(exo)}$, $C12_{(exo)}$), 30.9 ($C11_{(endo)}$, $C12_{(endo)}$), 37.7 ($C4_{(endo)}$), 38.0 ($C4_{(exo)}$), 41.8 ($C2_{(exo)}$), 42.3 ($C2_{(endo)}$), 43.7 ($C6_{(exo)}$), 44.0

($C6_{(endo)}$), 45.2 ($C7_{(exo)}$), 49.5 ($C7_{(endo)}$), 56.1 ($C10_{(endo)}$), 56.2 ($C10_{(exo)}$), 69.5 ($C8_{(endo)}$), 70.2 ($C8_{(exo)}$), 132.3 ($C_{Olefin(endo)}$), 136.1 ($C_{Olefin(exo)}$), 137.1 ($C_{Olefin(endo)}$), 137.8 ($C_{Olefin(exo)}$), 171.7 ($C9_{(endo)}$), 171.8 ($C9_{(exo)}$).

7.3.4. HYDROSILYLIERUNG VON (1-4) AN DIHYDRID-TERMINIERTES PDMS



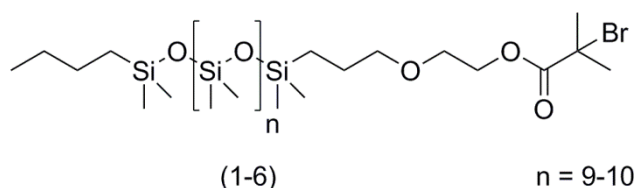
In einen 50 mL Schlenk Kolben werden unter Schlenkbedingungen 1 Äq. Dihydrid-terminiertes PDMS (0.926 mmol, 0.926 g), 4 Äq. 5-Norbornyl-2-Bromisobutyrat (3.7 mmol, 1 g) in 10 mL trockenem Toluol gelöst und 3 Mal mit der *freeze-pump-thaw* Technik entgast. Nach Zugabe von 12 μ L *Karstedt*-Katalysator-Lösung (10^{-6} mol, 2% Pt in Xylol) wird die Reaktionslösung für 24 h bei 70 °C gerührt. Anschließend wird mit 3 \times 40 mL gesättigter NaHCO_3 -Lösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet, filtriert und anschließend das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt 1-5 wird als farbloses Öl in 72% Ausbeute (0.85 g) erhalten.



$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.07 (m, 55.5H, $\text{CHSi}(\text{CH}_3)_2\text{O}$), 0.19 (d, 4.5H, $\text{HSi}(\text{CH}_3)_2\text{O}$), 0.51 (m, 1.18H, $H3_{(endo)}$), 0.85 (m, 1.91H, $H4$), 1.20 (m, 0.57H, $H3_{(exo)}$), 1.28 (m, 1.31H, $H7_{(endo)}$), 1.36 (m, 0.97H, $H7_{(exo)}$), 1.44 (m, 1.3H, $H7_{(endo)}$), 1.83 (m, 0.89H, $H4_{(exo)}$, $H3_{(exo)}$), 1.86 (m, 1.36H, $H3_{(endo)}$), 1.94 (s, 8.3H, $H11$, $H12$), 2.17 (m, 0.67H, $H1_{(exo)}$), 2.25 (m, 1.06H, $H1_{(endo)}$), 2.46 (m, 1.28H, $H4_{(endo)}$), 2.75 (s, 0.34H, $H2_{(exo)}$), 2.83 (s, 1.46H, $H2_{(endo)}$, $H6_{(exo)}$), 2.94 (s, 1H, $H6_{(endo)}$), 3.76 (dd, 1.36H, $H8_{(endo)}$), 3.95 (dd, 2.17H, $H8_{(endo)}$), 4.09 (dd, 0.68H, $H8_{(exo)}$), 4.24 (dd, 0.61H, $H8_{(exo)}$), 4.70 (m, 0.65H, $\text{HSi}(\text{CH}_3)_2$);

^{13}C NMR (CDCl_3): $\delta = 0.1\text{-}1.0(\text{Si}(\text{CH}_3)_2)$, 28.8 ($\text{C}3_{(\text{endo})}$), 29.4 ($\text{C}3_{(\text{exo})}$), 30.1 ($\text{C}11_{(\text{endo})}$, $\text{C}12_{(\text{endo})}$), 32.6 ($\text{C}5_{(\text{endo})}$), 37.6 ($\text{C}4_{(\text{endo})}$), 40.4 ($\text{C}1_{(\text{endo})}$), 41.6 ($\text{C}2_{(\text{exo})}$), 42.2 ($\text{C}2_{(\text{endo})}$), 43.6 ($\text{C}6_{(\text{exo})}$), 43.9 ($\text{C}6_{(\text{endo})}$), 49.4 ($\text{C}7_{(\text{endo})}$), 56.1 ($\text{C}10_{(\text{endo})}$), 69.3 ($\text{C}8_{(\text{endo})}$), 171.6 ($\text{C}9_{(\text{endo})}$).

7.3.5. VERESTERUNG VON MONOCARBINOL-TERMINIERTEN PDMS MIT VERBINDUNG (1-1)



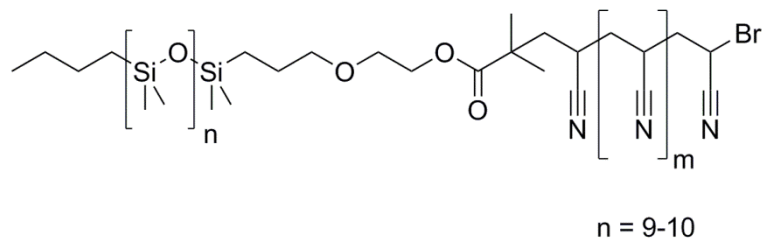
Unter Schlenkbedingungen werden in einem 250 mL Schlenkkolben 1 Äq. Monocarbinol-terminiertes PDMS (10 mmol, 10 g), 1.25 Äq. Imidazol (12.5 mmol, 0.851 g) und 0.05 Äq. DMAP (0.5 mmol, 61.0 mg) in 60 mL trockenem DCM vorgelegt. Dann wird mittels eines Eisbads auf 0 °C gekühlt und 1.15 Äq. α -Bromoisobutyrylbromid (11.5 mmol, 2.65 g) in 20 mL trockenem DCM über einen Tropftrichter zugegeben. Die Reaktionslösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das entstandene Salz abfiltriert und mit 3x 50 mL gesättigter NaHCO_3 -Lösung gewaschen. Nach dem Trocknen über MgSO_4 wird das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Die weitere Aufreinigung erfolgt durch Filtration über Kieselgel mit Ethylacetat. Nach Entfernen des Lösemittels unter vermindertem Druck wird der ATRP-Makroinitiator als klare, farblose Flüssigkeit in 95% (10.4 g) Ausbeute erhalten.

^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 0.07$ (m, 85H, SiCH_3), 0.54 (m, 4H, SiCH_2), 0.88 (t, 3H, $^3\text{J} = 6.8$ Hz, CH_3), 1.3 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.59 (m, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 1.94 (s, 6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$), 3.44 (t, 2H, $^3\text{J} = 4.9$ Hz, $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.67 (t, 2H, $^3\text{J} = 4.9$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}=\text{O}$), 4.32 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{OC}=\text{O}$);

^{13}C NMR (CDCl_3): $\delta = 0.3\text{-}1.3$ (SiCH_3), 14.0 (CH_3), 14.3 (CH_2Si), 18.1 (SiCH_2), 23.6 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 25.6 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 26.5 (CH_2CH_3), 30.9 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$), 55.8 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$), 65.4 ($\text{CH}_2\text{OC}=\text{O}$), 68.3 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}=\text{O}$), 74.3 ($\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 171.8 ($\text{C}=\text{O}$),

EA für $\text{C}_{37}\text{H}_{97}\text{BrO}_{14}\text{Si}_{12}$: berechnet: C, 37.56, H, 8.26, Br, 6.75, O, 18.93, Si, 28.49, gefunden: C 37.45, H 8.34, Br 6.93, Si 28.74.

7.3.6. SYNTHESE VON PDMS-*b*-PAN BLOCKCOPOLYMEREN MITTELS ATRP



Allgemeine Arbeitsvorschrift

Unter Schlenkbedingungen werden in einem Schlenkkolben 0.5 Äq. CuBr, 1.5 Äq. Bipyridin und die entsprechende Menge Ethylencarbonat vorgelegt.^[102] Das Ethylencarbonat wird unter Vakuum bei 45 °C geschmolzen. Anschließend werden 1 Äq. ATRP-Makroinitiator und die entsprechende Menge Acrylnitril zugegeben und die Reaktionslösung bei 45 °C für 20 h gerührt. Nach Abkühlen der Reaktionslösung wird diese in DMF gelöst, das Polymer in Methanol gefällt, abfiltriert und im Hochvakuum bei 100 °C getrocknet.

7.3.7. KUPFERENTFERNUNG AUS PDMS-*b*-PAN

a) Filtration über Aluminiumoxid

In DMF gelöstes PDMS-*b*-PAN wird 2× über neutralem Aluminiumoxid (Füllhöhe 3 cm) filtriert.

b) Wiederholtes Lösen und Fällern

PDMS-*b*-PAN wird in DMF gelöst und anschließend in Methanol gefällt. Dieser Schritt wird ein weiteres Mal wiederholt. Anschließend wird das Polymer filtriert und im Hochvakuum bei 80 °C getrocknet.

c) Soxhlet-Extraktion mit MeOH

2 g PDMS-*b*-PAN werden über 3 Tage hinweg kontinuierlich mit Methanol in einer Soxhletapparatur extrahiert. Anschließend wird das Polymer im Hochvakuum bei 80 °C getrocknet.

d) Zugabe von EDTA

Zu einer 5 Gew.-%-igen PDMS-*b*-PAN-Lösung in DMF werden unter Rühren 2 g EDTA hinzugegeben. Nach 30 min Rühren wird das Polymer in Methanol gefällt, abfiltriert und im Hochvakuum bei 80 °C getrocknet.

e) Soxhlet mit MeOH und EDTA

In eine Soxhletextraktionshülse werden sowohl 2 g PDMS-*b*-PAN als auch 1.5 g EDTA gegeben. Anschließend wird für 3 Tage kontinuierlich in einer Soxhletapparatur mit Methanol extrahiert.

f) Zugabe von TMEDA

Zu einer 3 Gew.-%-igen PDMS-*b*-PAN-Lösung in DMF werden unter Rühren 2 mL TMEDA zugesetzt und das Polymer anschließend in Methanol gefällt, abfiltriert und im Hochvakuum bei 80 °C getrocknet.

g) Zugabe von aktiviertem Zink^[113]

Die Aktivierung von Zinkpulver wird, wie folgt, durchgeführt: 2 g Zink werden 3x mit 10 mL 30%-iger NaOH-Lösung, 4x mit 30 mL dest. Wasser, 2x mit 10 mL Methanol und 2x mit 10 mL Diethylether gewaschen.

Das aktivierte Zinkpulver, 0.2 g SiO₂ und 0.1 m dest. Wasser werden unter Rühren zu einer 5 Gew.-%-igen PDMS-*b*-PAN-Lösung gegeben. Nach 30 min wird die Lösung abfiltriert, das Polymer anschließend in Methanol gefällt, abfiltriert und im Hochvakuum bei 80 °C getrocknet.

h) Entfernung mit Aktivkohle

Zu einer unter Rückfluss kochenden 5 Gew.-%-igen PAN-*b*-PDMS-Lösung in DMF werden 0.5 g Aktivkohle gegeben. Nach 30 min wird das Polymer in Methanol gefällt, abfiltriert und im Hochvakuum bei 80 °C getrocknet. Die Vorgehensweise wird für eine weitere Polymerprobe bei Raumtemperatur wiederholt.

i) Abtrennung des aktiven Cu(bpy)-Komplex

Die Polymerisation wird nach 6 h beendet, in dem die Reaktionslösung ohne Abkühlen in Methanol gegeben wird.

j) Bildung [Cu(acac)₂]-Komplex

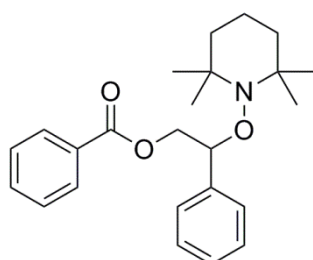
PDMS-*b*-PAN wird in DMF gelöst. Anschließend erfolgt die Zugabe von 2 mL Acetylaceton und 0.5 mL Triethylamin. Danach wird das Polymer in Methanol gefällt, abfiltriert und bei 80 °C im Hochvakuum getrocknet.

k) Zugabe von Ammoniak

Zu einer Lösung von 0.5 g PDMS-*b*-PAN in 18 mL DMF werden 10 mL 25%-iger Ammoniak gegeben. Das Gemisch wird für 15 min gerührt und anschließend das Polymer in Methanol gefällt und abfiltriert.

7.4. Nitroxide Mediated Polymerization

7.4.1. SYNTHESE VON 1-BENZYLOXY-2-PHENYL-2-(2',2',6',6'-TETRAMETHYLPIPERIDINYL)ETHAN (2-1)



(2-1)
C₂₄H₃₁NO₃
381,52 g/mol

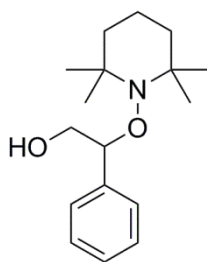
In einem 500 mL Schlenkkolben werden unter Schlenkbedingungen 135 Äq. dest. Styrol (2.62 mol, 272.7 g), 1 Äq. Dibenzoylperoxid (19.4 mmol, 4.7 g) und 1 Äq. TEMPO (19.4 mmol, 3.0 g) gegeben und auf 90 °C erhitzt und für 30 min gerührt. Anschließend wird das überschüssige Styrol destillativ (35 mbar, 60 °C) entfernt.^[121] Das erhaltende Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgereinigt. Als stationäre Phase wird Kieselgel und als Laufmittel ein DCM-Hexan-Gemisch mit einem Gradientenverlauf von 1:1 nach 9:1 verwendet. Anschließend erfolgt die weitere Aufreinigung durch zweimalige Umkristallisation in Ethanol. Verbindung (2-1) wird als farbloser, kristalliner Feststoff mit einer Ausbeute von 32% (2.4 g) erhalten.

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.75, 1.06, 1.20, 1.36$ (br s, 12H, CH_3), 1.37-1.52 (br s, 6H, CH_2), 4.53 (ABq, 1H, CHH), 4.83 (ABq, 1H, CHH), 5.05 (ABq, 1H, CH), 7.25 - 7.56 (m, 8H, ArH), 7.91 (B von ABq, 2H, ArH);

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 17.3$ ($\text{NC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 20.5, 34.1 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_2$), 40.5 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 60.2 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_2$), 66.9 (OCH_2CPh), 84.1 (CHPh), 127.7, 128.1, 128.4 (ArCCH), 129.7, 130.3, 132.9 ($\text{ArCC}=\text{O}$), 140.8 (Ar-CICH), 166.5 ($\text{C}=\text{O}$);

EA für $\text{C}_{24}\text{H}_{31}\text{NO}_3$: berechnet: C 75.56, H 8.19, N 3.67, O 12.58; ermittelt: C 75.57, H 8.25, N 3.7.

7.4.2. SYNTHESE VON 1-HYDROXY-2-PHENYL-2-(2',2',6',6'-TETRAMETHYL-1-PIPERIDINYLOXYL)ETHAN (2-2)



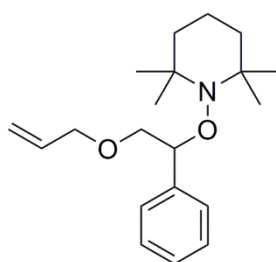
(2-2)
 $\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{NO}_2$
 277,41 g/mol

In einem 100 mL Rundkolben wird 1 Äq. (2-1) (5.35 mmol, 2.1 g) in 50 mL Ethanol gelöst. Es werden 2.7 Äq. KOH (14.5 mmol, 0.8 g), in 7.1 mL destilliertem Wasser gelöst, hinzugefügt und das Gemisch für 5 h bei 85 °C unter Rückfluss gekocht. Anschließend wird das Ethanol unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt durch Extraktion mit DCM (3×100 mL) aufgereinigt.^[121] DCM wird unter vermindertem Druck entfernt und Verbindung (2-2) als farbloses Öl in 96% (1.4 g) Ausbeute erhalten.

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.16, 1.22, 1.35, 1.58$ (br s, 12H, CH_3), 1.5-1.72 (m, 6H, CH_2), 3.74 (br d, 1H, CHH), 4.22 (dd, 1H, CHH), 5.30 (dd, 1H, CH), 5.88 (br s, OH), 7.25-7.56 (m, 5H, ArH);

^{13}C NMR (CDCl_3): $\delta = 17.3$ ($\text{NC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 20.3, 20.8, 32.9, 34.7 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_2$), 40.2, 40.5 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 61.8 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_2$), 69.9 (CH_2OH), 83.7 (CHPh), 126.9, 128.1, 128.4 (ArC), 139.0 (Ar-Cl).

7.4.3. SYNTHESE VON 1-(2-ALLYLOXY)-1-PHENYLETHOXY)-2',2',6',6'-TETRAMETHYLPIPERIDIN (2-3)



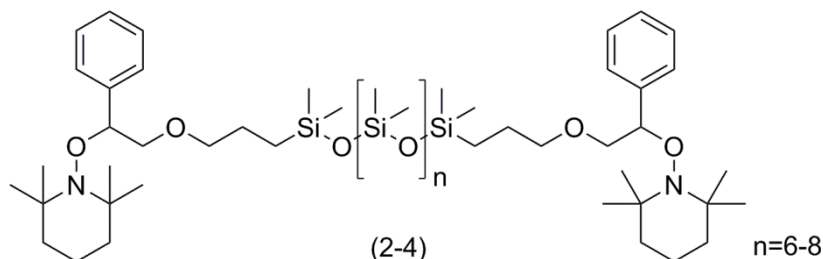
(2-3)
 $\text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{NO}_2$
 317,47 g/mol

Unter Schlenkbedingungen werden in einem 100 mL Schlenkkolben Verbindung 2-2 (1 Äq., 5.1 mmol, 1.4 g) und 4 Äq. NaH (20.5 mmol, 0.5 g) in 55 mL trockenem DMF für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach werden 6 Äq. Allylbromid (30.8 mmol, 3.7 g) über einen Tropftrichter zugegeben und die Reaktionsmischung für 20 h bei Raumtemperatur gerührt.^[122] Anschließend wird durch Zugabe von 20 mL destilliertem Wasser überschüssiges Allylbromid neutralisiert und mit Hexan (3×50 mL) gewaschen. Die organische Phase wird über MgSO_4 getrocknet, abfiltriert und unter vermindertem Druck bis zur Trockene eingengt. Verbindung (2-3) wird als farbloser, kristalliner Feststoff in 91% (1.5 g) Ausbeute erhalten.

^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 0.62$, 1.02, 1.17, 1.26 (br s, 12H, CH_3), 1.35-1.52 (br s, 6H, CH_2), 3.64 (dd, 1H, CHH), 3.91 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 3.96 (dd, 1H, CHH), 4.82 (dd, 1H, CHPh), 5.13 (dd, 2H $\text{CH}_2=\text{CH}$), 5.79 (m, 1H, $\text{CH}_2=\text{CH}$), 7.25 - 7.48 (m, 5H, ArH);

^{13}C NMR (CDCl_3): $\delta = 17.3$ ($\text{NC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 20.5, 34.0 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_2$), 40.6 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 59.8 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_2$), 72.2 (OCH_2CPh), 73.0 ($\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 85.5 (CHPh), 116.6 ($\text{CH}_2=\text{CH}$), 127.4, 127.9, 128 (ArC), 135.0 ($\text{CH}_2=\text{CH}$), 142.1 (Ar-Cl).

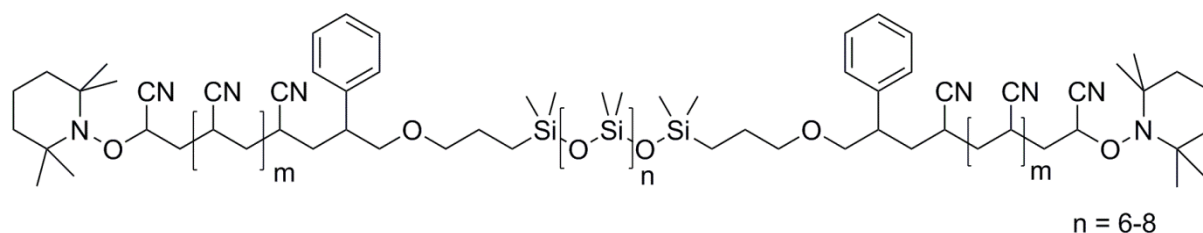
7.4.4. HYDROSILYLIERUNG VON VERBINDUNG (2-3) AN DIHYDRID-TERMINIERTES PDMS



Unter Schlenkbedingungen werden in einem 100 mL Schlenk Kolben 2.5 Äq. der Verbindung (2-3) (4.7 mmol, 1.5 g) in 30 mL trockenem Toluol gelöst. Anschließend erfolgt die Zugabe von 1 Äq. Dihydrid-terminiertem PDMS (2-3 cSt, 1.9 mmol, 1.3 g) und 10 μ L *Karstedt*-Katalysator-Lösung (5.9×10^{-4} mmol, 2% Pt in Xylol).^[123] Die Reaktionslösung wird für 24 h bei 70 °C gerührt. Zunächst wird dann das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Danach erfolgt die säulenchromatographische Aufreinigung des Produkts mit Kieselgel als stationärer Phase und einem DCM-Hexan-Gemisch im Verhältnis 10:1 als Laufmittel. Das Produkt wird in 30% Ausbeute (0.7 g) erhalten.

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.00-0.07$ (m, 59H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.38 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.62, 1.02, 1.17, 1.26 (br s, 24H, $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$), 1.35-1.52 (br s, 16H, $\text{N}(\text{CH}_2)_3$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 3.30 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 3.6 (m, 2H, OCHHCHPh), 3.93 (m, 2H, OCHHCHPh), 4.80 (m, 2H, CHPh), 7.25 - 7.48 (m, 10H, ArH);

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.2-1.3$ ($(\text{SiCH}_3)_2$), 14.3 ($\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 17.3 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 20.6 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_2$), 23.4 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 34.2 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_2$), 40.7 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 59.8 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_2$), 73.7 (OCH_2CPh), 74.2 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 85.5 (CHPh), 127.4, 127.9, 128 (ArC), 142.1 (Ar-Cl).

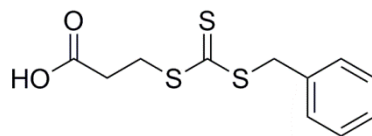
7.4.5. SYNTHESE VON PDMS-*b*-PAN BLOCKCOPOLYMEREN MITTELS NMP

Unter Schlenkbedingungen werden in einen 50 ml Schlenk Kolben 1 Äq. Azo-bis-(isobutyronitril) (52×10^{-3} mmol, 8.5 mg), 3 Äq. von Verbindung (2-4) (0.16 mmol, 0.2 g), 1200 Äq. Acrylnitril (0.062 mol, 3.3 g) und 16 mL DMF gegeben. Die Reaktionslösung wird für 16 h bei 65 °C gerührt. Anschließend wird das entstandene Polymer in Methanol gefällt, abfiltriert und im Hochvakuum bei 100 °C getrocknet. Es werden 3.3 g (94%) PDMS-*b*-PAN erhalten.

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.00\text{-}0.07$ (m, 59H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.38 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.62, 1.02, 1.17, 1.26 (br s, 24H, $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$), 1.35-1.52 (br s, 16H, $\text{N}(\text{CH}_2)_3$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 2.03 (br m, 300H, CH_2CHCN), 2.95 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 3.00 (m, 2H, OCHHCHPh), 3.16 (br m, 600H, CH_2CHCN), 3.44 (m, 2H, OCHHCHPh), 4.65 (m, 2H, CHPh), 7.25 - 7.48 (m, 10H, ArH).

7.5. Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization

7.5.1. SYNTHESE VON 3-BENZYLSULFANYLTHIOCARBONYLSULFANYLPROPION-SÄURE (3-1)



(3-1)
C₁₁H₁₂O₂S₃
272,39 g/mol

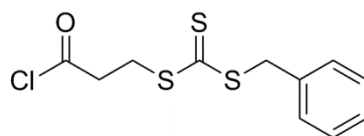
In einem 250 mL Rundkolben werden 2 Äq. NaOH (0.1 mol, 4.0 g) in 100 mL MeOH gelöst. Danach erfolgt die Zugabe von 1 Äq. 3-Mercaptopropionsäure (0.05 mol, 5.3 g) über einen Tropftrichter. Im Anschluss werden 5 Äq. Kohlenstoffdisulfid (0.25 mol, 19.1 g) ebenfalls zugetropft und die Reaktionslösung für 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Daraufhin werden 1.1 Äq. Benzylbromid (0.055 mol, 9.4 g) zugetropft und für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird zunächst das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der zurückbleibende Feststoff wird in destilliertem Wasser gelöst und DCM zugegeben. Es wird solange konz. HCl zugegeben bis sich das Produkt in der organischen Phase gelöst hat (erkennbar an der Entfärbung der wässrigen und der Gelbfärbung der organischen Phase). Anschließend wird die wässrige Phase nochmals mit 100 mL DCM gewaschen. Die organischen Phasen werden vereinigt und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch mit Kieselgel als stationärer Phase und einem Toluol-Essigsäure-Gemisch im Verhältnis 95:5 aufgereinigt.^[124, 146] Nach dreimaliger Umkristallisation in DCM wird Verbindung (3-1) in 90% (12.3 g) Ausbeute als gelber, kristalliner Feststoff erhalten.

¹H NMR (CDCl₃): δ = 2.85 (t, J = 6.9 Hz, 2H, CH₂C=O), 3.65 (t, J = 6.9 Hz, 2H, CH₂S), 4.64 (s, 2H, CH₂Ph), 7.35 (m, 5H, Ar-H);

¹³C NMR (CDCl₃): δ = 31.1 (SCH₂CH₂), 32.8 (CH₂COOH), 41.7 (CH₂Ph), 128.0, 128.9, 129.4, 135.0 (C₆H₅), 175.6 (C=O);

EA für C₁₁H₁₂S₃O₂: berechnet: C 48.50, H 4.44, S 35.31; gefunden: C 48.38, H 4.39, S 35.77.

7.5.2. CHLORIERUNG VON VERBINDUNG (3-1) MIT THIONYLCHLORID



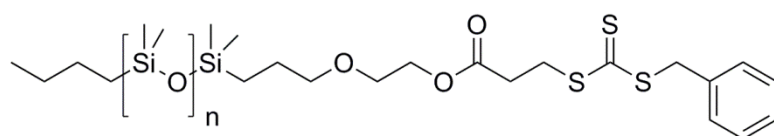
(3-2)
 $C_{11}H_{11}ClOS_3$
 290,84 g/mol

Unter Schlenkbedingungen wird in einen 100 mL Schlenk Kolben 1 Äq. Verbindung (3-1) (25 mmol, 6.8 g) in 25 mL trockenem DCM gelöst. Anschließend erfolgt die Zugabe von 1.5 Äq. Thionylchlorid über einen Tropftrichter und die Reaktionslösung wird für 1 h bei 40 °C unter Rückfluss gekocht.^[147] Dabei entstehende HCl wird über mit wässriger $NaHCO_3$ -Lösung gefüllte Waschflaschen neutralisiert. Das entstandene Produkt wird ohne weitere Aufreinigung verwendet.

1H NMR ($CDCl_3$): $\delta = 3.36$ (t, $J = 6.9$ Hz, 2H, $CH_2C=O$), 3.65 (t, $J = 6.9$ Hz, 2H, CH_2S), 4.64 (s, 2H, CH_2Ph), 7.35 (m, 5H, Ar-H);

^{13}C NMR ($CDCl_3$): $\delta = 31.1$ (SCH_2CH_2), 40.8 (CH_2COOCl), 41.7 (CH_2Ph), 127.5, 128.5, 129.2, 136.4 (C_6H_5), 177.6 ($C=O$).

7.5.3. STEGLICH-VERESTERUNG VON (3-1) MIT MONOCARBINOL-TERMINIERTEN PDMS



n=9-10

Unter Schlenkbedingungen werden in einen 250 mL Schlenk Kolben 1 Äq. von Verbindung 3-1 (18 mmol, 5.00 g), 1.1. Äq. DCC (20 mmol, 4.17 g) und 0.05 Äq. DMAP (0.9 mmol, 0.11 g) in 60 mL trockenem DCM vorgelegt. Anschließend werden 1.1 Äq. monocarbinol-

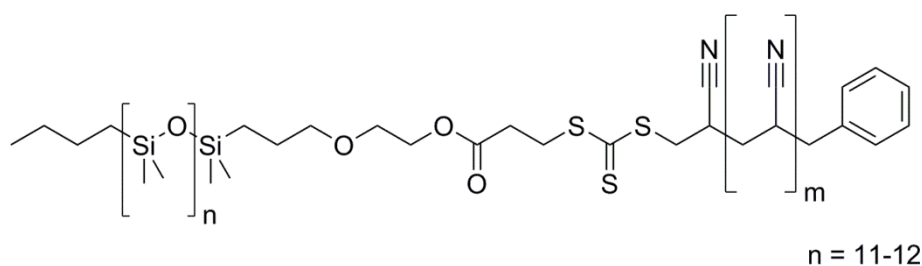
terminiertes PDMS (PDMS-OH) in 20 mL DCM gelöst und bei 0 °C zugetropft. Die Reaktionslösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das entstandene Salz wird abfiltriert und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Dann erfolgt die säulenchromatographische Aufarbeitung mit Kieselgel als stationärer Phase und einem Toluol-Hexan-Gemisch im Verhältnis 5:2 als Laufmittel. Das Makro-Kettenübertragungsreagenz (PDMS-RAFT) wird als gelbes Öl in einer Ausbeute von 70% (18.5 g) erhalten.

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.07$ (m, 75H, SiCH_3), 0.52 (m, 4H, SiCH_2), 0.88 (m, 3H, CH_3), 1.3 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.62 (m, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 2.81 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$), 3.42 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.63 (t, 4H, CH_2S , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}=\text{O}$), 4.25 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{OC}=\text{O}$), 4.61 (s, 2H, CH_2Ph), 7.31 (m, 5H, ArH);

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) $\delta = 0.1$ -1.5 (SiCH_3), 13.8 (CH_3), 14.0 (CH_2Si), 17.9 (SiCH_2), 23.3 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 25.4 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 26.4 (CH_2CH_3), 31.0 (SCH_2CH_2), 33.1 ($\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$), 41.5 (CH_2Ph), 64.2 ($\text{CH}_2\text{OC}=\text{O}$), 68.4 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}=\text{O}$), 74.2 ($\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 134.7, 129.3, 128.7, 127.8 (C_6H_5), 171.5 ($\text{C}=\text{O}$),

EA für $\text{C}_{46}\text{H}_{108}\text{O}_{15}\text{S}_3\text{Si}_{13}$: berechnet C 40.55, H 7.99, O 17.61, S 7.06, Si 26.79, gefunden: C 40.97, H 8.00, S 7.12, Si 25.00.

7.5.4. SYNTHESE VON PDMS-*b*-PAN BLOCKCOPOLYMEREN MITTELS RAFT



Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Unter Schlenkbedingungen werden in einen Schlenkkolben AIBN und PDMS-RAFT im Verhältnis 1:3, Acrylnitril sowie DMF eingewogen und mittels 3 Zyklen *freeze-pump-thaw* Technik entgast. Anschließend wird die Reaktionslösung unter Argon für 9 h bei 70 °C gerührt. Das entstandene Polymer wird in Methanol gefällt und abfiltriert. Zur Entfernung des

nicht an PAN gebundenen PDMS-RAFT wird eine Soxhlet-Extraktion mit Diethylether durchgeführt und das Polymer anschließend bei 150 °C im Hochvakuum getrocknet.

Tabelle 7.1 Einwaagen an AIBN, PDMS-RAFT, Acrylnitril und DMF für die Synthese der PDMS-b-PAN Blockcopolymeren.

Eintrag	AIBN		PDMS-RAFT		Acrylnitril		DMF
	mmol	mg	mmol	g	mol	g	mL
1	2.8	460	8.40	10.8	0.28	14.85	70
2	1.87	307	5.61	7.15	0.28	14.85	70
3	1.40	230	4.20	6.03	0.28	14.85	70
4	0.70	115	2.10	2.68	0.28	14.85	70
5	0.56	92.6	1.68	2.15	0.28	14.85	70
6	0.35	57.5	1.05	1.34	0.28	14.85	70
7	0.28	46.0	0.84	1.07	0.28	14.85	70

Charakterisierung:

Die synthetisierten Blockcopolymeren werden mittels DSC- sowie TGA vermessen. Des Weiteren werden deren Molmassenverteilungen durch GPC-Analysen bestimmt.

Zudem werden die Polymeren über Fraktionierung charakterisiert: Es wird eine 5 Gew.-%-ige Lösung der Polymeren in DMSO hergestellt und nach und nach Methanol zugetropft. Sobald das Polymer beginnt auszufallen, wird der entstandene Feststoff mit der Zentrifuge abgetrennt und der Prozess wiederholt bis kein Polymer ausfällt. Die so erhaltenen Fraktionen werden mittels ^1H NMR und IR Spektroskopie analysiert.

7.5.5. KINETISCHE UNTERSUCHUNG DER SYNTHESE VON PDMS-B-PAN MITTELS RAFT

Unter Schlenkbedingungen werden AIBN und PDMS-RAFT im entsprechenden Verhältnis (1:5, 1:3, 1:1) und die entsprechende Menge Acrylnitril (AN:AIBN = 200, 500, 800) sowie DMF und Mesitylen als interner Standard in einen Schlenkkolben gegeben und mit 3 Zyklen der *freeze-pump-thaw* Technik entgast (**Tabelle 7.2**). Anschließend erfolgt die Polymerisation bei 50 °C bzw. 70 °C. Es werden regelmäßig Proben entnommen und in Toluol gefällt. Die

Bestimmung des Umsatzes an Acrylnitril erfolgt mittels GC-MS Analyse und die der Molmasse anhand von ^1H NMR Messungen.

Tabelle 7.2 Einwaagen an AIBN, PDMS-RAFT, Acrylnitril, Mesitylen und DMF und Reaktionsbedingungen der kinetischen Untersuchung.

Eintrag	AIBN		PDMS-RAFT		Acrylnitril		Mesitylen	DMF	T
	mmol	mg	mmol	g	mol	g	mL	mL	°C
1	0.7	115	0.7	0.89	0.14	7.43	1.9	35	50
2	0.28	46	0.28	0.36	0.14	7.43	1.9	35	50
3	0.18	29	0.18	0.21	0.14	7.43	1.9	35	50
4	0.7	115	2.1	2.68	0.14	7.43	1.9	35	50
5	0.28	46	0.84	1.08	0.14	7.43	1.9	35	50
6	0.18	29	0.53	0.67	0.14	7.43	1.9	35	50
7	0.7	115	0.7	0.89	0.14	7.43	1.9	35	70
8	0.28	46	0.28	0.36	0.14	7.43	1.9	35	70
9	0.18	29	0.18	0.21	0.14	7.43	1.9	35	70
10	0.7	115	2.1	2.68	0.14	7.43	1.9	35	70
11	0.28	46	0.84	1.08	0.14	7.43	1.9	35	70
12	0.18	29	0.53	0.67	0.14	7.43	1.9	35	70
13	0.7	115	3.5	4.46	0.14	7.43	1.9	35	70
14	0.28	46	1.40	1.79	0.14	7.43	1.9	35	70
15	0.18	29	0.88	1.12	0.14	7.43	1.9	35	70

7.5.6. FILMPRÄPARATION AUS PDMS-*b*-PAN BLOCKCOPOLYMEREN

Es werden dünne Filme aus den synthetisierten Blockcopolymeren werden in einer Abdampfschale aus Teflon mittels 2 Gew.-%-igen Lösungen in DMF hergestellt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels werden die Filme im Hochvakuum bei 150 °C getrocknet und anschließend unter dem Lichtmikroskop und dem REM untersucht.

7.5.7. THERMISCHE BEHANDLUNG DER PDMS-*b*-PAN FILME

Die hergestellten Polymerfilme werden einer thermischen Behandlung im Kompaktrohröfen unterzogen. Hierfür werden diese zunächst unter Luft innerhalb von 30 min auf 250 °C erhitzt und bei dieser Temperatur für 2 h getempert. Nach der Probenentnahme erfolgt die Erwärmung innerhalb von 2 h auf eine Temperatur von 660 °C, die für 1 h gehalten wird.

Danach wird direkt innerhalb 1 h auf 1000 °C erhitzt und diese Temperatur für 10 min beibehalten.

Die erhaltenen Proben werden mittels Lichtmikroskop und REM untersucht.

7.5.8. HYDROLYSE VON PDMS-*b*-PAN BLOCKCOPOLYMEREN

In einem 25 mL Rundkolben werden 1.5 Äq. NaOH (bezogen auf Nitril-Gruppen im Polymer, 0.012 mol, 0.487 g) in 6.87 mL dest. Wasser und 1.51 mL Diethylether gelöst. Anschließend wird 1 Äq. PDMS-*b*-PAN (MW \approx 10 000 g/mol, 0.05 mmol, 0.5 g) zugegeben und die Reaktionslösung für 5 Tage bei 75 °C unter Rückfluss gekocht. Das Polymer wird dann in 50 mL eines EtOH:MeOH-Gemischs im Verhältnis von 1:1 gefällt, mit Methanol neutral gewaschen und dann im Hochvakuum bei 80 °C getrocknet.

^1H NMR (D_2O): $\delta = -0.03$ (m, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 1.01 (s, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.40-1.60 (m, 1H, CHCONH_2 , 1H, CHH-CHCOOH), 1.80-2.10 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CHCONH}_2$; 1H, CHH-CHCOOH), 2.51 (m, 1H, CHCOOH), 7.16-7.23 (m, 5H, ArH);

7.5.9. POLYMERBLENDEN VON PDMS-*b*-PAN MIT PDMS

In einem 25 mL Rundkolben werden 0.4 g PDMS-*b*-PAN (MW \approx 19 000 g/mol), 4.6 g H-PDMS (2-3 cSt.) und 5 mL DMF gegeben. Die Lösung wird über Nacht gerührt und anschließend in 20 mL Methanol gegeben. Der ausgefallene Feststoff wird im Hochvakuum bei 80 °C getrocknet und mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

^1H NMR (DMSO-d_6): $\delta = -0.07$ -0.02 (m, 255H, SiCH_3), 0.47 (m, 4H, SiCH_2), 0.75 (2H 0.85 (m, 3H, CH_3), 1.3 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.62 (m, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 2.81 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{C=O}$), 3.42 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.63 (t, 4H, CH_2S , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC=O}$), 4.25 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{OC=O}$), 4.61 (s, 2H, CH_2Ph), 7.31 (m, 5H, ArH);

7.5.10. POLYMERBLENDEN VON PDMS-*b*-PAN MIT PAN

Cofällung

In einem 10 mL Rundkolben werden 0.2 g PDMS-*b*-PAN (MW \approx 19 000 g/mol), 0.2 g PAN (MW \approx 150 000 g/mol) in 5 mL DMF gelöst. Anschließend wird die Lösung in Methanol gegeben, der entstandene Feststoff abfiltriert und im Hochvakuum bei 80 °C getrocknet.

Filmpräparation

In einem 50 mL Rundkolben werden 0.9 g PDMS-*b*-PAN (MW \approx 19 000 g/mol), 0.9 g PAN (MW \approx 150 000 g/mol) in 19 mL DMF gelöst. Die Lösung wird anschließend in eine Teflonform gegeben und nach Abdampfen des Lösemittels wird der Film untersucht.

8. Literaturverzeichnis

- [1] M. Schlaich, A. Bleicher, *Bautechnik* **2007**, *84*, 311-319.
- [2] J. Sloan, in *High-performance Composites, Vol. 2014*, **2013**.
- [3] A. D. Jenkins, R. G. Jones, G. Moad, *Pure Appl. Chem.* **2010**, *82*, 483-491.
- [4] T. E. Patten, K. Matyjaszewski, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 901-915.
- [5] W. A. Braunecker, K. Matyjaszewski, *Progress in Polymer Science* **2007**, *32*, 93-146.
- [6] V. Coessens, T. Pintauer, K. Matyjaszewski, *Progress in Polymer Science* **2001**, *26*, 337-377.
- [7] K. Matyjaszewski, J. Xia, *Chemical Reviews* **2001**, *101*, 2921-2990.
- [8] J.-S. Wang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1995**, *28*, 7572-7573.
- [9] J.-S. Wang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1995**, *28*, 7901-7910.
- [10] K. Matyjaszewski, *Journal of Macromolecular Science, Part A* **1997**, *34*, 1785-1801.
- [11] C. J. Hawker, A. W. Bosman, E. Harth, *Chemical Reviews* **2001**, *101*, 3661-3688.
- [12] D. Benoit, V. Chaplinski, R. Braslau, C. J. Hawker, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3904-3920.
- [13] C. J. Hawker, J. L. Hedrick, *Macromolecules* **1995**, *28*, 2993-2995.
- [14] G. Moad, C. Barner-Kowollik, in *Handbook of RAFT Polymerization*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2008**, pp. 51-104.
- [15] S. Z. Zard, in *Handbook of RAFT Polymerization*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2008**, pp. 151-187.
- [16] A. B. Lowe, C. L. McCormick, in *Handbook of RAFT Polymerization*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2008**, pp. 235-284.
- [17] J. Chiefari, Y. K. Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T. P. T. Le, R. T. A. Mayadunne, G. F. Meijs, C. L. Moad, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Macromolecules* **1998**, *31*, 5559-5562.
- [18] V. K. Patel, N. K. Vishwakarma, A. K. Mishra, C. S. Biswas, P. Maiti, B. Ray, *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *127*, 4305-4317.
- [19] M. Cao, J.-Q. Wang, P.-C. Chen, J.-T. Xu, Z.-Q. Fan, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2010**, *48*, 3834-3840.
- [20] M. L. Wadley, K. A. Cavicchi, *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, *115*, 635-640.
- [21] D. Taton, M. Destarac, S. Z. Zard, in *Handbook of RAFT Polymerization*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2008**, pp. 373-421.
- [22] K. Huan, L. Bes, D. M. Haddleton, E. Khoshdel, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2001**, *39*, 1833-1842.

- [23] W. Watt, B. V. Perov, *Strong fibres*, North-Holland, **1985**.
- [24] P. Li, H. Z. Chen, T.-S. Chung, *J. Membr. Sci.* **2013**, *434*, 18-25.
- [25] K. Ohlrogge, K. Ebert, in *Membranen: Grundlagen, Verfahren und Industrielle Anwendungen*, Wiley, **2012**, pp. 14-15.
- [26] V. Pitto, B. I. Voit, T. J. A. Loontjens, R. A. T. M. van Benthem, *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, *205*, 2346-2355.
- [27] H. F. Mark, *Encyclopedia of polymer science and technology*, Wiley-Interscience, **2007**.
- [28] M. Surianarayanan, S. Panduranga Rao, R. Vijayaraghavan, K. V. Raghavan, *J. Hazard. Mater.* **1998**, *62*, 187-197.
- [29] Z. Wangxi, L. Jie, W. Gang, *Carbon* **2003**, *41*, 2805-2812.
- [30] A. Gupta, I. R. Harrison, *Carbon* **1997**, *35*, 809-818.
- [31] J. Niemistö, W. Kujawski, R. L. Keiski, *J. Membr. Sci.* **2013**, *434*, 55-64.
- [32] J. Charkoudian, J. P. Puglia, N. Vayo, Google Patents, **2011**.
- [33] D. Liu, H. Chen, P. Yin, N. Ji, G. Zong, R. Qu, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2011**, *49*, 2916-2923.
- [34] W. Fester, B. Huber, L. Wappes, *Vol. DE3209796C2* (Ed.: H. AG), **1990**.
- [35] G. Odian, Wiley, **2004**, pp. 308-309.
- [36] N. V. Tsarevsky, T. Sarbu, B. Göbelt, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2002**, *35*, 6142-6148.
- [37] J. Pietrasik, H. Dong, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2006**, *39*, 6384-6390.
- [38] J. M. Margolis, in *Engineering thermoplastics: properties and applications*, Dekker, **1985**, pp. 340-349.
- [39] E. Adams, R. E. Colborn, in *Acrylonitrile-Butadiene-Styrene, Vol. 6* (Ed.: R. Dolbey), Rapra Technology, Shawbury, **1993**, pp. 10-11.
- [40] D. Li, H. Wang, X. Wang, *J Mater Sci* **2007**, *42*, 4642-4649.
- [41] H. Schürmann, in *Konstruieren Mit Faser-Kunststoff-Verbunden*, Springer London, Limited, **2007**, pp. 35-42.
- [42] P. Rajalingam, G. Radhakrishnan, *Journal of Macromolecular Science, Part C* **1991**, *31*, 301-310.
- [43] D. D. L. Chung, in *Carbon Fiber Composites*, Butterworth-Heinemann, Newton, **1994**, pp. 13-53.
- [44] P. Morgan, in *Carbon Fibers and Their Composites*, Taylor & Francis Group, Boca Raton, **2005**, p. 145.

- [45] D. D. L. Chung, in *Carbon Fiber Composites*, Butterworth-Heinemann, **1994**, pp. 1-11.
- [46] S. E. Cray, S. A. Quideau, Google Patents, **1991**.
- [47] X. Huang, *Materials* **2009**, 2, 2369-2403.
- [48] S. Dalton, F. Heatley, P. M. Budd, *Polymer* **1999**, 40, 5531-5543.
- [49] A. T. Kalashnik, A. T. Serkov, *Fibre Chem* **2000**, 32, 356-364.
- [50] Y. N. Sazanov, A. V. Novoselova, K. Y. Amsharov, V. L. Ugolkov, O. A. Andreeva, A. V. Gribanov, *Russ. J. Appl. Chem.* **2005**, 78, 794-797.
- [51] J.-H. Y. Yun, B.-H. Kim, K. S. Yang, Y. H. Bang, S. R. Kim, H.-G. Woo, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2007**, 30, 2253-2258.
- [52] M. S. A. Rahaman, A. F. Ismail, A. Mustafa, *Polym. Degrad. Stab.* **2007**, 92, 1421-1432.
- [53] C. N. Tyson, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1975**, 8, 749.
- [54] D. J. Thorne, (Ed.: W. Watt), North Holland, Amsterdam, **1985**, pp. 327-387.
- [55] S. B. Hanna, A. A. Yehia, M. N. Ismail, A. I. Khalaf, *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, 123, 2074-2083.
- [56] S. Ozbek, D. H. Isaac, *Mater. Manuf. Processes* **1994**, 9, 199-219.
- [57] R. H. Knibbs, *Journal of Microscopy* **1971**, 94, 273-281.
- [58] C. F. Cullis, J. G. Yates, *Trans Faraday Soc* **1964**, 60, 141-148.
- [59] M.-J. Yu, C.-G. Wang, Y.-J. Bai, M.-X. Ji, Y. Xu, *Polym. Bull.* **2007**, 58, 933-940.
- [60] L. S. Singer, Google Patents, **1977**.
- [61] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, de Gruyter, **1995**.
- [62] P. Morgan, in *Carbon Fibers and Their Composites*, Taylor & Francis Group, Boca Raton, **2005**, pp. 203-211.
- [63] E. Fitzer, *Carbon* **1989**, 27, 621-645.
- [64] L. H. Peebles, *Carbon fibers: formation, structure, and properties*, CRC Press, **1995**.
- [65] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, K. Sugihara, I. L. Spain, H. A. Goldberg, M. Cardona, in *Graphite Fibers and Filaments*, Springer London, Limited, **2011**, p. 75ff.
- [66] Y. Huang, R. J. Young, *Carbon* **1995**, 33, 97-107.
- [67] A. Gupta, I. R. Harrison, *Carbon* **1996**, 34, 1427-1445.
- [68] P. Morgan, *Carbon Fibers and Their Composites*, Taylor & Francis Group, Boca Raton, **2005**.
- [69] G. Dorey, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1987**, 20, 245.

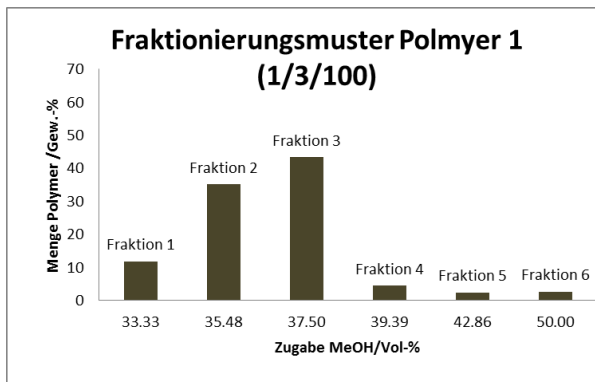
- [70] E. Fitzer, W. Frohs, M. Heine, *Carbon* **1986**, *24*, 387-395.
- [71] P. Morgan, in *Carbon Fibers and Their Composites*, Taylor & Francis Group, Boca Raton, **2005**, pp. 791-849.
- [72] H. H. Gibbs, R. C. Wendt, F. C. Wilson, *Polymer Engineering & Science* **1979**, *19*, 342-349.
- [73] R. Selzer, K. Friedrich, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **1997**, *28*, 595-604.
- [74] D. J. Thorne, in *Strong Fibers* (Ed.: W. Watt), North Holland, Amsterdam, **1985**, pp. 242-273.
- [75] D. D. L. Chung, in *Carbon Fiber Composites*, Butterworth-Heinemann, **1994**, pp. 66-78.
- [76] I. V. K. AVK, *Handbuch Faserverbundkunststoffe: Grundlagen Verarbeitung Anwendungen*, Vieweg + Teubner, **2010**.
- [77] D. Hautmann, *Vol. 2014*, © Axel Springer SE 2014, **2006**.
- [78] **2014**.
- [79] H. H. Braess, U. Seiffert, in *Vieweg Handbuch Kraftfahrzeugtechnik*, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, **2011**, pp. 805-880.
- [80] P. Morgan, in *Carbon Fibers and Their Composites*, Taylor & Francis Group, Boca Raton, **2005**, pp. 951-1032.
- [81] H. Jäger, T. Hauke, *Carbonfasern und ihre Verbundwerkstoffe: Herstellungsprozesse, Anwendungen und Marktentwicklung*, Verlag Moderne Industrie, **2010**.
- [82] A. Colas, Dow Corning Corporation, **2005**.
- [83] R. Schliebs, J. Ackermann, *Chem. unserer Zeit* **1987**, *21*, 121-127.
- [84] J. Ackermann, V. Damrath, *Chem. unserer Zeit* **1989**, *23*, 86-99.
- [85] K. Winnacker, R. Dittmeyer, W. Keim, G. Kreysa, A. Oberholz, in *Winnacker-Küchler: Chemische Technik: Prozesse und Produkte. Band 5: Organische Zwischenverbindungen, Polymere*, Wiley, **2004**, pp. 1168-1183.
- [86] J. C. Lötters, W. Olthuis, P. H. Veltink, P. Bergveld, *J. Micromech. Microeng.* **1997**, *7*, 145.
- [87] D. T. Liles, Dow Corning Corporation, **2012**.
- [88] A. Mata, A. Fleischman, S. Roy, *Biomed. Microdevices* **2005**, *7*, 281-293.
- [89] M. Okaniwa, Y. Ohta, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1997**, *35*, 2607-2617.
- [90] D. T. Liles, Dow Corning Corporation, **2012**.

- [91] V. Bergeron, P. Cooper, C. Fischer, J. Giermanska-Kahn, D. Langevin, A. Pouchelon, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1997**, *122*, 103-120.
- [92] N. D. Denkov, K. Marinova, S. Tcholakova, M. Deruelle, in *Proceedings 3rd World Congress on Emulsions*, **2002**, pp. 24-27.
- [93] Y.-H. Lin, S.-W. Kang, T.-Y. Wu, *Appl. Therm. Eng.* **2009**, *29*, 573-580.
- [94] D. Erickson, D. Sinton, D. Li, *Lab on a Chip* **2003**, *3*, 141-149.
- [95] A. C. Greene, J. Zhu, D. J. Pochan, X. Jia, K. L. Kiick, *Macromolecules* **2011**, *44*, 1942-1951.
- [96] G. Gratzl, C. Paulik, S. Hild, J. P. Guggenbichler, M. Lackner, *Materials Science and Engineering: C* **2014**, *38*, 94-100.
- [97] X. Zhang, F. Boisson, O. Colombani, C. Chassenieux, B. Charleux, *Macromolecules* **2013**, *47*, 51-60.
- [98] Y. Sun, W. Liu, *Polym. Bull.* **2012**, *68*, 1815-1829.
- [99] L. Bes, K. Huan, E. Khoshdel, M. J. Lowe, C. F. McConville, D. M. Haddleton, *Eur. Polym. J.* **2003**, *39*, 5-13.
- [100] J. Kurjata, J. Chojnowski, C.-T. Yeoh, N. A. A. Rossi, S. J. Holder, *Polymer* **2004**, *45*, 6111-6121.
- [101] H. Dong, W. Tang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2007**, *40*, 2974-2977.
- [102] K. Matyjaszewski, S. M. Jo, H.-j. Paik, D. A. Shipp, *Macromolecules* **1999**, *32*, 6431-6438.
- [103] C. Tang, T. Kowalewski, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2003**, *36*, 1465-1473.
- [104] J. M. Leiston-Belanger, J. Penelle, T. P. Russell, *Macromolecules* **2006**, *39*, 1766-1770.
- [105] P. J. Miller, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1999**, *32*, 8760-8767.
- [106] T. von Werne, T. E. Patten, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7497-7505.
- [107] P. Steffanut, J. A. Osborn, A. DeCian, J. Fisher, *Chemistry – A European Journal* **1998**, *4*, 2008-2017.
- [108] F. Faglioni, M. Blanco, W. A. Goddard, D. Saunders, *The Journal of Physical Chemistry B* **2002**, *106*, 1714-1721.
- [109] M. Cypryk, Y. Apeloig, *Organometallics* **2002**, *21*, 2165-2175.
- [110] B. Neises, W. Steglich, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1978**, *17*, 522-524.
- [111] S. K. Chaudhary, O. Hernandez, *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20*, 95-98.

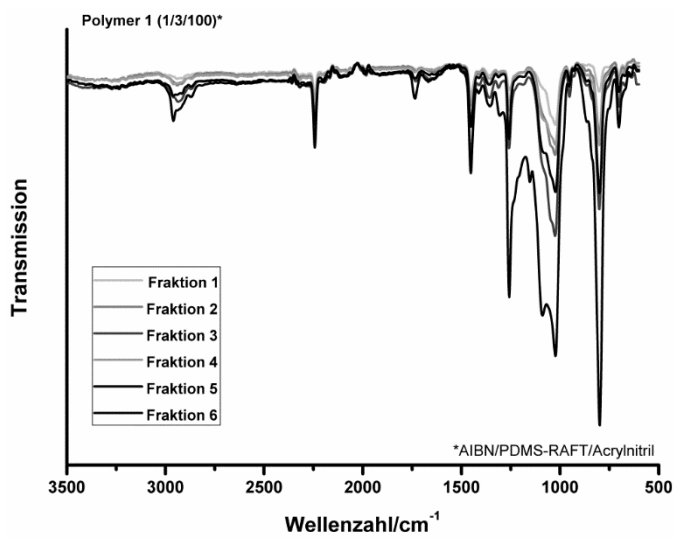
- [112] K. Matyjaszewski, S. Mu Jo, H.-j. Paik, S. G. Gaynor, *Macromolecules* **1997**, *30*, 6398-6400.
- [113] F. Canturk, B. Karagoz, N. Bicak, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2011**, *49*, 3536-3542.
- [114] A. Netzer, D. E. Hughes, *Water Res.* **1984**, *18*, 927-933.
- [115] Y. K. Kalpakli, İ. Koyuncu, *Anal. Chim.* **2007**, *97*, 1291-1302.
- [116] W. D. Fester, B. D. Huber, L. D. Wappes, Google Patents, **1983**.
- [117] S. Deng, Bai, J. P. Chen, *Langmuir* **2003**, *19*, 5058-5064.
- [118] S. Deng, R. Bai, J. P. Chen, *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, *260*, 265-272.
- [119] P. K. Neghlani, M. Rafizadeh, F. A. Taromi, *J. Hazard. Mater.* **2011**, *186*, 182-189.
- [120] S. Kobatake, H. J. Harwood, R. P. Quirk, D. B. Priddy, *Macromolecules* **1997**, *30*, 4238-4240.
- [121] C. J. Hawker, G. G. Barclay, A. Orellana, J. Dao, W. Devonport, *Macromolecules* **1996**, *29*, 5245-5254.
- [122] Y. Miura, Y. Sakai, I. Taniguchi, *Polymer* **2003**, *44*, 603-611.
- [123] A. M. Morgan, S. K. Pollack, K. Beshah, *Macromolecules* **2002**, *35*, 4238-4246.
- [124] M. Benaglia, A. Alberti, E. Spisni, A. Papi, E. Treossi, V. Palermo, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 2555-2562.
- [125] N. Aoyagi, T. Endo, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 3702-3709.
- [126] X.-H. Liu, G.-B. Zhang, X.-F. Lu, J.-Y. Liu, D. Pan, Y.-S. Li, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2006**, *44*, 490-498.
- [127] D. Pavlović, J. G. Linhardt, J. F. Künzler, D. A. Shipp, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 7033-7048.
- [128] C. Tang, T. Kowalewski, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2003**, *36*, 8587-8589.
- [129] Q. An, J. Qian, L. Yu, Y. Luo, X. Liu, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 1973-1977.
- [130] X.-H. Liu, Y.-G. Li, Y. Lin, Y.-S. Li, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2007**, *45*, 1272-1281.
- [131] A. R. Horrocks, J. Zhang, M. E. Hall, *Polym. Int.* **1994**, *33*, 303-314.
- [132] T. J. Xue, M. A. McKinney, C. A. Wilkie, *Polym. Degrad. Stab.* **1997**, *58*, 193-202.
- [133] M. Yu, C. Wang, Y. Zhao, M. Zhang, W. Wang, *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, *116*, 1207-1212.
- [134] J.-H. Ryu, S. Park, B. Kim, A. Klaiherd, T. P. Russell, S. Thayumanavan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9870-9871.

- [135] Freundchen, 1.0 Universal Public Domain Dedication, **2012**.
- [136] G. Camino, S. M. Lomakin, M. Lagueard, *Polymer* **2002**, *43*, 2011-2015.
- [137] A. Ferrari, S. Rodil, J. Robertson, *Physical Review B* **2003**, *67*.
- [138] Y. Guo, Y. Zheng, M. Huang, *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 3102-3108.
- [139] V. Mittal, *Functional Polymer Blends: Synthesis, Properties, and Performance*, Taylor & Francis, **2012**.
- [140] L. A. Utracki, *Polymer Blends Handbook*, Springer, **2003**.
- [141] P. Bajaj, R. B. Chavan, B. Manjeet, *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry* **1985**, *22*, 1219-1239.
- [142] I. V. Ermakov, A. I. Rebrov, A. D. Litmanovich, N. A. Platé, *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 1415-1418.
- [143] O. W. WEBSTER, *Science* **1991**, *251*, 887-893.
- [144] N. V. Tsarevsky, B. S. Sumerlin, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2005**, *38*, 3558-3561.
- [145] E. J. Enholm, M. E. Gallagher, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3397-3399.
- [146] J. Li, J. Ren, Y. Cao, W. Yuan, *Polymer* **2010**, *51*, 1301-1310.
- [147] J.-L. Zhu, H. Cheng, Y. Jin, S.-X. Cheng, X.-Z. Zhang, R.-X. Zhuo, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 4433-4441.

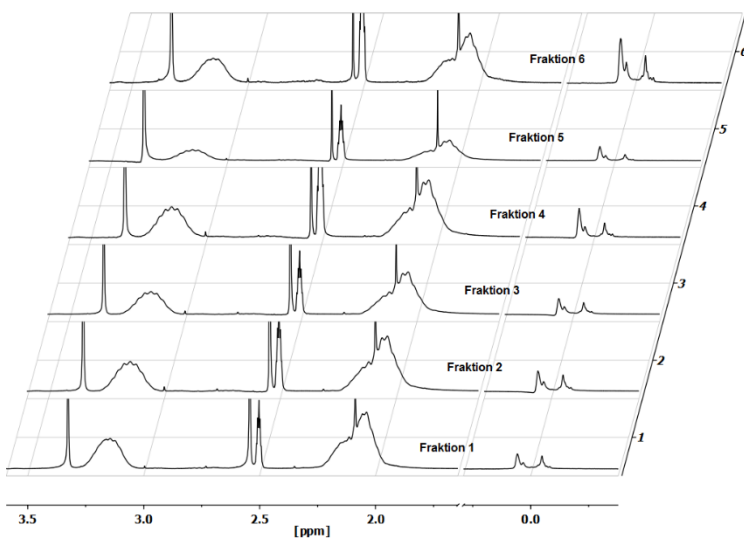
9. Anhang



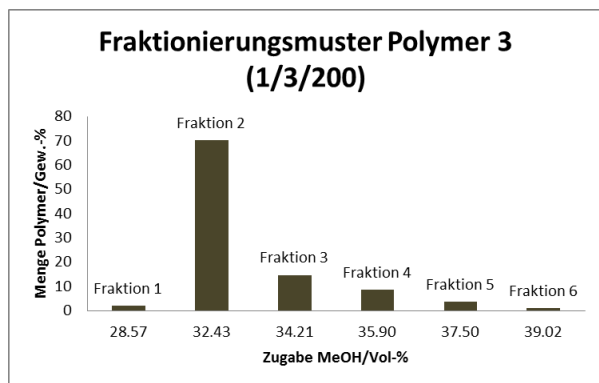
A 1 Fraktionierungsmuster von Polymer 1.



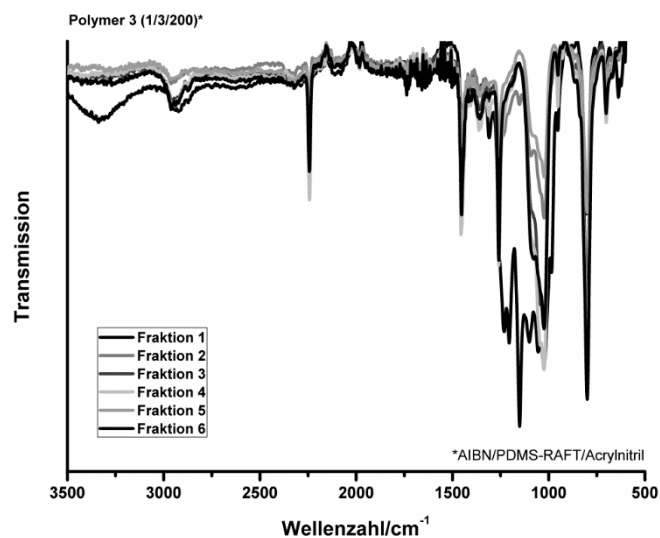
A 2 IR-Spektren der Fraktionen von Polymer 1.



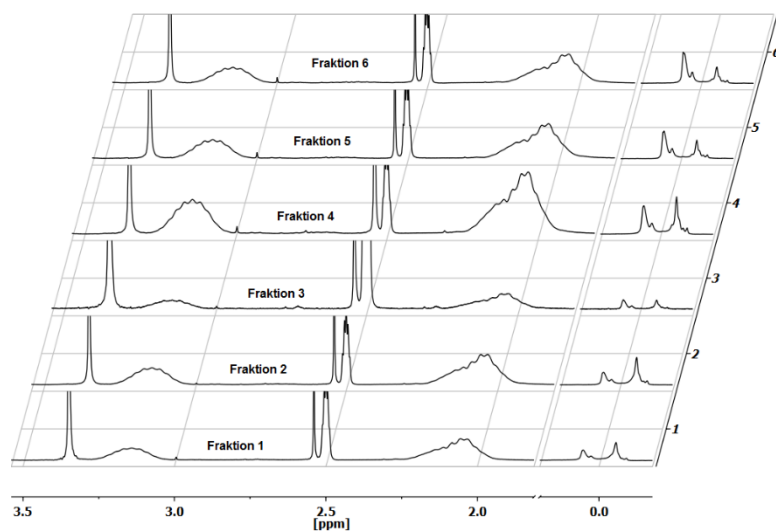
A 3 ¹H NMR-Spektren der Fraktionen von Polymer 1.



A 4 Fraktionierungsmuster von Polymer 3.

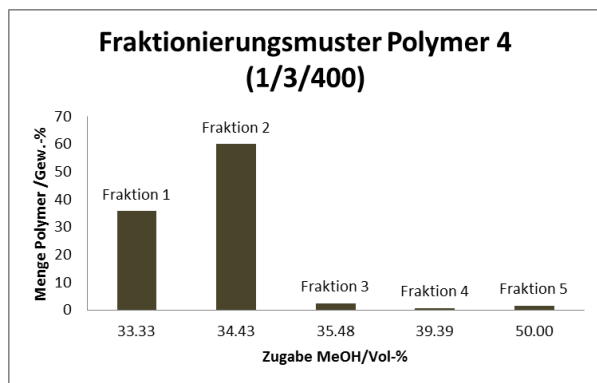


A 5 IR-Spektren der Fraktionen von Polymer 3.

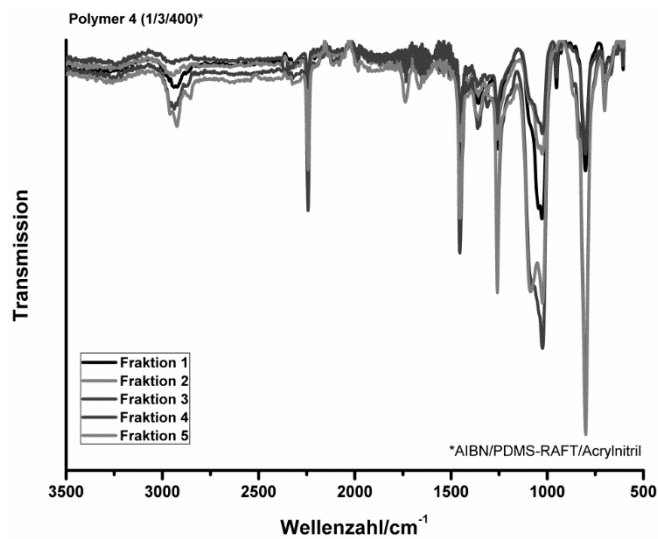


A 6 ¹H NMR-Spektren der Fraktionen von Polymer 3.

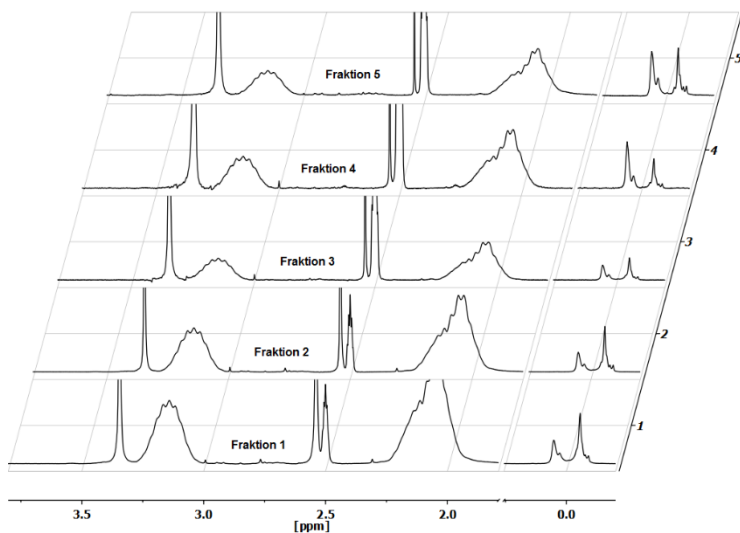
9. Anhang



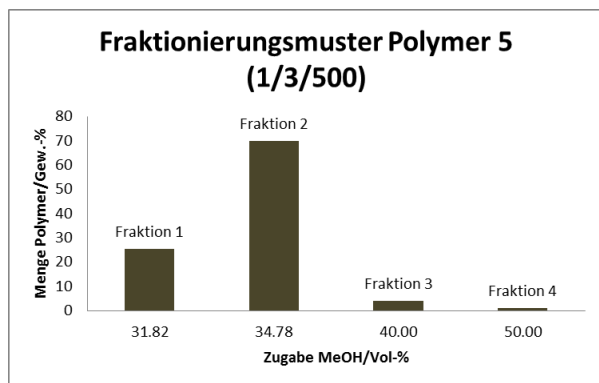
A 7 Fraktionierungsmuster von Polymer 4.



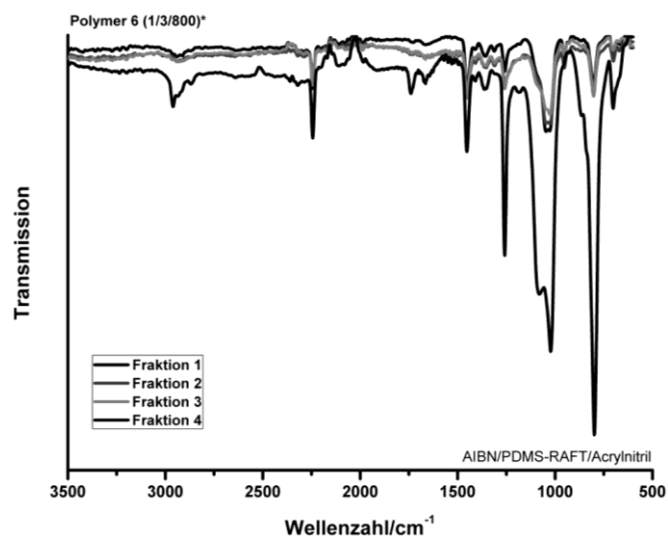
A 8 IR-Spektren der Fraktionen von Polymer 4.



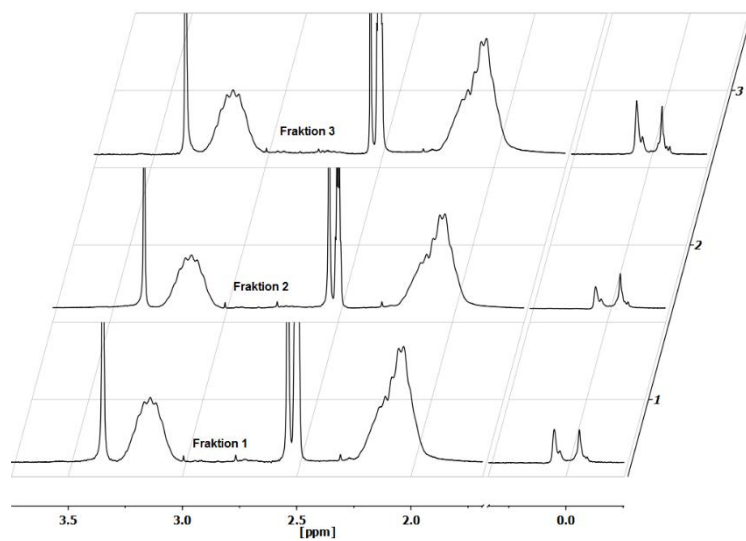
A 9 ¹H NMR-Spektren der Fraktionen von Polymer 4.



A 10 Fraktionierungsmuster von Polymer 5.

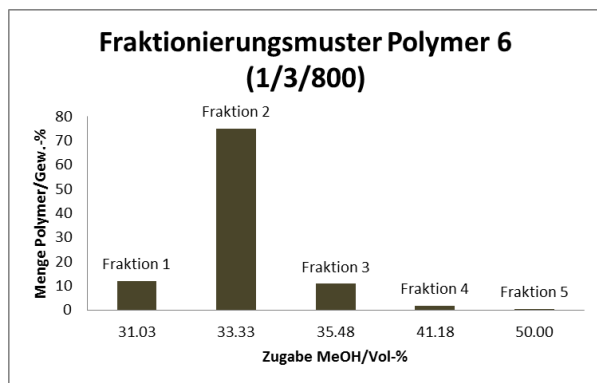


A 11 IR-Spektren der Fraktionen von Polymer 5.

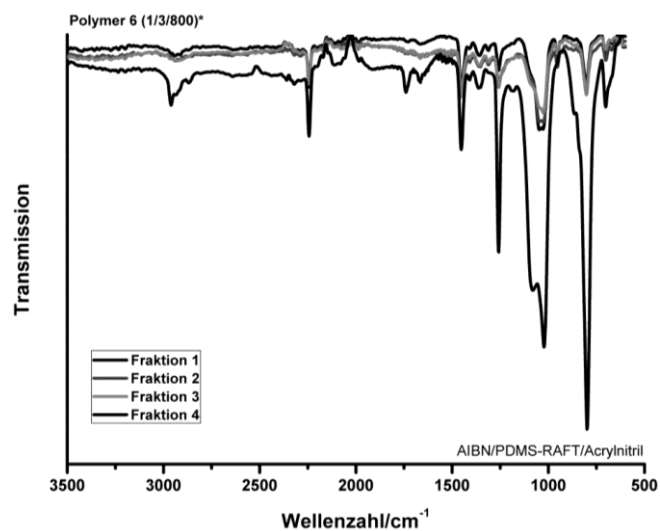


A 12 ¹H NMR-Spektren der Fraktionen von Polymer 5.

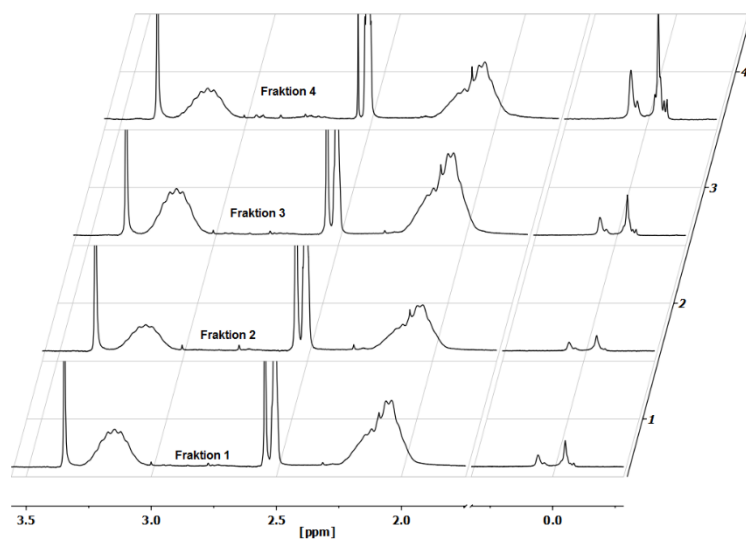
9. Anhang



A 13 Fraktionierungsmuster von Polymer 6.



A 14 IR-Spektren der Fraktionen von Polymer 6.



A 15 ¹H NMR-Spektren der Fraktionen von Polymer 6.