

Technische Universität München
Institut für Technische Chemie
Lehrstuhl für Makromolekulare Stoffe

Darstellung hochmolekularer und verzweigter Polyisobutene durch Einsatz von Makroinitiatoren, cyclischen Dienen und Initiatormonomeren

Marcus Schäfer

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. (komm.) Dr. W. Nitsch, em.

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr.-Ing. O. Nuyken

2. Priv.-Doz. Dr. F. E. Kühn

Die Dissertation wurde am 26.03.2002 bei der Technischen Universität München ein-
gereicht und durch die Fakultät für Chemie am 29.05.2002 angenommen.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 1998 bis März 2002 am Lehrstuhl für Makromolekulare Stoffe im Institut für Technische Chemie der Technischen Universität München unter der Leitung von Prof. Dr.-Ing. O. Nuyken durchgeführt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Oskar Nuyken für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, die interessante Themenstellung sowie die stete Betreuung.

Ein besonderer Dank gilt auch Frau Dr.-Ing. Heidi Samarian für die sorgfältige Durchsicht des Manuskripts und für ihre Unterstützung während der gesamten Anfertigung dieser Doktorarbeit.

Dr. Gerhard Langstein möchte ich für seine stete Diskussionsbereitschaft und für viele hilfreiche Hinweise danken. Dr. Martin Grasmüller möge immer „im grünen Bereich“ bleiben, Dr. Jürgen Ismeier sei für viele Anregungen gedankt.

Ich danke PD Fritz Kühn für die Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Polycyclopentadienen. Anja Spiegel sei gedankt für ihre Hilfe bei der Ozonolyse.

Prof. Ian Manners ermöglichte mir einen unvergesslichen Forschungsaufenthalt in Toronto, wofür ich ihm herzlichst danken möchte.

Meinen Laborkollegen Josef Bayer, Anton Förtig, Karin Lüdtkke, Uli Frenzel und Michael Bayerl möchte ich für die herzliche Arbeitsatmosphäre danken. Weiterhin danke ich allen „Makros“ für ihre Kollegialität und die außergewöhnlich gute Stimmung.

Der Konrad-Adenauer-Stiftung e.V. danke ich für das Stipendium, der Bayer AG, Leverkusen für die Bereitstellung von Sachmitteln.

*Nur für heute werde ich mich bemühen, den Tag zu erleben,
ohne das Problem meines Lebens auf einmal lösen zu wollen.*

(Johannes XXIII)

*Meinen Eltern, Großeltern, Alexander
und
Saskia*

Inhaltsverzeichnis

Kapitel 1

Einleitung

1.1. Kautschuk	1
1.2. Polyisobuten	2
1.2.1. Eigenschaften und Bedeutung von Polyisobuten	2
1.2.2. Stand der Technik	5
1.3. Butylkautschuk	6
1.3.1. Eigenschaften und Bedeutung von Butylkautschuk	6
1.3.2. Stand der Technik	8
1.3.2.1. Fällungsverfahren	8
1.3.2.2. Lösungsverfahren	10
1.3.2.3. Halogenierung	11
1.3.2.4. Vulkanisation	12
1.4. Exxpro [®] Butyl	13

Kapitel 2

Strategie

2.1. Motivation	16
2.2. Lösungsansätze	17

Kapitel 3

Makroinitiatoren

3.1. Stand der Technik	19
3.2. Synthese von Makroinitiatoren mittels radikalischer Polymerisation	22

3.3. Untersuchung von Polychlormethylstyrol und seinen Derivaten als Makroinitiator für die Isobutenpolymerisation.	31
3.3.1. Stand des Wissens	31
3.3.2. Synthese der Makroinitiatoren	32
3.3.3. Graftexperimente mit PCMS	35
3.3.4. Graftexperimente mit P(CMS-co-MMA)	42
3.3.4.1. Stand der Technik	42
3.3.4.2. Copolymerisation von CMS und MMA im DPE-System	43
3.4. Synthese von Makroinitiatoren mittels ionischer Copolymerisation	48
3.5. Zusammenfassung	53

Kapitel 4

Cyclische Diene als Comonomer

4.1. Strategie	54
4.2. Bedeutung und Eigenschaften von Cyclopentadien	57
4.2.1. Gewinnung von Cyclopentadien	57
4.2.2. Homopolymerisation von Cyclopentadien (Cp)	58
4.2.2.1. Thermische Polymerisation von Cp	58
4.2.2.2. Kationische Polymerisation von Cp	59
4.3. Bisherige Arbeiten	62
4.4. Copolymerisation von Isobuten und Methylcyclopentadien (MeCp)	63
4.4.1. Theoretische Grundlagen	63
4.4.2. Auswahl des Polymerisationssystems	66
4.4.3. Vergleich von MeCp mit verschiedenen Comonomeren	66
4.5. Versuche zur Optimierung der Copolymerisation	

von Isobuten mit MeCp	71
4.5.1. Reaktionszeit	72
4.5.2. Erhöhung des Comonomerenanteils	81
4.5.3. Variation der Reaktionstemperatur	87
4.5.4. Einsatz von Initiatormonomeren und Makroinitiatoren	90
4.5.5. Variation des Polymerisationssystems	97
4.5.5.1. Copolymerisation in heterogener Phase	98
4.5.5.2. Copolymerisation im Living-System	98
4.6. Zusammenfassung der Ergebnisse	99

Kapitel 5

Initiatormonomere

5.1. Das Initiatormonomerkonzept	101
5.1.1. Inimere und AB ₂ -Monomere	101
5.1.2. Inimerpolymerisation	104
5.2. Allylchloride und ihre Funktion als Inimere	105
5.3. Homopolymerisation von Allylchloriden	108
5.3.1. Literaturbekannte Reaktionen	109
5.3.2. Homopolymerisation im Hexan-System	110
5.4. Copolymerisation von Allylchloriden mit Isobuten	113
5.4.1. Vergleichsexperimente mit CMS	113
5.4.2. Variation des Initiator/Monomer-Verhältnisses	118
5.4.3. Kinetik	121
5.4.4. Austausch des Polymerisationssystems	126
5.4.5. Einsatz weiterer Allylchloride	128
5.4.6. Copolymerisation	133
5.5. Experimente mit Methylaluminoxan (MAO)	135
5.5.1. Untersuchung von Verzweigungsreaktionen	136
5.5.2. Variation des Verhältnisses Coinitiator/Inimer	139

5.5.3. Copolymerisation	141
5.6. Zusammenfassung	146

Kapitel 6

Zusammenfassung und Potenzialabschätzung

6.1. Zusammenfassung	148
6.2. Potenzialabschätzung	150

Kapitel 7

Experimenteller Teil

7.1. Allgemeiner Teil	155
7.1.1. Geräte und Hilfsmittel	155
7.1.2. Chemikalien und Lösemittel	156
7.2. Darstellung der Makroinitiatoren	157
7.3. Pfropfungsexperimente	163
7.4. Versuche mit Isobuten und Methylcyclopentadien	165
7.4.1. Copolymerisation	165
7.4.2. Ozonolyse	167
7.4.3. Homopolymerisation von MeCp mittels heterogener Katalyse	168
7.4.3.1. Allgemeines	168
7.4.3.2. Polymerisation	168
7.4.3.3. Kontrollexperiment zum Nachweis der heterogenen Katalyse	169
7.5. Versuche mit Allylchloriden	169

Literaturverzeichnis	171
----------------------	-----

Abkürzungsverzeichnis	183
-----------------------	-----

Kapitel 1

Einleitung

1.1. Kautschuk

Kautschuk ist die Bezeichnung für unvernetzte, aber vernetzbare Polymere mit gummielastischen Eigenschaften bei Raumtemperatur [1]. Das Wort Kautschuk bedeutet weinender Baum (indianisch: cahuchu) und bezieht sich auf das Gewinnen des Naturkautschuks (NR) durch sichelförmiges Anschneiden des Kautschukbaumes *Hevea Brasiliensis* (vgl. Abb. 1.1).



Abbildung 1.1: Gewinnung von Naturkautschuk.

Der gewonnene Latex wird filtriert und der enthaltene Kautschuk durch Zugabe von Essigsäure koaguliert. Danach wird das Polymer gewaschen, zu Fellen ausgewalzt und anschließend getrocknet. Im letzten Schritt werden die Felle zu Ballen gepresst und sind dann versandfertig. Naturkautschuk besitzt Polyisoprenstruktur und ist daher hochgradig ungesättigt (vgl. Abb. 1.2).

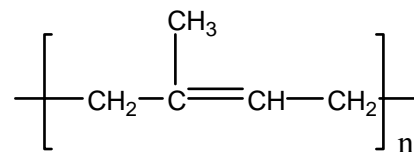


Abbildung 1.2: Strukturformel von Naturkautschuk (NR).

Das breite Eigenschaftsprofil von NR sowie von verschiedenen synthetischen Kautschuke hat zu einem großen industriellen Interesse geführt. In dieser Arbeit wird vor allem auf Polyisobuten und Butylkautschuk eingegangen.

1.2. Polyisobuten

1.2.1. Eigenschaften und Bedeutung von Polyisobuten

Polyisobuten (PIB) ist ein Kautschuk, der durch kationische Polymerisation von Isobuten hergestellt wird (vgl. Abb. 1.3).

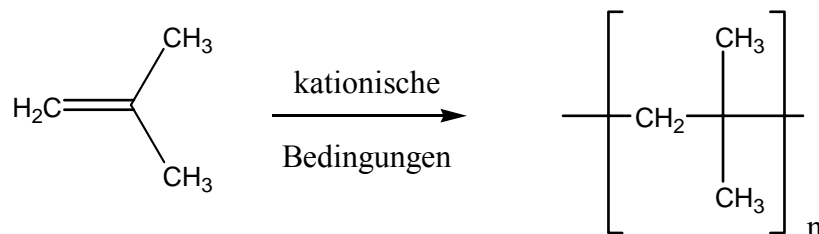


Abbildung 1.3: Darstellungsschema von Polyisobuten unter kationischen Bedingungen.

PIB ist auch im Falle hoher Molmassen ein vollständig lineares Polymer, dessen Monomereinheiten über Kopf-Schwanz-Verknüpfung miteinander verbunden sind. Der Platzanspruch der Methylgruppen führt dazu, dass das Polymermolekül eine helikale Struktur ausbildet [2].

Die ersten Versuche zur Polymerisation von Isobuten können bis 1873 zurückverfolgt werden [3]. Die Oligomerisierung von Isobuten gelang *Lebedew* im Jahre 1925 [4,5]. Ein industrielles Interesse an Isobuten wurde aber erst durch die Polymerisation des Monomeren zu einem hochmolekularen und elastischen Produkt hervorgerufen [6,7]. Isobuten wurde mit Hilfe der Lewis-Säuren AlCl_3 und BF_3 polymerisiert, wobei schon die entscheidende Bedeutung niedriger Prozesstemperaturen für das Erzielen hoher Polymerisationsgrade erkannt wurde [8]. *Flory* stellte 1953 den Zusammenhang zwischen Molmasse und Temperatur her [9]:

$$\lg \bar{M}_n = k \cdot \frac{1}{T}$$

\bar{M}_n = Zahlenmittel der Molmasse, k = Konstante, T = Temperatur

Je höher die Temperatur ist, desto niedriger ist folglich die Molmasse.

PIB hat viele Eigenschaften, die das Polymer wirtschaftlich interessant machen. Bei der Herstellung ist wichtig, dass Isobuten ein sehr preiswertes Monomer ist, das aus der C_4 -Fraktion des Erdöls gewonnen wird. Je nach Crack-Verfahren können 15 (Fluid Catalytic Cracking) bis 26 (Naphta Steam Cracking) Gewichtsprozent Isobuten aus der C_4 -Fraktion gewonnen werden [10]. Die Dehydrierung von Isobutan oder die Dehydroxylierung von Isopropanol spielten nur eine untergeordnete Rolle. Die Weltproduktion an Isobuten betrug 1984 ca. $1 \cdot 10^7$ Tonnen und blieb in den letzten Jahren nahezu konstant.

Viele Eigenschaften von PIB hängen im Wesentlichen von der Molmasse ab [11]. Glücklicherweise ist das Polymer auch einfach über einen weiten Molmassenbereich herstellbar. PIB ist ein vollständig gesättigtes Polymer, das nur aus Kohlen- und Wasserstoff besteht. Daraus resultiert eine hohe Beständigkeit gegen Chemikalien (z. B. Säuren und Basen) sowie gegenüber Umwelteinflüssen (z. B. Wärme und Ozon) [12,13]. Weiterhin ist PIB wasserabweisend [14], in Kohlenwasserstoffen löslich, und hat eine kleine Dielektrizitätskonstante ($\epsilon_r = 2,1 - 2,3$) [15]. PIB ist ein Kautschuk mit einer Glasübergangstemperatur von -73 °C [16]. Einige Anwendungen beruhen auf der hohen Kälteflexibilität von PIB. Zu den wichtigsten Eigenschaften von PIB gehört, dass es eine geringe Gaspermeabilität ($D = 0,081 \cdot 10^{-6}\text{ cm}^2/\text{s}$) [17], sowie eine hohe Dämpfung besitzt (E-Modul = $0,7 - 1,5 \cdot 10^6\text{ Pa}$) [18].

Die wichtigsten Eigenschaften und die daraus resultierenden Anwendungen sind in Tabelle 1.1 zusammengefasst:

Tabelle 1.1: Eigenschaften und Anwendungen von PIB.

Eigenschaft	Anwendung	Molmasse
Löslichkeit in Kohlenwasserstoffen, Temperaturbeständigkeit, chemische Beständigkeit, niedrige Dielektrizitätskonstante	Öladditive, Klebstoffzusätze, Elektroisoleröle	Ölige Flüssigkeiten 300 - 3.000 g/mol
wasserabweisend, Resistenz gegen Umwelteinflüsse, Klebrigkeit, Biokompatibilität	Dichtungsmassen, Klebstoffe, Schmiermittelzusätze, Kaugummi	Hochviskose Stoffe 40.000 – 120.000 g/mol
Elastizität, chemische Beständigkeit, niedrige Dielektrizitätskonstante	Polymeradditive, unvernetzte Kautschukartikel, Isolierungen	Elastische Werkstoffe 300.000 – 3 Mio. g/mol

1.2.2. Stand der Technik

Die Polymerisation von Isobuten ist aufwendig, da zur Herstellung von hochmolekularen Produkten an die Reinheit aller Substanzen hohe Ansprüche gestellt werden. PIB wird im wesentlichen durch zwei Verfahren hergestellt. Die BASF AG entwickelte das Bandverfahren, wobei Isobuten kontinuierlich in siedendem Ethen mit BF_3 als Initiator hergestellt wird [19] (vgl. Abb. 1.4). Eine 1:1 Volumenmischung von Isobuten mit Ethen wird durch Zugabe einer Initiatorlösung von BF_3 in Ethen polymerisiert.

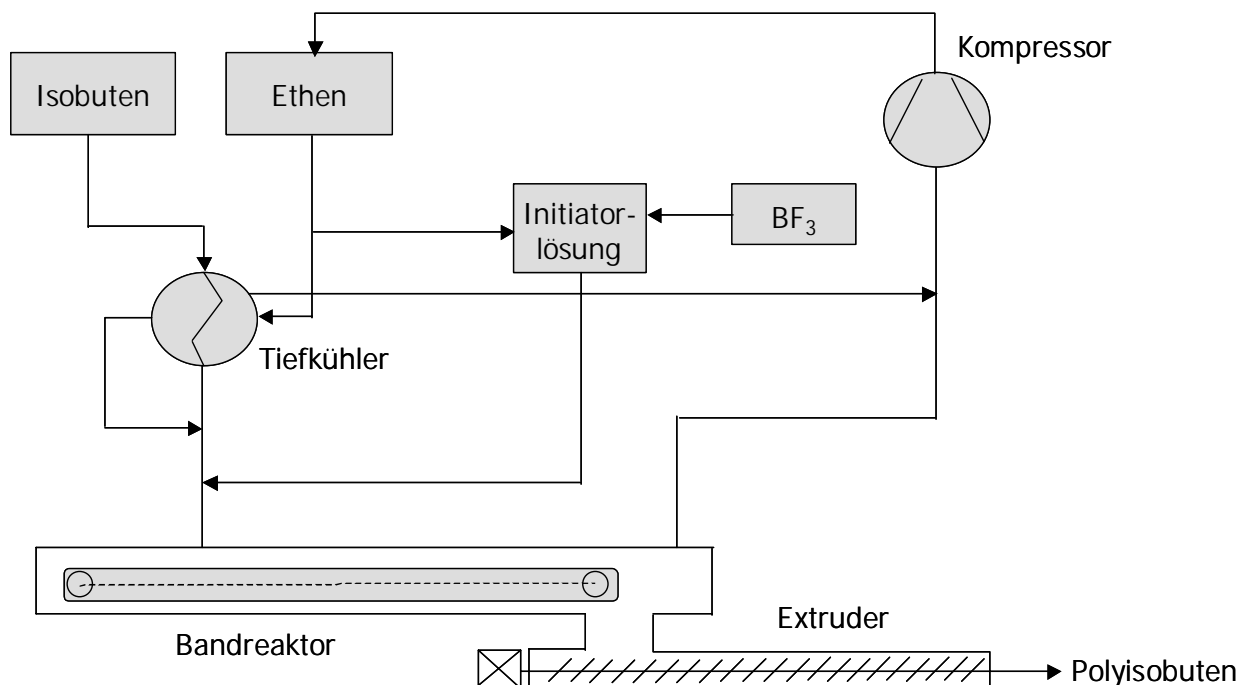


Abbildung 1.4: Bandverfahren zur Herstellung von Polyisobuten (schematisch).

Die freiwerdende Reaktionsenthalpie wird durch Verdampfen des Ethens abgeführt, welches komprimiert und wieder eingesetzt wird. Das Polymer wird mittels eines Reaktivbandreaktors in einen Extruder überführt. Anstelle von Ethen wird auch Isobutan als Lösemittel bei -10 °C verwendet, wenn niedermolekulare Polyisobutene erhalten werden sollen. Zusätzlich kann auch Diisobuten als Regler eingesetzt werden [20].

Das zweite Verfahren ist das Fällungsverfahren, das dem Prozess zur Darstellung von Butylkautschuk sehr ähnlich ist und weiter unten (1.3.2.1) genauer dargestellt wird. Mit Hilfe dieses Verfahrens werden ebenfalls hochmolekulare Polyisobutene hergestellt.

Polyisobuten ist aufgrund der oben genannten Eigenschaften ein vielseitig einsetzbarer Kautschuk, der wirtschaftliche Bedeutung hat. Allerdings sind die Anwendungen des Homopolymers durch einen wichtigen Nachteil begrenzt: Homo-Polyisobutene sind aufgrund mangelnder funktioneller Einheiten nicht vulkanisierbar. Die Lösung dieses Problems führte zu einem neuen Produkt, dem Butylkautschuk.

1.3. Butylkautschuk

1.3.1. Eigenschaften und Bedeutung von Butylkautschuk

Kommerziell erhältliche Isobutencopolymere können in vier Produktfamilien unterteilt werden: Butylkautschuk, halogenierte Butylkautschuke, verzweigte Butylkautschuke und Kautschuke aus Poly(isobuten-co-4-brommethylstyrol). Butylkautschuk (IIR) ist ein Copolymer aus Isobuten und 0,5 – 4 Mol-% Isopren. Es ist das bedeutendste Isobutencopolymer und wird seit 1943 großtechnisch produziert [21-23]. Obwohl Isopren durch Übertragungsreaktionen die Molmasse von Butylkautschuk stark vermindert, wird es aufgrund seines niedrigen Preises bevorzugt [24]. Unter den typischen technischen Bedingungen polymerisiert Isopren zu 90 – 95 % in 1,4-Verknüpfung (vgl. Abb. 1.5). Die U.S.-Regierung unterstützte und förderte im Zusammenhang mit dem zweiten Weltkrieg die Forschung und Entwicklung von IIR (Rubber Procurement Program).

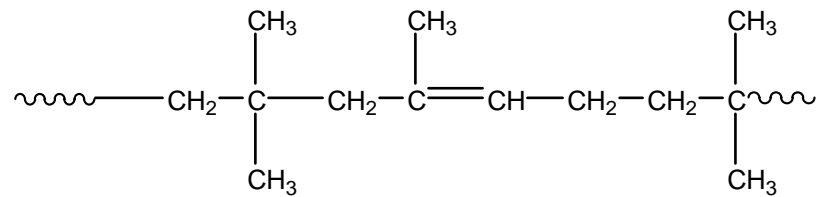


Abbildung 1.5: Strukturausschnitt von IIR mit einer 1,4-verknüpften Isopreneinheit.

Die wichtigen Eigenschaften des Homopolymeren sind auch im Copolymeren enthalten. Hinzu kommt, dass IIR im Vergleich zu PIB vulkanisierbar ist [25]. Der Kompromiss zwischen einem vollständig gesättigten Polymer (PIB), das sehr stabil ist, und einem hochgradig ungesättigten Polymer (NR), das gut vulkanisierbar ist, ist als das Konzept der limitierten Funktionalitäten bekannt geworden.

Mit den vernetzten Polymeren IIR ist es möglich, neue Einsatzbereiche zu erschließen. Die beiden wichtigsten Einsatzbereiche resultieren aus der geringen Gaspermeabilität¹ und der hohen Dämpfung von IIR [26,27]. Die hohe Dämpfung wird bei der Herstellung von Vibrationsdämpfern ausgenutzt. Die geringe Gaspermeabilität, die in etwa um den Faktor 23 geringer als beim Naturkautschuk ist [12], führt zur wichtigsten Anwendung von IIR, der Innenbeschichtung von Reifen (vgl. Abb. 1.6).

¹ Butylkautschuk hat die geringste Gaspermeabilität aller kommerziell erhältlichen synthetischen Elastomere.

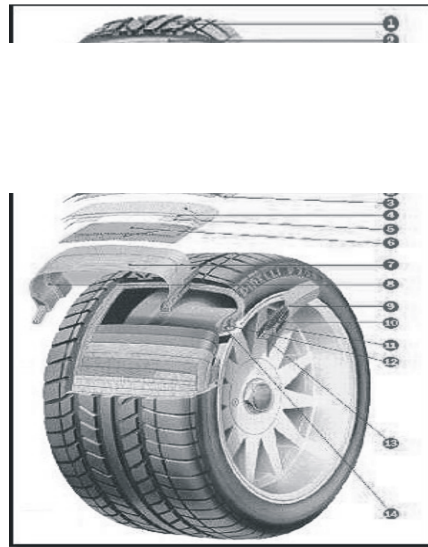


Abbildung 1.6: IIR wird aufgrund seiner geringen Gaspermeabilität zur Innenbeschichtung von Reifen verwendet.

Für die Verarbeitbarkeit von Butylkautschuk ist die Molmasse sehr wichtig. Je höher diese ist, desto höher ist auch die Festigkeit des unvernetzten Kautschuks, die als „green strength“ bezeichnet wird. Butylkautschuk mit hoher „green strength“ kann beim Reifenbau gut verarbeitet werden und kann hohe Mengen an Füllstoffen aufnehmen [28].

1.3.2. Stand der Technik

Butylkautschuk wird nach zwei Verfahren produziert. Das Fällungsverfahren ist der vorherrschende Prozess und sehr ähnlich dem Verfahren zur Darstellung hochmolekularer Polyisobutene. Das Lösungsverfahren spielt eher eine untergeordnete Rolle.

1.3.2.1. Fällungsverfahren

Das wichtigste Verfahren zur Herstellung von Butylkautschuk ist das Fällungsverfahren (vgl. Abb. 1.7).

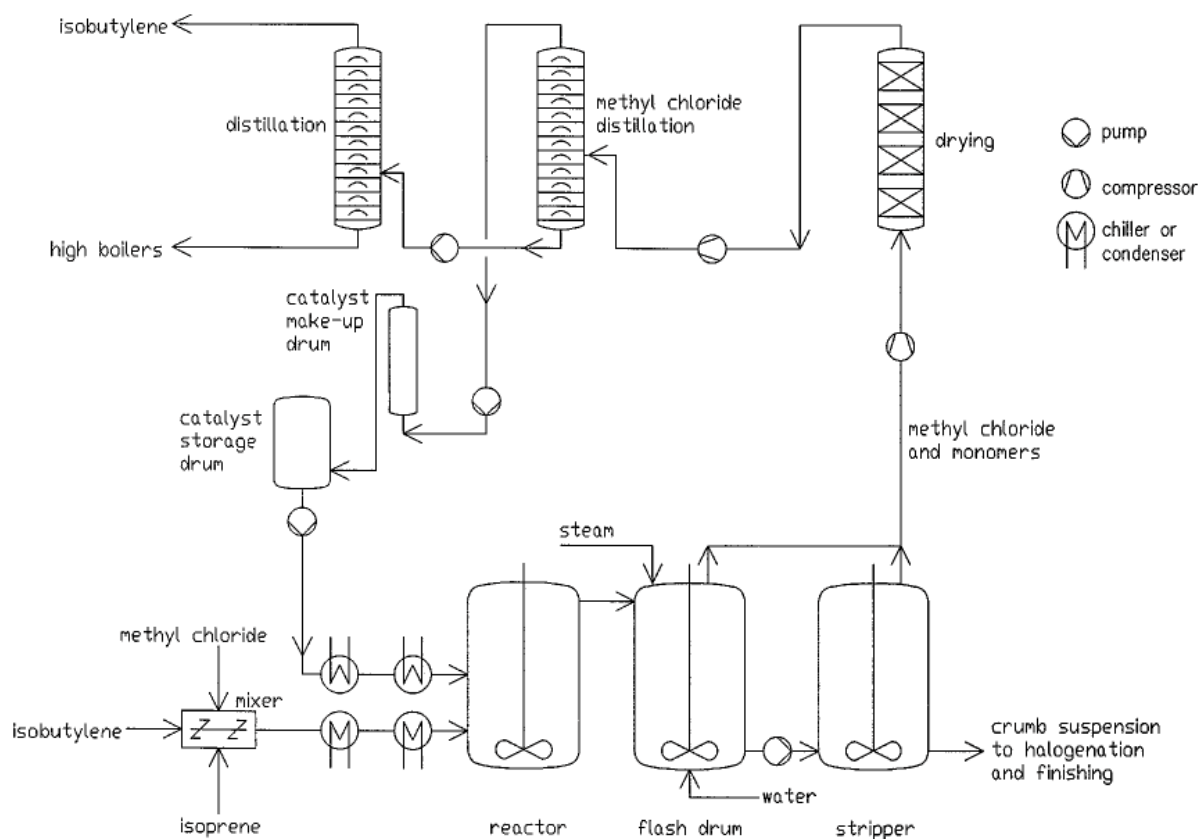


Abbildung 1.7: Schematische Darstellung des Fällungsverfahrens zur Herstellung von Butylkautschuk [29].

In einem kontinuierlichen Prozess werden hochreines Isobuten (Reinheit > 99,9%) und Isopren in Methylchlorid gelöst. Die Mischung enthält ca. 25 – 40 Gewichtsprozent Isobuten und 0,4 – 1,4 Gewichtsprozent Isopren. Sie wird auf -100 °C abgekühlt und in einen Reaktor überführt. In den Reaktor wird zusätzlich eine Suspension aus AlCl_3 in Methylchlorid eingespritzt². Die eigentliche Initiierung findet durch Protonen statt, die durch Reaktion der Lewis-Säure mit Restspuren von Wasser gebildet werden. Das Copolymer entsteht innerhalb von Sekunden und fällt aus, da Methylchlorid kein Lösemittel für IIR ist. Die Wachstumsgeschwindigkeit von IIR ist jedoch größer als die

² Die Initiatorlösung wird hergestellt, indem Methylchlorid durch ein AlCl_3 -Festbett gepresst wird [30]. Anschließend wird die konzentrierte Lösung verdünnt und die Initiatorkonzentration neu eingestellt. Der Initiator wird gelagert und bei ca. -100 °C eingespritzt.

Fällungsgeschwindigkeit, so dass die Polymere weiter wachsen. Die Reaktorinnentemperatur ist kleiner als die Glasstemperatur, daher liegt das Polymer als Suspension kleiner, harter Feststoffteilchen vor. Die freiwerdende Reaktionswärme wird durch Siedekühlung mit flüssigem Ethen abgeleitet. Der Reaktionsraum wird vom Boden her durch eine axiale Vorlaufpumpe durchmischt, so dass die Suspension durch die Kühlelemente zirkuliert. Die Feststoffmasse wird weiter nach oben befördert und fließt durch ein Überlaufrohr in den nächsten Reaktor. Im zweiten Reaktor wird die Suspension, die 25 – 35 Gewichtsprozent Kautschuk enthält, mit Dampf und heißem Wasser versetzt, um Restmonomer und Methylchlorid auszutreiben. Während des Stripp-Prozesses agglomerieren die einzelnen Teilchen, wobei die Größe der Partikel durch Zugabe von Stearaten kontrolliert wird.

Die Produktion von IIR beträgt in Abhängigkeit von der Monomerkonzentration, dem Durchfluss und dem Umsatz ca. 4 t/h. Ein wichtiges Problem ist das Reaktor-Fouling. IIR bildet einen dünnen Film auf den Kühlspiralen und vermindert den Wärmeübertrag. Es bilden sich Agglomerate, die die weitere Zirkulation des Produktes verhindern. Um die Anlage nicht herunterfahren zu müssen, wird zu diesem Zeitpunkt die Produktion auf einen zweiten Reaktor umgeleitet. Der erste Reaktor wird unterdessen mit heißem Lösemittel gereinigt.

1.3.2.2. Lösungsverfahren

Ein anderes Verfahren, das zur Herstellung hochmolekularer Polyisobutene verwendet wird, ist das Lösungsverfahren, welches hauptsächlich in Russland angewandt wurde [31]. Alkane ($C_5 - C_7$) werden als Lösemittel, ein Aluminiumalkylchlorid als Coinitiator verwendet. Der Vorteil des Verfahrens ist, dass auf den Einsatz von halogenierten Kohlenwasserstoffen verzichtet wird. Dadurch entfällt auch der Austausch des Lösemittels für den nachfolgenden

Halogenierungsprozess. Der entscheidende Nachteil des Verfahrens besteht aber in der hohen Viskosität der Lösung. Daher kann im Vergleich zum Fällungsverfahren nur ein geringer Masseanteil an Polymer erreicht werden. Dementsprechend muss deutlich mehr Lösemittel gekühlt, entfernt und zurückgeführt werden, wodurch der Prozess kostspieliger als das Fällungsverfahren wird [32].

1.3.2.3. Halogenierung

Butylkautschuk ist vulkanisierbar, er hat aber aufgrund des Konzeptes der limitierten Funktionalität nur eine geringe Anzahl von Doppelbindungen. Eine wesentliche Verbesserung erhält man durch die Halogenierung von IIR. Es ist möglich, den Kautschuk zu bromieren (BIIR) oder zu chlorieren (CIIR). *Goodrich* hat 1954 die Bromierung von IIR kommerzialisiert (Hycar™ 2202) [33]. CIIR wurde 1961 von Exxon eingeführt [30,34]. Die Halogenierung von IIR findet in Hexan statt. Dafür wird entweder fertiger Butylkautschuk gelöst oder die Suspension aus dem Fällungsverfahren direkt verwendet. In diesem Fall muss aber das Lösemittel vorher ausgetauscht werden. Die Kautschuklösung wird anschließend mit dem elementaren Halogen versetzt. Chlorgas ist äußerst reaktiv und wird als verdünnte Lösung oder als Gas eingesetzt, Brom wird als Flüssigkeit zugegeben. In Abwesenheit von Licht und Radikalen liegt der Halogenierung von IIR ein ionischer Mechanismus zugrunde [35-39]. Das Halogen bildet im ersten Schritt mit der Doppelbindung ein Haloniumion. Aufgrund des sterischen Anspruchs der Methylgruppe in β -Position kommt es nicht zur Addition des zweiten Atoms. Stattdessen wird ein Proton abstrahiert. Durch Umlagerung oder die Addition der freigewordenen Brönstedt-Säure entstehen verschiedene Produkte. Weiterhin sind auch nachgelagerte Eliminierungsreaktionen möglich, die zur Ausbildung von konjugierten Systemen führen (vgl. Abb. 1.8).

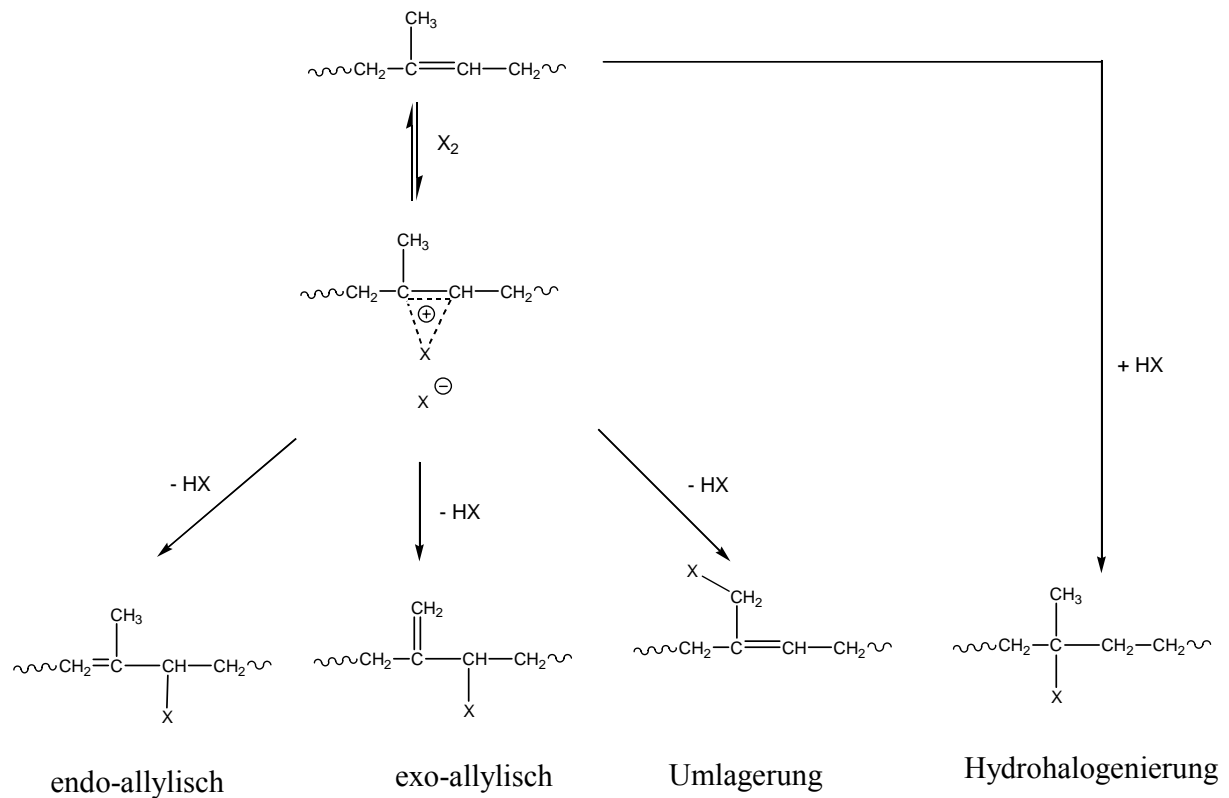


Abbildung 1.8: Schematische Darstellung der Halogenierung von IIR.

Das exo-allylische Produkt liegt zu über 80 % vor. In Abhängigkeit von der Temperatur und dem Säuregehalt kommt es zu Umlagerungen und Hydrohalogenierung.

1.3.2.4. Vulkanisation

Die Vulkanisation von Naturkautschuk wurde 1839 von *Goodyear* durchgeführt [19]. Sie ist ein Vernetzungsvorgang über Schwefelbrücken. Die Vulkanisation von IIR wird meist mit Schwefel unter Verwendung von organischen Beschleunigern durchgeführt. Die allylischen Protonen werden im Verlauf der Reaktion durch Polysulfidketten ersetzt (vgl. Abb. 1.9). Halogenierte Butylkautschuke sind wesentlich einfacher zu vulkanisieren, da die Halogene deutlich bessere Abgangsgruppen als Wasserstoffatome sind.

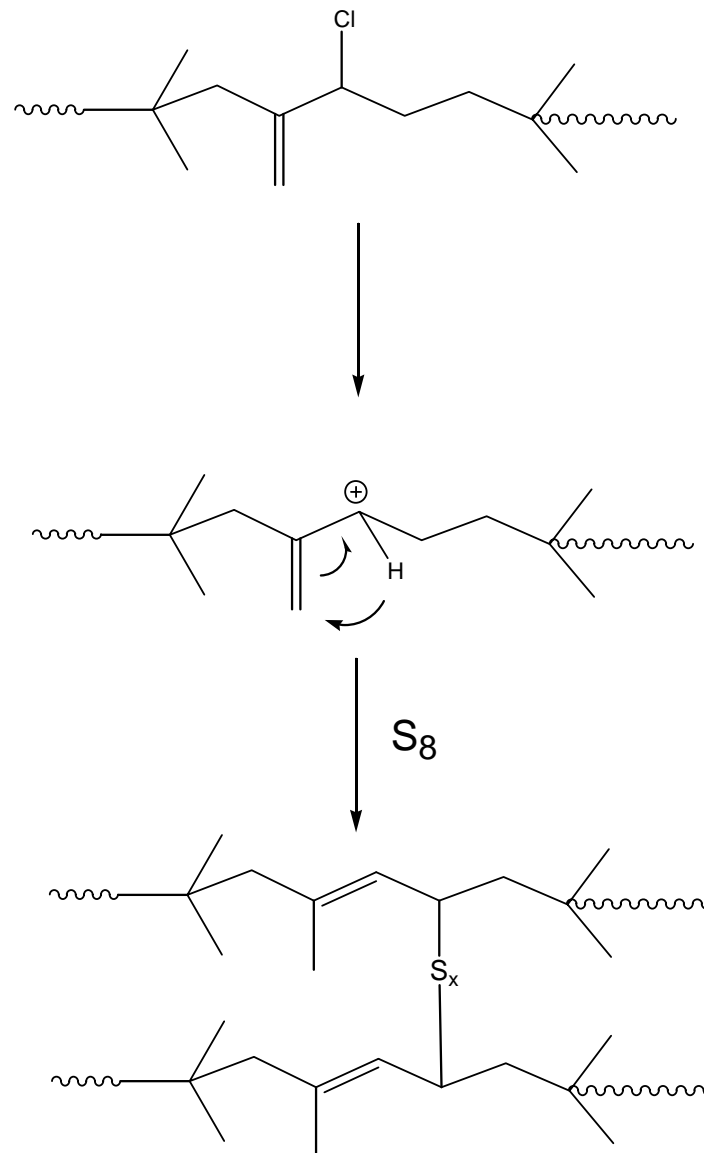


Abbildung 1.9: Schematische Darstellung der Vulkanisation von CIIR.

Es gibt verschiedene Vulkanisationsmöglichkeiten. Die Schwefelvulkanisation ist jedoch mit einem Anteil von ca. 75 % die Methode der Wahl³ [40].

1.4. Exxpro[®] Butyl

Industriell hergestellter Butylkautschuk enthält zu 0,5 – 4 Mol-% Isopreneinheiten. Ein Nachteil von IIR besteht in seiner mangelnden Alterungsbeständigkeit und Ozonresistenz. Die mangelnde Ozon-

³ Weitere Vulkanisationsmethoden sind die Vulkanisation mit Peroxiden (ca. 15 %), die Vulkanisation mit Phenol/Formaldehydharzen (ca. 2 %), sowie speziell angepasste Vulkanisationssysteme (ca. 10 %).

resistenz ist auf die im Rückgrat enthaltenen Doppelbindungen zurückzuführen. Es kann eine Fragmentierung der Kette durch ozonolytische Spaltung auftreten (vgl. Abb. 1.10).

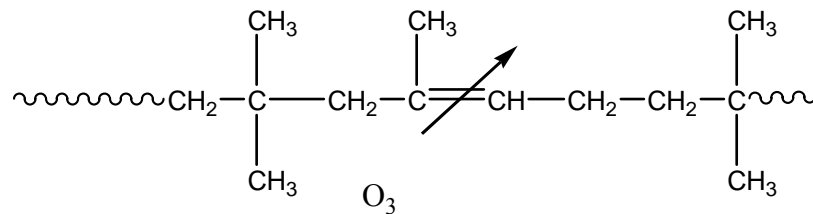


Abbildung 1.10: Ozonolytische Spaltung von Butylkautschuk. Bei linearen, nichtvernetzten Ketten führt diese Reaktion zum Molmassenabbau.

Erste Ideen zur Verbesserung der Ozonbeständigkeit entstanden in den Forschungslaboratorien der Firma EXXON, wo Isobuten mit geringen Mengen (2 – 5 Mol-%) *para*-Methylstyrol copolymerisiert wurde [41]. In einem zweiten Reaktionsschritt wurde das Polymer in Benzylstellung bromiert. Diese polymeranaloge Umsetzung führte zu einem Makroinitiator, der keine Doppelbindung im Rückgrat enthält. Der Bromierung mit Br₂ liegt ein radikalischer Mechanismus zugrunde [42] (vgl. Abb. 1.11).

Die Verwendung des Makroinitiators Exxpro[®] führt zu hochmolekularen Polyisobutenen. Da das Rückgrat keine Doppelbindungen enthält, findet auch kein ozonolytischer Abbau statt. Maximal in den Seitenketten können, sofern diese durch Copolymerisation Doppelbindungen enthalten, noch Fragmentierungsprozesse auftreten. Diese führen dann aber im Wesentlichen nur noch zum Verlust von funktionellen Einheiten, nicht jedoch zu größeren Verlusten in der Molmasse.

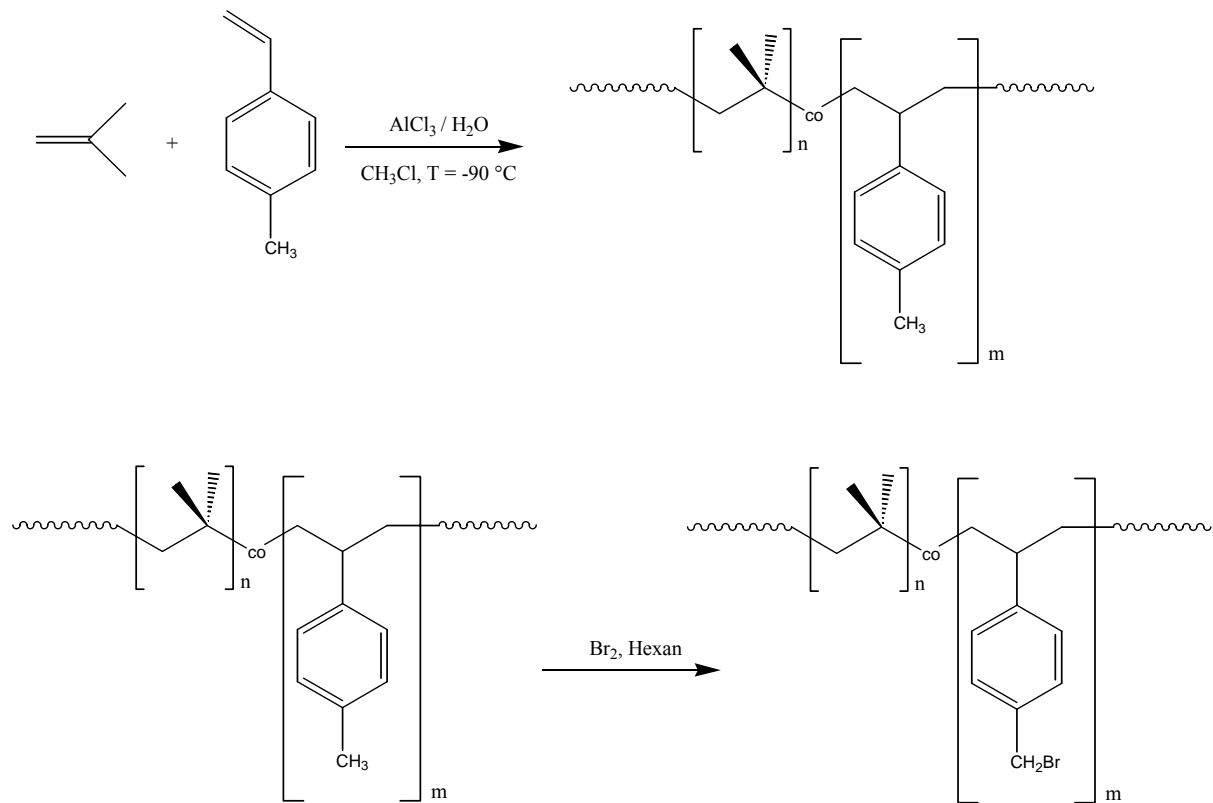


Abbildung 1.11: Schema zur Synthese von Exxpro[®] durch kationische Copolymerisation von Isobuten und *para*-Methylstyrol mit anschließender radikalischer Bromierung.

Exxpro[®] ist erwiesenermaßen alterungs- und ozonbeständig [42], weshalb eine großtechnische Produktion aufgenommen wurde. Dennoch hat sich das Produkt bis heute nicht im erhofften Maße durchgesetzt, da aufgrund der Abwesenheit allylischer Wasserstoffe unter veränderten Vulkanisationsbedingungen gearbeitet werden muss. Anstelle einer klassischen Schwefelvulkanisation, werden die Benzylbromideinheiten mit Hilfe von Zinkoxid und Stearinsäure [43] vernetzt.

Kapitel 2

Strategie

2.1. Motivation

Butylkautschuk ist aufgrund seiner Eigenschaften ein Kautschuk von besonderem industriellen Interesse. Die Produktion von IIR hat dennoch einige gravierende Nachteile. Zum einen wird beim Herstellungsprozess Methylchlorid als Lösemittel verwendet. Methylchlorid ist ein gesundheitsschädliches und hochentzündliches Gas, das Gefahren für Mensch und Umwelt birgt [44]. Weiterhin ist Methylchlorid ein chlorierter Kohlenwasserstoff. Vertreter dieser Gruppe zeichnen sich durch besondere Toxizität, Persistenz in der Umwelt und Anreicherung in der Nahrungskette aus [45]. Die Herstellung von IIR findet in Methylchlorid statt, für die Halogenierung sind aber Alkane als Lösemittel notwendig. Daher muss ein teurer Austauschprozess zwischengeschaltet werden.

Ein weiteres Problem ist in den Eigenschaften des Comonomeren Isopren begründet. Isopren wird verwendet, um vulkanisierbare Einheiten in das Polymer einzuführen. Dadurch führt man aber auch eine Schwachstelle in das Polymer ein, da die entstandene

Doppelbindung durch Ozon oder Chemikalien angegriffen werden kann.

Ein kostenintensiver Faktor bei der Herstellung von IIR sind die niedrigen Prozesstemperaturen, die nötig sind, um ein hohes Maß an Übertragungsreaktionen zu vermeiden.

2.2. Lösungsansätze

Aus den oben dargestellten Problemen ergibt sich ein Handlungsbedarf, dem in dieser Arbeit mit verschiedenen Konzepten Rechnung getragen werden sollte. Im Rahmen der Arbeit wurden drei verschiedene Lösungsansätze bearbeitet und miteinander verglichen. Anschließend wurde eine Potenzialabschätzung durchgeführt. Im Einzelnen handelt es sich bei den Lösungsstrategien um den Einsatz von:

1. Makroinitiatoren
2. cyclischen Dienen und
3. Initiatormonomeren

Im Falle von Makroinitiatoren wurde auf die Linearität des Produktes verzichtet. Anstelle eines einzigen Initiators wurden Präpolymere mit vielen initiierenden Einheiten hergestellt. Die einzelnen Äste, die von diesen Initiatoren wachsen, müssen nun nicht mehr besonders lang sein, da sich die resultierende Molmasse aus der Summe aller Äste ergibt.

Cyclische Diene sind sehr reaktiv. Die Copolymerisation dieser Verbindungen mit Isobuten führte zu reaktiven Doppelbindungen im Produkt, die durch wachsende Kettenenden angegriffen werden können. Dadurch kann es zu Verzweigungsreaktionen, gegebenenfalls

sogar zur Vernetzung innerhalb der Polymeren kommen. Eine hohe Molmasse sollte bei diesem Ansatz in einem Schritt durch Copolymerisation mit anschließender Verzweigung erreicht werden.

Initiatormonomere sind Verbindungen, die die Polymerisation initiieren und auch copolymerisiert werden können. Ihre Verwendung sollte zu hochverzweigten Polyisobutenen führen.

Bei allen drei Ansätzen sollte versucht werden, die Reaktion unter Verwendung von Hexan als Lösemittel durchzuführen. Ein Neben- aspekt lag auch in der Temperaturabhängigkeit der Reaktionen, da es aus Kostengründen wünschenswert ist, Isobuten bei höheren Temperaturen und nicht wie bisher technisch üblich bei -100 °C zu polymerisieren.

Kapitel 3

Makroinitiatoren

3.1. Stand der Technik

Die Verwendung von Makroinitiatoren ist eine etablierte Technik zur Darstellung hochmolekularer Polymere. Die prinzipielle Idee dieses Ansatzes ist, ein hochmolekulares Polymer nicht aus einer einzigen linearen Kette, sondern aus einem Rückgrat und vielen Ästen aufzubauen (vgl. Abb. 3.1). Die Molmasse des Polymeren ergibt sich aus der Summe der Molmassen der Äste und des Rückgrates.

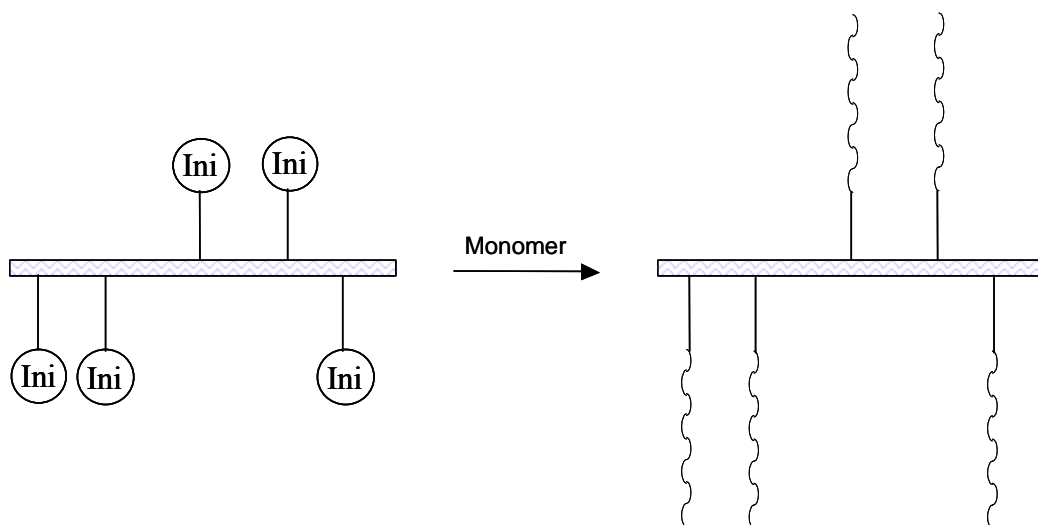


Abbildung 3.1: Hohe Molmassen durch den Einsatz von Makroinitiatoren.

Erste Versuche zur Synthese von Graftcopolymeren mit Polyisobuten-seitenästen wurden von *Plesch* durchgeführt [46]. Die kationische Polymerisation von Isobuten, Styrol und anderen Monomeren wurde mit Polyvinylchlorid und AlCl_3 als Lewissäure initiiert. In einer Nebenreaktion entsteht jedoch Salzsäure bei der Dehydrochlorierung des Polymeren, wodurch die Bildung von Homopolymeren begünstigt wird.

Kennedy stellte 1977 einen neuen Makroinitiator für die Isobutenpolymerisation her, indem er SBR in einer polymeranalogen Reaktion in Allylstellung partiell chlorierte [47]. Es zeigte sich jedoch, dass die Produkte von geringerer Molmasse als die Makroinitiatoren waren. Trotz anderslautender Erklärungsversuche, wurde offensichtlich der Makroinitiator abgebaut. Bei halogeniertem SBR oder CIIR, sowie bei PVC befindet sich das Chloratom, das als Initiatorfunktion dient, direkt am polymeren Rückgrat. Dadurch kann es bei der Bildung des initiiierenden Kations zu Umlagerungen und Kettenbrüchen, gegebenenfalls sogar zur Depolymerisation kommen. Es ist daher günstiger, die initiiierende Einheit durch einen Spacer vom Rückgrat abzukoppeln.

Ähnliche Versuche wurden auch mit anderen Polymeren, z. B. halogenierten Polydienen, Halobutylkautschuk [48], halogenierten Ethen-Propen-Copolymeren [49] und Polychloropren [50] durchgeführt. Neben den erwünschten Graftpolymeren entstand bei diesen Versuchen jedoch auch immer im hohen Maße Homopolymer. Die Verwendung der oben genannten und ähnlicher Standardpolymere als Makroinitiatoren zeigt im wesentlichen die folgenden Nachteile:

1. Aufwändige Aufarbeitung und Reinigung der Polymeren

2. Polymeranaloge Umsetzungen führen zu wenig definierten funktionellen Gruppen bezüglich Anzahl und Verteilung
3. Unkontrollierte Initiierung
4. Bildung von Homopolymeren durch Übertragungsreaktionen
5. Abbau des Makroinitiators, wenn sich die initiierende Einheit direkt am polymeren Rückgrat befindet

Aufgrund der oben beschriebenen Nachteile, bestand schon früh der Wunsch nach „perfekten“ Systemen. Der Weg zu den Makroinitiatoren führte dabei über die von *Kennedy* eingeführten multifunktionellen Initiatoren (vgl. Abb. 3.2) [51-54]. Die Bezeichnungen „Binifer“, „Trinifer“, usw. als Kompositum aus den Wörtern „*bifunctional initiator transfer agent*“ hatten sich schnell in der Literatur eingebürgert. Mit Hilfe dieser Initiatoren war es möglich, sternförmige Polyisobuten-Telechele herzustellen. Auch die Synthese von mehrarmigen Blöcken war auf diese Weise möglich [55-57].

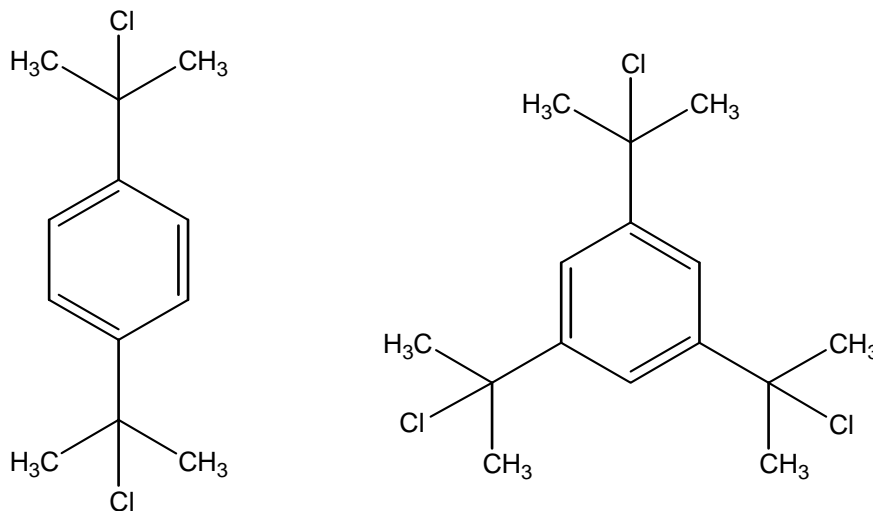


Abbildung 3.2: Cumylchloride als Beispiele für einen Binifer und einen Trinifer.

Cumylchloride können als „perfekte“ Initiatoren angesehen werden, da sie mit geeigneten Coinitiatoren sehr schnell und mit 100 % Initiatoreffizienz reagieren. Nachteilig war bei diesen Initiatoren jedoch,

dass sie bei geringsten Spuren von Wasser oder Methanol hydrolysierten.

Die Synthese von Makroinitiatoren ist prinzipiell durch jede Polymerisationsart möglich. Dementsprechend wurden Makroinitiatoren z. B. durch anionische, kationische und radikalische Copolymerisation hergestellt. Dem Polymerisationsschritt wurde in einigen Fällen noch eine polymeranaloge Umsetzung zur Synthese der eigentlichen Initiatorfunktion nachgeschaltet. Auf die Synthese und die Eigenschaften dieser Makroinitiatoren soll im weiteren Verlauf genauer eingegangen werden.

3.2. Synthese von Makroinitiatoren mittels radikalischer Polymerisation

Die Synthese von Makroinitiatoren mittels radikalischer Polymerisation ist eng verknüpft mit dem Comonomer Styrol. Styrol kann im ersten Schritt polymerisiert und anschließend polymeranalog zu unterschiedlichen Makroinitiatoren funktionalisiert werden. Es ist aber auch möglich, diese Reihenfolge umzudrehen: Im ersten Schritt wird ein Initiatormonomer auf Styrolbasis synthetisiert, welches danach mit Styrol copolymerisiert wird. Die Synthese von Makroinitiatoren über Initiatormonomere ist einfacher und erlaubt - bei Kenntnis der Copolymerisationsparameter - den definierten Einbau der Initiatorfunktionen hinsichtlich Anzahl und Position. Die Darstellung von Makroinitiatoren durch radikalische Copolymerisation zeichnet sich also durch folgende Vorzüge aus:

1. einfache und billige Synthese
2. gezielte Einführung von definierten Initiatorfunktionen
3. kontrollierte Initiierung
4. Stabilität des Rückgrats

Die Copolymerisation von Styrol mit einem initiierungsfähigen Comonomer führt zu Makroinitiatoren, deren Initiatoreinheiten im Allgemeinen räumlich voneinander getrennt sind.

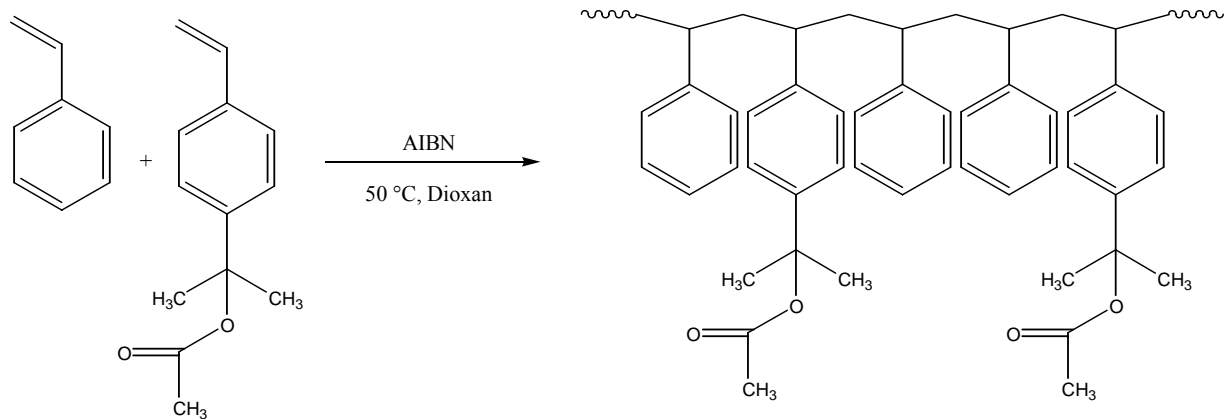


Abbildung 3.3: Schema zur Synthese von Poly(styrol-co-2-acetoxy-2-(4-vinylphenyl)propan).

Der in Abbildung 3.3 schematisch dargestellte Makroinitiator wurde von verschiedenen Experimentatoren synthetisiert. *Fréchet* synthetisierte solche Makroinitiatoren durch polymeranaloge Umsetzungen [58]. Die zweistufige Synthese des Initiatormonomeren wurde ausgehend von 4-Bromstyrol von *Riederer* beschrieben [59]. *Donderer* zeigte, dass eine nahezu ideale Copolymerisation vorliegt [60]. Der oben dargestellte Makroinitiator konnte für die Graftcopolymerisation von Isobuten [61] eingesetzt werden. Als problematisch erwies sich allerdings, dass jeweils ein großer Anteil an Homopolymer entstand. Dies konnte zum einen auf den Coinitiator BCl_3 zurückgeführt werden, der mit Spuren von Wasser reagierte und die Homopolymerisation von Isobuten protisch initiierte. Zum anderen war das System nicht lebend, d. h. es kam zu Übertragungsreaktionen auf das Monomer. Ein weiteres Problem bestand in der während der Reaktion zunehmenden Heterogenität des Systems, da Dichlormethan das entstandene Graftcopolymer nicht löste. Die Graftpolymerisation von Isobuten unter lebenden Bedingungen wurde von *Puskas*

untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass unter kontrollierten Bedingungen keine Nebenprodukte detektierbar waren [62].

Ein prinzipieller Nachteil von Graftcopolymeren aus Polyisobuten mit Polystyrolrückgrat ist, dass die dynamisch-mechanischen Eigenschaften stark beeinflusst werden. Es ist daher wünschenswert, die Glasübergangstemperatur des Rückgrats abzusenken. Dies gelang *Grasmüller* durch die Copolymerisation des Initiatormonomeren 2-Acetoxy-2-(4-vinylphenyl)propan mit Styrol und einem Dien, beispielsweise Butadien oder Isopren (vgl. Abb. 3.4) [63,64].

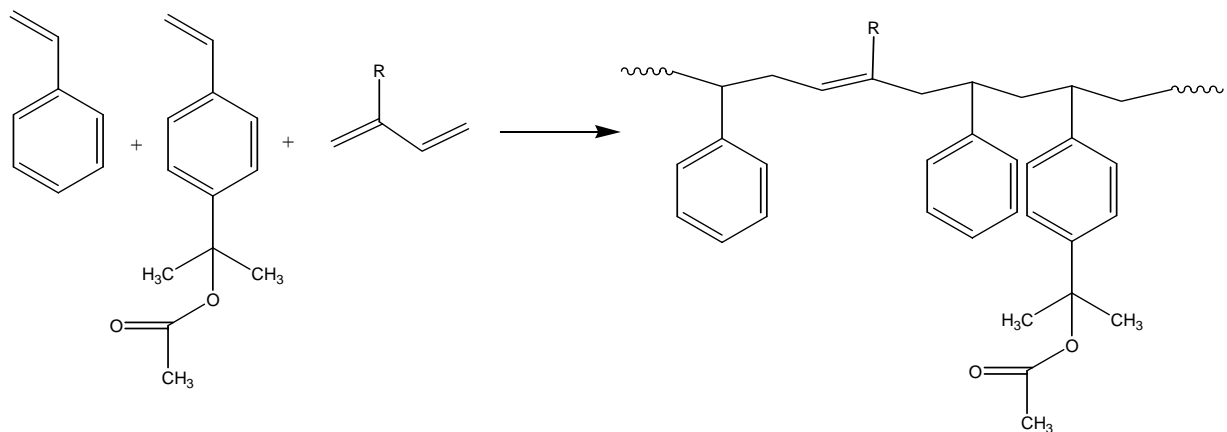


Abbildung 3.4: Syntheschema von doppelbindungshaltigen Makroinitiatoren (R = H: Butadien, R = Me: Isopren).

Ein weiterer Vorteil der Makroinitiatoren, die Doppelbindungen enthalten, ist, dass diese zur Vulkanisation verwendet werden können. Es wurden eine Reihe von Makroinitiatoren mit unterschiedlichen Initiator- und Diengehalten hergestellt, die alle die Graftcopolymerisation von Isobuten initiierten [65]. Bei diesen Versuchen wurde neben dem hochmolekularen Graftprodukt wiederum die Bildung von Homopolymeren beobachtet. Außerdem vergelten die Produkte im Falle eines zu hohen Doppelbindungsanteil im Rückgrat.

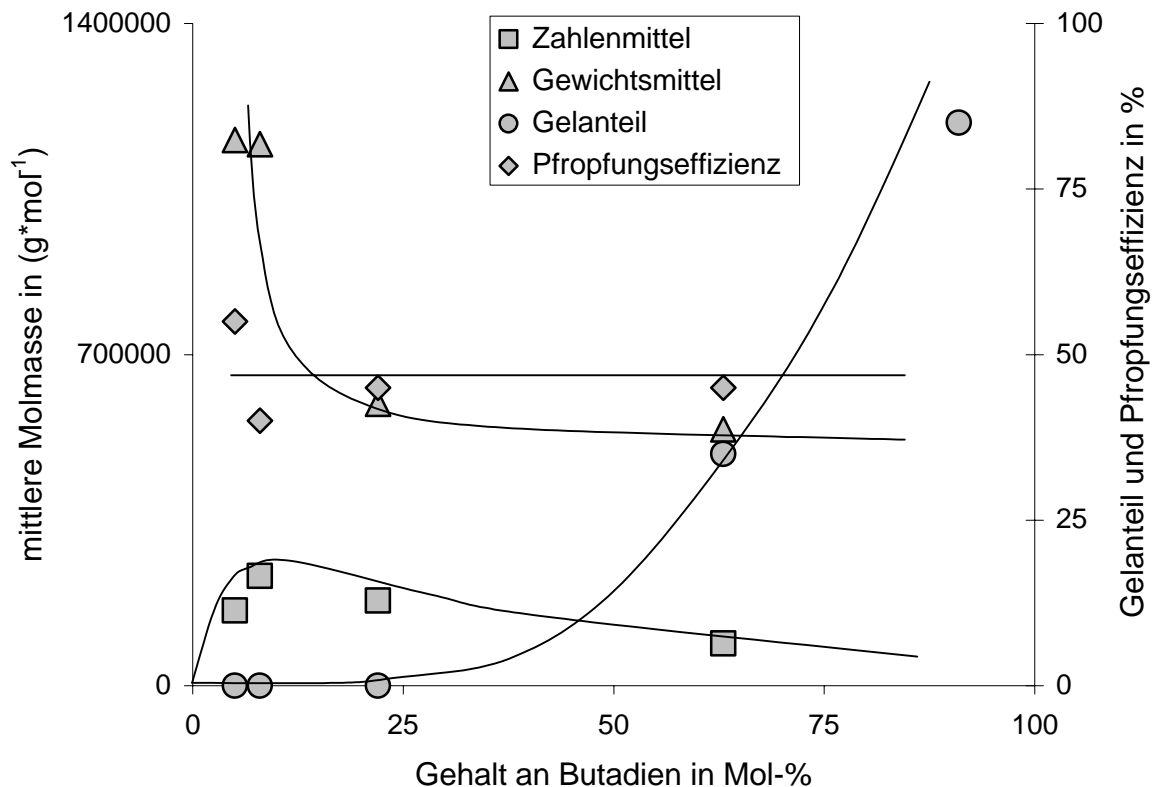


Abbildung 3.5: Abhängigkeit der mittleren Molmassen, des Gelanteils und der Pfropfungseffizienz vom Butadienanteil im Rückgrat des Graftcopolymers [66].

Reaktionsbedingungen: Dichlormethan: 40 mL, Initiatorfunktionalitäten: 0,05 mmol, IB: 26 mmol, BCl_3 : 0,9 mmol.

Abbildung 3.5 zeigt, dass sich die Pfropfungseffizienz als unabhängig vom Dienanteil im Polymer erwies. Der Anteil vergelter Produkte stieg jedoch ab einem Butadiengehalt von 25 Mol-% stark an. Die Molmasse wurde scheinbar kleiner, was darin begründet liegt, dass bei der GPC nur die löslichen Anteile gemessen werden. Die hochmolekularen Anteile waren bereits vergelt und wurden vorher durch Filtration abgetrennt [66].

Die Bildung von Homopolymer ist teilweise auf den Coinitiator BCl_3 zurückzuführen. Es ist daher günstiger, einen Coinitiator zu verwenden, der mit Restfeuchte nicht ausreichend initiieren kann. Im Verlaufe dieser Arbeit wurden Diethylaluminiumchlorid (DEAC) und Methylaluminoxan (MAO) als Coinitiatoren, die diese Bedingung

erfüllen, eingesetzt. Diese können jedoch nicht in Kombination mit Acetoxy- oder Hydroxygruppen initiieren, daher müssen halogenhaltige Initiatoren eingesetzt werden. Diese waren durch Copolymerisation mit 4-Methylstyrol mit anschließender Bromierung zugänglich (vgl. Abb. 3.6).

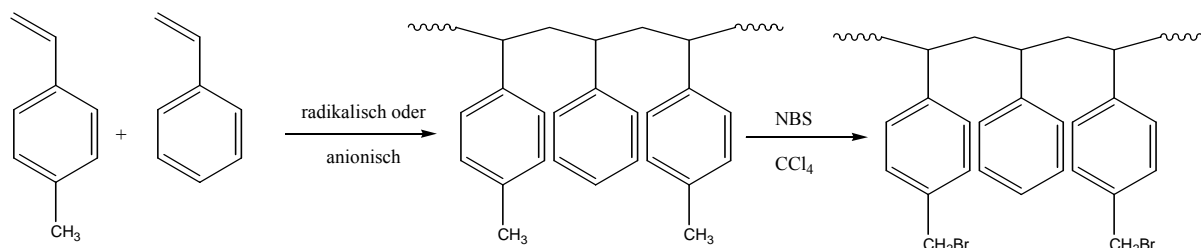


Abbildung 3.6: Halogenhaltige Makroinitiatoren auf Styrolbasis.

Das resultierende Polymer konnte als Makroinitiator für die Polymerisation von Isobuten eingesetzt werden.

Tabelle 3.1: Untersuchungen zur Homo- und Copolymerisation von Isobuten, initiiert durch P(BMS-co-St).

Experiment	Hexan ml	CH ₂ Cl ₂ ml	Dien	Coinitiator	Umsatz %	\bar{M}_w g/mol	Verteilung
MI 1	-	30	-	BCl ₃	50	100.000 ^a	bimodal
MI 2	-	30	Isopren	BCl ₃	35	28.000	bimodal
MI 3	-	30	D1144 ^b	BCl ₃	20	9.000	bimodal
MI 4	-	30	MeCp	BCl ₃	33	15.000	trimodal
MI 5	15	15	-	DEAC	100	465.000	monomodal
MI 6	15	15	Isopren	DEAC	80	125.000	bimodal
MI 7	15	15	D1144	DEAC	65	334.000	bimodal
MI 8	15	15	MeCp	DEAC	5 ^c	239.000	bimodal
MI 9	30	-	-	DEAC	60	581.000	bimodal
MI 10	30	-	Isopren	DEAC	0 ^c	-	-
MI 11	30	-	D1144	DEAC	62	145.000	bimodal
MI 12	30	-	MeCp	DEAC	45	8.000	bimodal

Reaktionsbedingungen: Makroinitiator: $\overline{M}_n = 13.000$ g/mol, IB: 42 mmol, Dien: 4 mmol, $T = -80$ °C, $t = 60$ min

a: Das angegebene Gewichtsmittel wurde über alle Fraktionen ermittelt.

b: D1144 wird intern als Abkürzung für das Comonomer 2,5-Dimethylhexa-2,4-dien verwendet.

c: In diesen Fällen wurde nahezu keine Reaktion beobachtet, was bzgl. dieser Versuchsreihe als Ausreißer eingeordnet wurde.

In einer ersten Versuchsreihe wurden die Bedingungen (Lösemittel, Coinitiator) für die Initiierung und die Copolymerisation untersucht (vgl. Tab. 3.1).

Die Initiierung mit BCl_3 führte erwartungsgemäß nicht zu den gewünschten verzweigten Produkten. Es waren zwar Umsätze bis 50 % festzustellen, die Ursache hierfür lag jedoch in der direkten Initiierung der kationischen Polymerisation durch Protonen, die bei der Reaktion von BCl_3 mit Spuren von Wasser gebildet wurden. Die bimodalen Verteilungen waren eindeutig dem nicht umgesetzten Makroinitiator, sowie dem linearen Homo- (MI 1) bzw. Copolymer (MI 2 – MI 4) zuzuordnen. Dies zeigte sich besonders deutlich bei der Analyse der GPC-Daten des Experimentes MI 1 (vgl. Abb. 3.7).

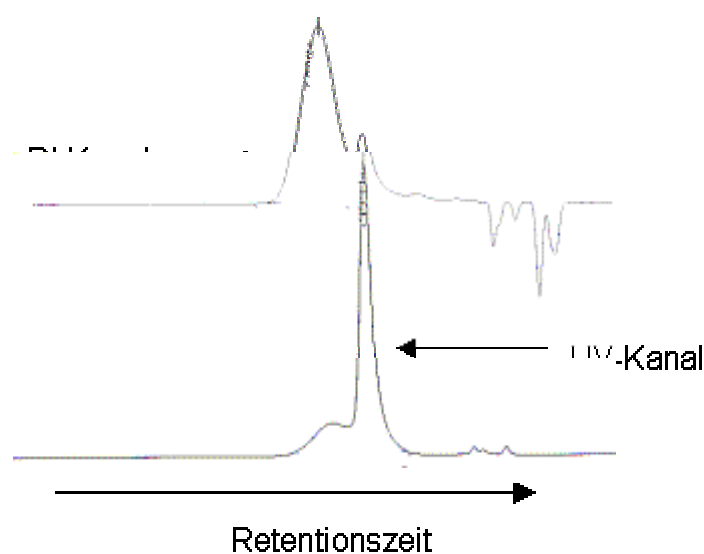


Abbildung 3.7: Elugramm des Experimentes MI 1. Coinitiator: BCl_3 , Makroinitiator mit Initiatoren aus Benzylbromid.

Das UV-aktive Signal im niedermolekularen Bereich konnte dem Makroinitiator zugeordnet werden. Das Signal im hochmolekularen Bereich war im RI-Kanal gut, im UV-Kanal nur schlecht zu sehen. Es handelte sich um homopolymeres Polyisobuten, das durch das Initiatorsystem BCl_3 /Wasser entstand. Ein zusätzlicher Nachteil dieses Systems war, dass Dichlormethan hochmolekulares PIB nicht löste. Selbst bei einer effektiven Initiierung würde unter den gegebenen Bedingungen PIB ausfallen, das System wäre daher heterogen.

Der partielle Austausch des Lösemittels und der Einsatz des Coinitiators DEAC führte zu den besten Ergebnissen (siehe Experiment MI 5 – MI 8, Tab. 3.1). Es fand eine effektive Initiierung statt, wie die hohen Ausbeuten zeigen. Es wurden hochmolekulare Produkte mit einer Molmasse bis ca. 500.000 g/mol erhalten. Die Verteilung der Graftcopolymeren war monomodal. Die Verwendung der Lösemittelmischung verhinderte folglich die meisten Übertragungsreaktionen, da das wachsende Kettenende stabilisiert wurde.

Bei ausschließlicher Verwendung des Lösemittels Hexan war dies nicht der Fall, wie die Experimente MI 9 – MI 12 zeigen. DEAC hatte nicht mit Restfeuchte reagiert, so dass keine Homopolymerisate durch protische Initiierung zu beobachten waren. Die Graftcopolymerisation mit Isobuten, Isopren, D1144 oder MeCp führte jedoch zu bimodalen Verteilungen. Dies ist wahrscheinlich auf die hohe regelnde Wirkung der Comonomeren zurückzuführen. Die Stabilisierung des Kettenendes durch polare Lösemittel konnte diesen Effekt anscheinend nicht kompensieren. Der Vergleich von RI- und UV-Kanal zeigte, dass der Makroinitiator nur im geringen Maße umgesetzt wurde. Die jeweils andere Fraktion war nur schwach UV-aktiv und bestand daher hauptsächlich aus Copolymeren, die wahrscheinlich durch Übertragungsreaktionen entstanden sind.

Die ausschließliche Verwendung von Hexan als Lösemittel führte also nicht zu dem gewünschten Ergebnis. Ein zusätzliches Problem stellte die Tatsache dar, dass sich der Makroinitiator nicht in Hexan löste. Es lag deshalb eine heterogene Initiierung vor.

Die Synthese von Makroinitiatoren mittels radikalischer Polymerisation und anschließender Bromierung mit NBS ist nicht auf Polystyrole beschränkt. Auch Copolymere konnten auf diese Weise funktionalisiert werden. In Zusammenarbeit mit *StoECKel* wurde ein Makroinitiator aus Styrol und Acrylnitril hergestellt, der die Polymerisation von Isobuten initiierte (vgl. Abb. 3.8) [67].

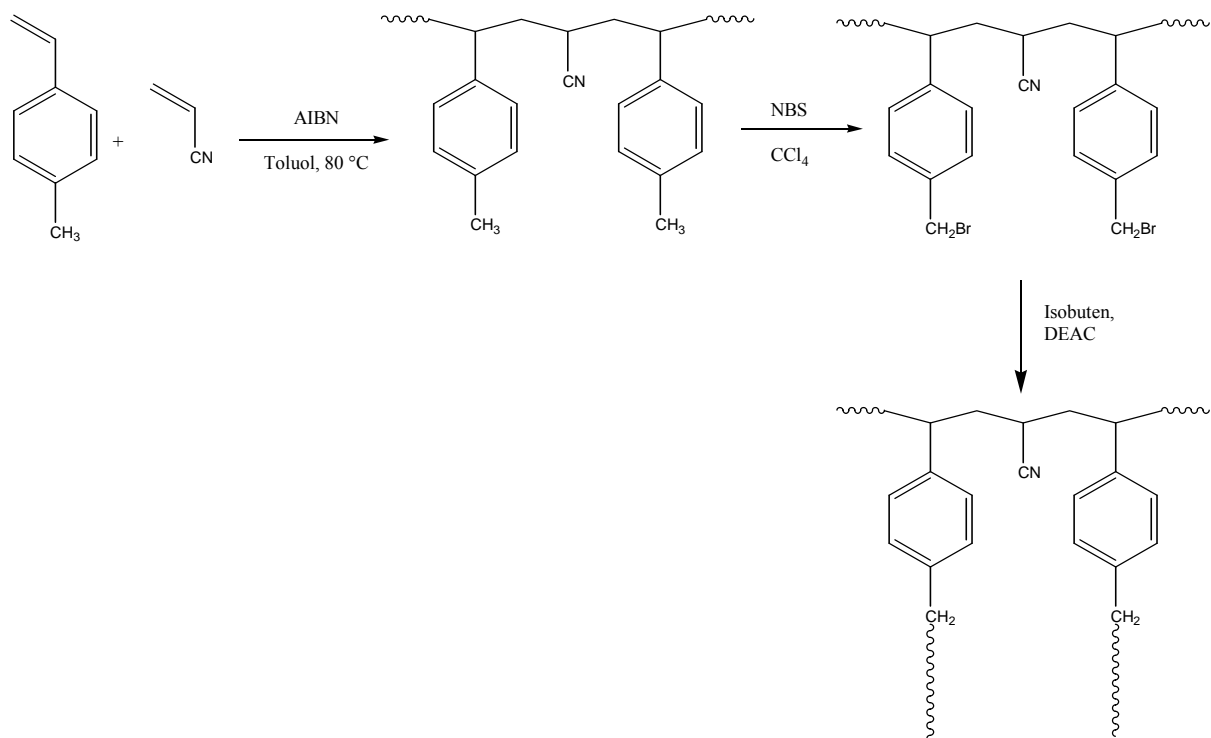


Abbildung 3.8: Makroinitiatoren durch Copolymerisation von 4-Methylstyrol und Acrylnitril mit anschließender radikalischen Bromierung und Pfropfung.

Der Makroinitiator Poly(4-vinylbenzylbromid-co-acrylnitril) wurde mit einer mittleren Molmasse von 14.500 g/mol hergestellt. Die Polydispersität betrug 3,0. Die anschließende Pfropfung von Isobuten

wurde mit DEAC durchgeführt. Als Lösemittel wurde Dichlormethan verwendet, da sich der Makroinitiator nicht in Hexan löste. Die Pfropfung konnte erfolgreich durchgeführt werden. Im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum konnten die Signale für Isobuten, Acrylnitril und Styrol eindeutig zugeordnet werden, weiterhin war die Verteilung der Probe monomodal. Es sind aber zwei Punkte zu beachten. Erstens konnte für das Graftpolymer nur ein Zahlenmittel von $\bar{M}_n = 44.000 \text{ g/mol}$ ermittelt werden. Das Gewichtsmittel der Graftcopolymer lag bei $\bar{M}_w = 80.000 \text{ g/mol}$, was einer Polydispersität von 1,8 entsprach⁴. Zweitens wurde das Graftcopolymer in geringen Ausbeuten bezüglich der eingesetzten Isobutenmenge erhalten. Dies bedeutet, dass ausschließlich der Makroinitiator umgesetzt wurde und keine Kettenübertragungsreaktionen stattgefunden hatten. Dementsprechend wurde auch kein Homopolymer gebildet, wie sich auch durch GPC-Analytik nachweisen lies.

Das oben beschriebene Verhalten kann folgendermaßen erklärt werden: Die Acrylnitrileinheiten des Makroinitiators wirken wie ein interner Elektronendonator. Unter den gewählten Bedingungen (polares Lösemittel, hohe Anzahl an Elektronendonoren) wird das wachsende Kettenende stabilisiert. Es liegen kontrollierte Bedingungen vor, so dass es nicht zu Kettenübertragungsreaktionen kommt. Aus diesem Grunde ist eine Bildung von Homopolymer nicht zu beobachten. Weiterhin haben die resultierenden Graftpolymere nur eine geringe Polydispersität. Durch den Einbau von internen Elektronendonoren ist es also möglich eine kontrollierte Polymerisation von Isobuten durchzuführen.

⁴ Die Messung der Polymere fand mit einer GPC ohne Lichtstredetektor statt. Ein Vergleich zwischen den linearen Makroinitiatoren und den verzweigten Graftpolymeren ist schwierig, da im Falle verzweigter Proben die Molmassen zu niedrig gefunden werden.

Eine weitere Methode zur Darstellung von Makroinitiatoren mit halogenmethylierten Styrolen ist die direkte radikalische Polymerisation von 4-Vinylbenzylchlorid (auch Chlormethylstyrol, CMS).

3.3. Untersuchung von Polychlormethylstyrol (PCMS) und seinen Derivaten als Makroinitiator für die Isobutenpolymerisation

3.3.1. Stand des Wissens

Die freie radikalische Polymerisation von CMS führt zu schlecht definierten Polymeren, da die Benzylchloridgruppe stark regelnde Eigenschaften besitzt [68,69]. Eine alternative Route zu Polymeren, die Benzylchlorideinheiten enthalten, erfolgt über die Polymerisation von Styrol mit anschließender *Blanc*-Reaktion. Bereits 1958 gelang *Kockelberg* und *Smets* auf diese Weise die Synthese eines Makroinitiators, der unter Verwendung des Cointiators AlBr_3 die kationische Polymerisation von Isobuten initiierte [70].

Wesentlich eleganter als diese polymeranaloge Umsetzung ist jedoch die lebend radikalische Polymerisation von CMS, z. B. durch die Verwendung von TEMPO, die zu definierten Strukturen führt [71]. PCMS ist hochfunktionalisiert und findet unter anderem Verwendung als Backbone bei grafting-onto Polymeren [72], Makroinitiator in der kationischen Polymerisation [73,74] oder Precursor in optischen Applikationen [75]. Der große Vorteil von PCMS gegenüber anderen Makroinitiatoren, die durch radikalische Polymerisation hergestellt werden, ist, dass keine separate Monomersynthese nötig ist.

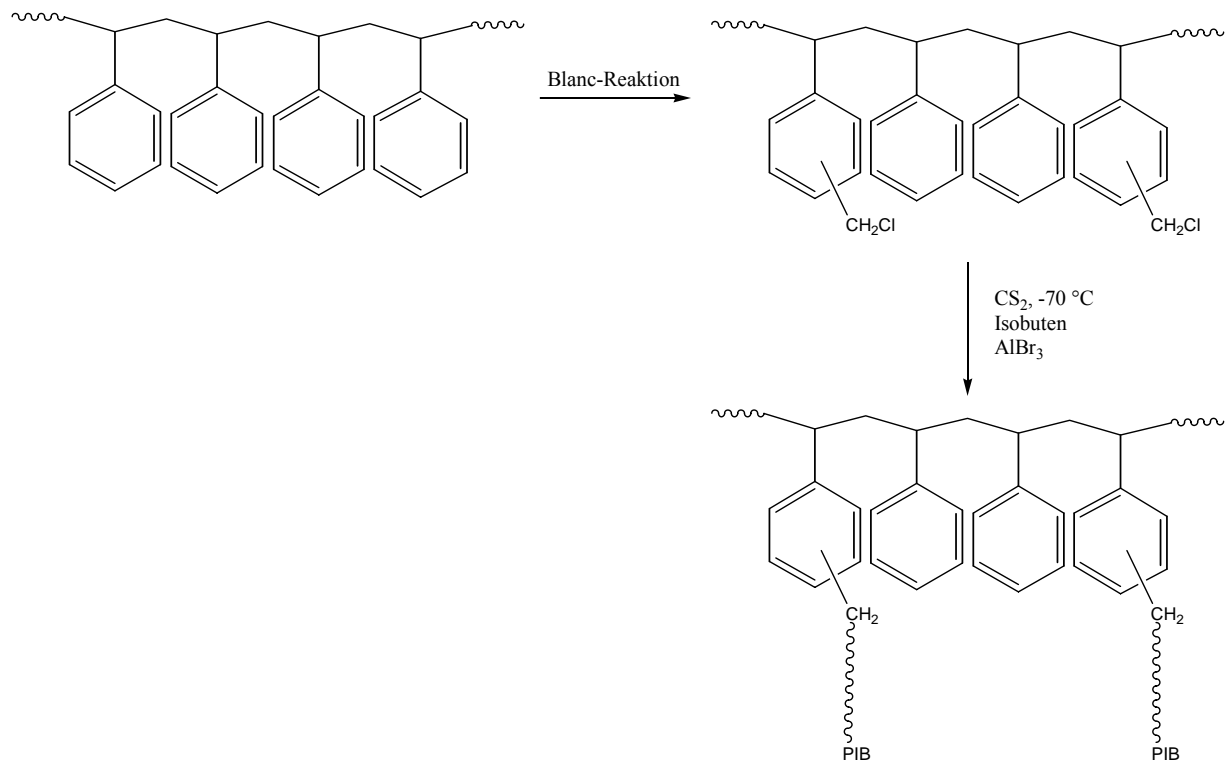


Abbildung 3.9: Synthese von chlormethyliertem Polystyrol durch Blanc-Reaktion und anschließende Pfropfung mit Isobuten [68].

Eine weitere Synthese von PCMS und dessen Derivaten erfolgte durch die kationische Copolymerisation von CMS bei tiefen Temperaturen [76-78]. Diese Makroinitiatoren sind bezüglich der grafting-from Polymerisation von Isobuten bereits untersucht worden [64]. Die kontrollierte radikalische Copolymerisation von CMS und die anschließende kationische Graftcopolymerisation mit Isobuten ist jedoch bisher nicht genau untersucht worden.

3.3.2. Synthese der Makroinitiatoren

Mit Hilfe der lebenden ionischen Polymerisation ist man in der Lage, Polymere mit definierter Molmasse, enger Molmassenverteilung und definierter Struktur aufzubauen. Ein Nachteil dieses Verfahrens ist jedoch die hohe Empfindlichkeit gegenüber Verunreinigungen. Seit kurzem ist es jedoch möglich, die Vorteile der lebenden ionischen Polymerisation weitgehend auf die deutlich weniger empfindliche

radikalische Polymerisation zu übertragen. Als wichtigste Beispiele sind die Verwendung von TEMPO [79], die ATRP [80] und der degenerative Transfer (reversible addition fragmentation transfer, RAFT) [81] zu nennen. Die Verwendung dieser Verfahren ermöglicht die kontrollierte Darstellung einer Vielzahl von neuen Polymeren und Strukturen. Jedoch haben auch diese Methoden gravierende Nachteile, z. B. eine hohe Reaktionstemperatur, lange Reaktionszeiten, sulfidische Verbindungen, die Verwendung metallhaltiger Initiatorsysteme (Toxizität/Farbe) und im Falle von TEMPO die Beschränkung auf bestimmte Monomere.

Im sogenannten DPE-System können diese Nachteile größtenteils umgangen werden. Die prinzipielle Idee dieses Systems besteht darin, zu einer konventionellen radikalischen Polymerisation eine Verbindung zuzugeben, die mit dem wachsenden Kettenende eine reversible Bindung eingeht. Analog zu den lebend ionischen Systemen ist das Kettenende Teil einer Gleichgewichtsreaktion zwischen lebender und schlafender Spezies (vgl. Abb. 3.10). Die Verbindung, die im Arbeitskreis *Nuyken* erfolgreich verwendet wird, ist 1,1-Diphenylethen (DPE).

Der genaue Mechanismus der kontrollierten radikalischen Polymerisation im DPE-System ist noch nicht vollständig aufgeklärt. Aktuelle Arbeiten legen den in Abbildung 3.10 am Beispiel der Synthese von P(MMA-b-St-co-CMS) dargestellten Mechanismus nahe [82].

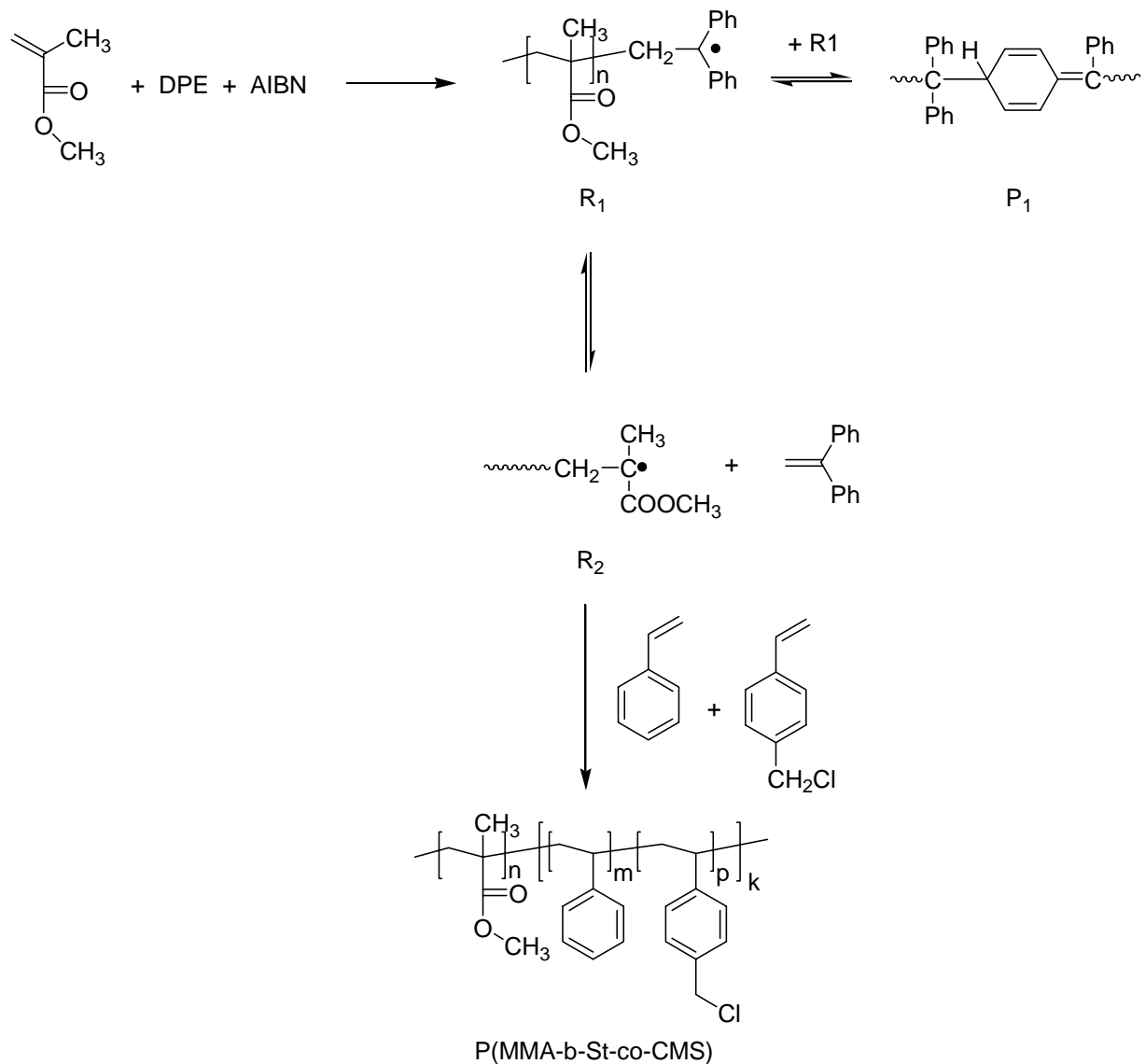
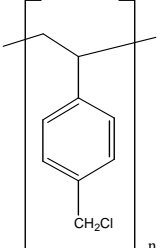
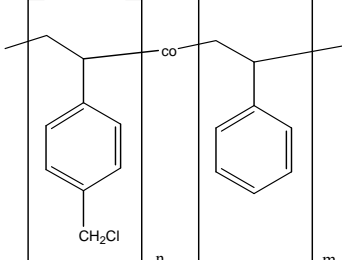
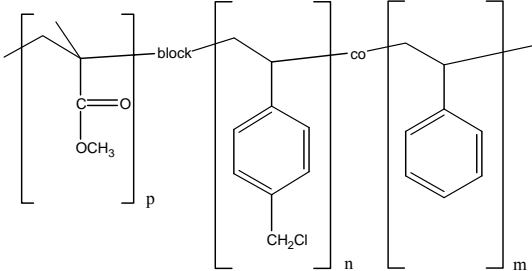
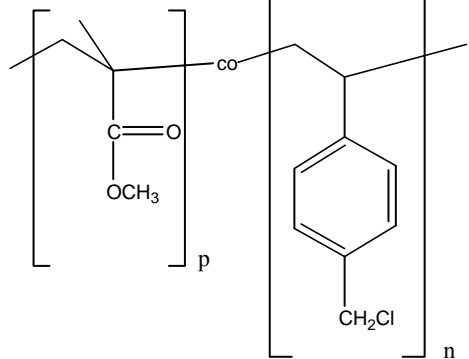


Abbildung 3.10: Postulierter Mechanismus für die Darstellung von P(MMA-b-St-co-CMS) mittels kontrollierter radikalischer Polymerisation unter Verwendung von DPE.

Die Synthese der Makroinitiatoren auf Basis von PCMS erfolgte durch die kontrollierte radikalische Polymerisation von CMS in Gegenwart von DPE, entsprechend einer Vorschrift von *Wieland* [82]. Die erhaltenen Makroinitiatoren können entweder als Homopolymer, Copolymer oder als Blockcopolymer synthetisiert werden. Dadurch ergab sich eine Vielfalt an Makroinitiatoren, die abhängig von der Struktur unterschiedliche Einsatzbereiche eröffnen.

Im Verlauf dieser Arbeit wurden die in Tabelle 3.2 zusammengefassten Makroinitiatoren hergestellt und untersucht.

Tabelle 3.2: Untersuchte Makroinitiatoren zur Synthese hochmolekularer Polyisobutene.

Experiment	Strukturformel	Bezeichnung
A17		PCMS
A9		P(CMS-co-St)
A12		P(MMA-block-CMS-co-St)
A18		P(MMA-co-CMS)

3.3.3. Graftexperimente mit PCMS

Grasmüller konnte zeigen, dass Benzylchloride effektive Initiatoren für die Isobutenpolymerisation sind [64]. Als Coinitiator verwendete er DEAC, das im Überschuss zugegeben wurde. Als erster Makroinitiator

auf PCMS-Basis wurde in der vorliegenden Arbeit das Homopolymer untersucht. Der Initiator A17 hatte eine mittlere Molmasse von 22.000 g/mol, was ca. 140 initiierenden Einheiten entsprach. Zunächst wurde die Abhängigkeit der Molmasse von der Temperatur und der Isobutenkonzentration untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.3 zusammengefasst.

Tabelle 3.3: Pfropfung von A17 (Tab. 3.2) mit Isobuten, cointiiert durch DEAC, Abhängigkeit der Molmasse von Temperatur und Isobutenkonzentration.

Experiment	T °C	Einwaage PCMS		Isobuten mmol	Gelanteil % ^b	Verteilung	\bar{M}_w g/mol
		mg	mmol ^a				
MI 39	-40	2,5	16,4	21	0	trimodal	265.000 ^c
MI 40	-40	2,5	16,4	42	0	trimodal	291.000
MI 41	-40	2,5	16,4	84	0	trimodal	111.000
MI 45	-40	25	164	42	0	trimodal	74.000
MI 33	-60	2,5	16,4	21	3	trimodal	n.n. ^d
MI 34	-60	2,5	16,4	42	5	trimodal	n.n.
MI 35	-60	2,5	16,4	84	12	trimodal	n.n.
MI 36	-80	2,5	16,4	21	17	trimodal	n.n.
MI 37	-80	2,5	16,4	42	23	trimodal	n.n.
MI 38	-80	2,5	16,4	84	25	trimodal	n.n.

Reaktionsbedingungen: Hexan: 22 mL, Dichlormethan: 14 mL, DEAC: 6,5 mmol, IB: 42 mmol, t = 1 h

a: Bezogen auf die initiierenden Einheiten.

b: Angabe in Gewichtsprozent, die Werte sind gravimetrisch bestimmt.

c: Die Proben sind breit verteilt (PDI > 10), die höchste Fraktion liegt oberhalb von 1,5 Mio g/mol.

d: Die hochmolekulare Fraktion eluiert an der oberen Ausschlussgrenze der GPC (2,2 Mio. g/mol). Eine quantitative Auswertung ist daher nicht möglich.

Die Daten zeigen, dass der Zusammenhang zwischen Molmasse des Polymeren und Isobutenkonzentration kompliziert ist. Experiment MI

45 zeigt, dass bei Erhöhung der Initiatorkonzentration⁵ die Ketten kürzer wurden, wie es der Theorie entspricht.

Alle Polymere wiesen eine trimodale Verteilung auf (vgl. Abb. 3.11). Ein Vergleich von RI- und UV-Kanal ermöglichte es, die Fraktionen den einzelnen Polymeren zuzuordnen.

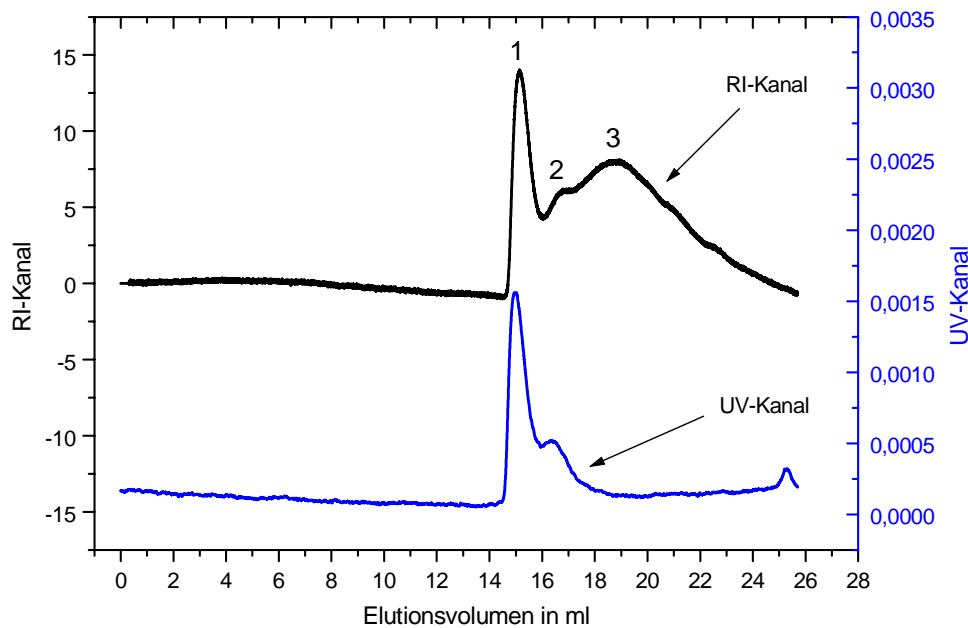


Abbildung 3.11: Exemplarisches Elugramm: Trimodale Verteilung der Polymeren, Reaktionsbedingungen: siehe Tab. 3.3.

Die beiden Fraktionen 1 und 2 waren sowohl RI- wie auch UV-aktiv. Dies galt jedoch nicht für die Fraktion 3, die nur im RI-Kanal sichtbar war. Dieser Effekt kann folgendermaßen erklärt werden (vgl. Abb. 3.12): Fraktion 2 war RI- und UV-aktiv, enthielt also den Makroinitiator. Es handelte sich um das Graftcopolymer P(CMS-graft-IB). Fraktion 3 war RI-, jedoch nicht UV-aktiv. Die Fraktion bestand demnach aus Homopolyisobuten, das durch Übertragungsreaktionen entstand. Fraktion 1 war ebenfalls RI- und UV-aktiv, jedoch deutlich

⁵ Die Erhöhung der Initiatorkonzentration bedeutet in diesem Fall, dass mehr Makroinitiator eingesetzt wurde. Eine Erhöhung der Initiatorfunktionen im Makroinitiator sollte den gegenteiligen Effekt zur Folge haben.

hochmolekularer als Fraktion 2. Diese Fraktion entstand wahrscheinlich durch eine Nebenreaktion, die auch schon bei vergleichbaren Systemen beobachtet werden konnte [64]. Die wachsenden Isobutenketten konnten mit dem Styrolrückgrat in einer Friedel-Crafts-Reaktion reagieren.

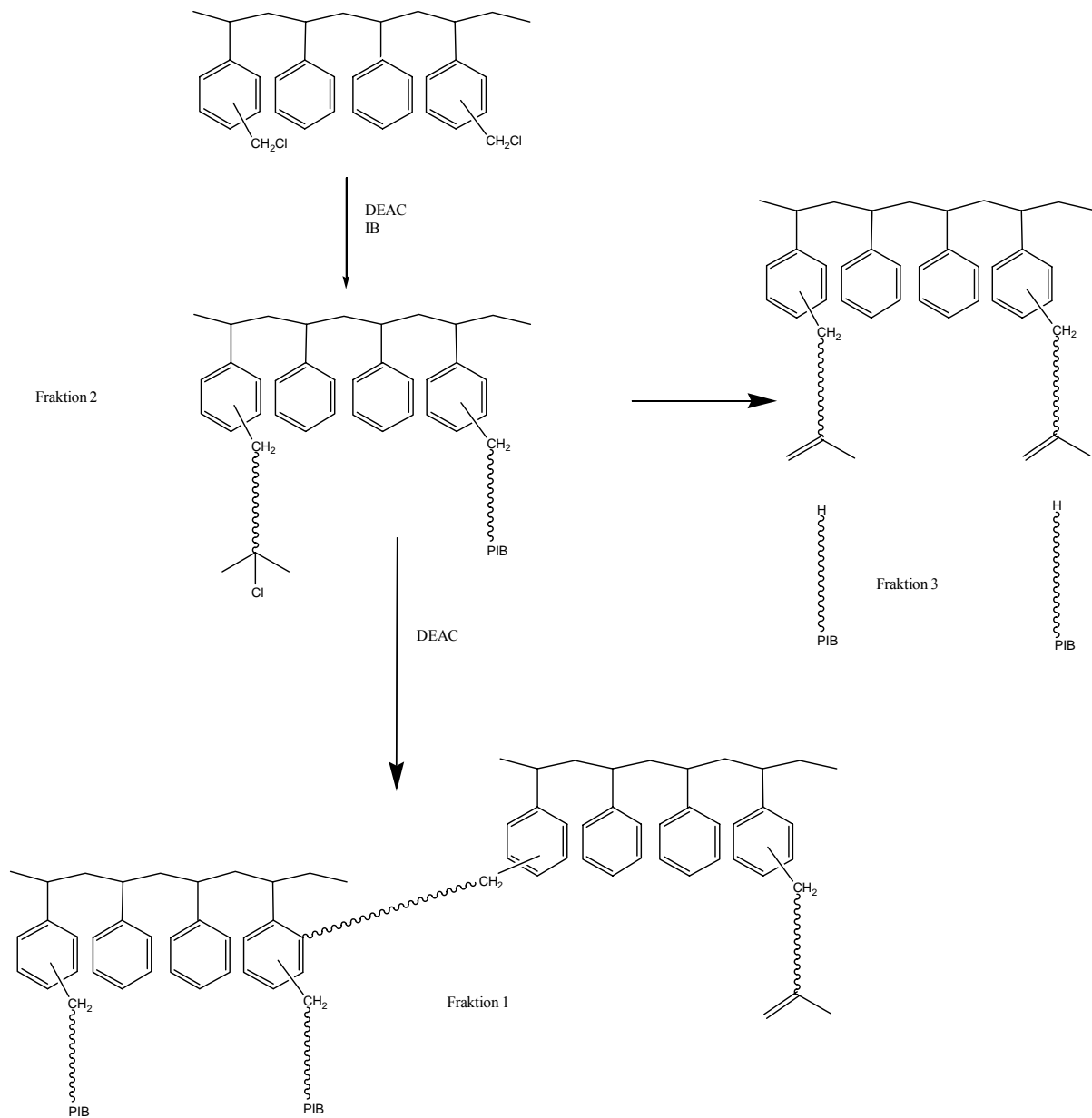


Abbildung 3.12: Schematische Darstellung der Nebenreaktionen, die zur Ausbildung der trimodalen Verteilung führen.

Die Isobutenketten, die mit dem Rückgrat reagierten, können z. B. die linearen Ketten sein, die aus Übertragungsreaktionen entstanden. Besonders hochmolekulare Produkte entstanden jedoch erst, als Graftcopolymere miteinander reagierten. Dieses Clusterwachstum erklärt warum Produkte mit Molmassen oberhalb von 2 Millionen g/mol erhalten wurden. Außerdem kann man durch diese Nebenreaktion erklären, warum bis zu 20 Gewichtsprozent vergelte Produkte entstanden. Es zeigte sich, dass der Gelanteil mit höherer Isobutenkonzentration und insbesondere sinkender Temperatur zunahm. Die Abhängigkeit des Gelanteils von der Isobutenkonzentration war nicht sonderlich ausgeprägt. Es ist möglich, dass durch die größere Netzbogenlänge weitere Polymere eingeschlossen wurden, die dann bei der Aufarbeitung der Proben nicht mehr vollständig herausgelöst und daher mitgewogen wurden. Eine weitere Möglichkeit wäre, dass längere Ketten aufgrund der höheren Reichweite eher zu einem anderen Makroinitiator durchdringen und mit diesem reagieren konnten. Der Einfluss der Temperatur auf die Gelbildung erwies sich als deutlich ausgeprägter. Dies ist auch verständlich, da bei tieferen Temperaturen weniger Übertragungsreaktionen auftreten. Daher war die Chance des Clusterwachstums gegenüber der Friedel-Crafts-Alkylierung von linearen Homopolyisobutenketten an dem Rückgrat erhöht. Da es aber gerade das Clusterwachstum ist, das zur Vergelung des Produktes führen kann, stieg der Gelanteil mit niedrigerer Prozesstemperatur.

Die Pfropfung mit Isobuten, ausgehend von PCMS als Makroinitiator, konnte erfolgreich durchgeführt werden. Die resultierenden Polymere sind über die Styroleinheiten vulkanisierbar, allerdings nicht durch eine klassische Schwefelvulkanisation. Daher wurde ebenfalls die Copolymerisation untersucht, durch die die notwendigen Doppelbindungen in die Seitenäste eingeführt werden können.

Die Copolymerisation wurde mit den drei Monomeren Isopren, D1144 und MeCp durchgeführt. Die Ergebnisse der Experimente sind in Tabelle 3.4 zusammengefasst. Unter Berücksichtigung der Fragestellung nach der Synthese hochmolekularer Polyisobutene bei hoher Prozesstemperatur, wurden die Reaktionen bei -40 °C durchgeführt.

Tabelle 3.4: Graftcopolymerisation von PCMS mit Isobuten und anderen Comonomeren.

Experiment	T °C	Einwaage PCMS		Comonomer	Verteilung	\bar{M}_w g/mol
		mg	mmol			
MI 42	-40	2,5	16,4	Isopren	trimodal	179.000
MI 43	-40	2,5	16,4	MeCp	trimodal	171.000
MI 44	-40	2,5	16,4	D1144	trimodal	238.000
MI 46	-40	25	164	Isopren	trimodal	177.000

Reaktionsbedingungen: Hexan: 20 ml, Dichlormethan: 15 ml, Isobuten: 42 mmol, DEAC: 6,5 mmol, t = 60 min.

Das Gewichtsmittel der Polymere lag bei ca. $\bar{M}_w = 200.000\text{ g/mol}$, die Verteilung der Proben war wiederum trimodal ($\text{PDI} > 10$). Im Gegensatz zur Homopolymerisation sind alle drei Fraktionen UV-aktiv. Durch Kettenübertragungsreaktionen wurde jetzt nicht mehr lineares Homopolyisobuten, sondern die entsprechenden Copolymeren gebildet. Es entstanden Polymere, die Doppelbindungen enthielten und daher UV-aktiv waren. Die hochmolekularen Fraktionen wurden im Bereich 2 Mio. g/mol und 500.000 g/mol detektiert.

Interessant ist der Vergleich zwischen den Experimenten MI 42 und MI 46. Obwohl bei MI 46 die zehnfache Menge an Makroinitiator eingesetzt wurde, waren beide Proben von vergleichbarer mittlerer Molmasse, MI 46 zeigte jedoch eine breitere Verteilung. Die Fraktionen, die dem Graftcopolymer und dem Friedel-Crafts-Produkt zugeordnet werden konnten, wiesen vergleichbare Peakmaxima auf (vgl. Abb.

3.13). Diese Ergebnisse können folgendermaßen erklärt werden: Die Makroinitiatoren initiierten die Copolymerisation von Isobuten und Isopren, die beide im Überschuss vorlagen. Alle Initiatoren initiierten im Durchschnitt gleich, so dass unabhängig von der eingesetzten Makroinitiatorkonzentration ähnliche Molmassen vorlagen. Im Verlauf der Polymerisation kam es recht schnell zu Übertragungsreaktionen, da die Reaktionstemperatur bei -40 °C lag. Die entsprechenden Ketten der Makroinitiatoren wuchsen nicht weiter, daher hatten die Graftcopolymere und die polymeren Cluster unabhängig von der eingesetzten Konzentration ähnliche Molmasse. Der Unterschied bei den Experimenten bestand darin, dass bei der höheren Konzentration an Makroinitiator (MI 46) auch eine höhere Anzahl an Übertragungen stattfand und daher häufiger die Polymerisation linearer Copolymere gestartet wurde. Dies zeigte sich in der Analyse der GPC-Daten. Die Polydispersität der Probe MI 42 betrug 9,6, während die Polydispersität der Probe MI 46 17,6 betrug.

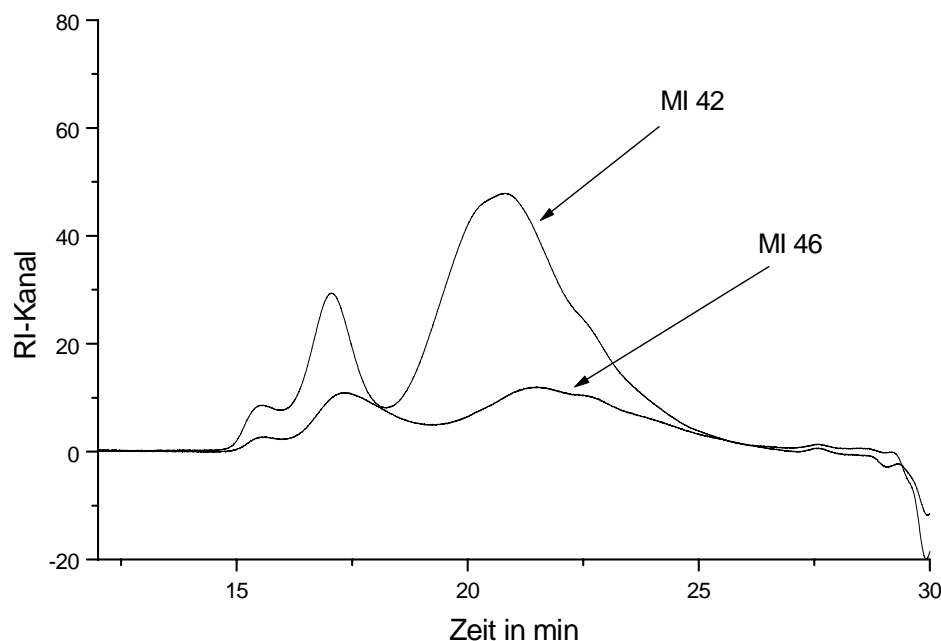


Abbildung 3.13: Elugramme der Polymere MI 42 und MI 46.

Die mit Hilfe von PCMS dargestellten Proben waren hochmolekular, obwohl sie bei sehr hohen Temperaturen (- 40 °C) synthetisiert wurden. Auch die Copolymerisation mit Dienen war möglich und führte ebenfalls zu hohen mittleren Molmassen. Ein Nachteil war jedoch, dass ein großer Anteil an Homopolymer gebildet wurde. Im weiteren Verlauf der Arbeit sollte daher versucht werden, diese Nebenreaktion zu reduzieren oder zu unterdrücken.

3.3.4. Graftexperimente mit P(CMS-co-MMA)

3.3.4.1. Stand der Technik

Die Copolymerisation von CMS und Methylmethacrylat (MMA) mit anschließender Pfropfung von Isobuten sollte zu Polymeren mit interessanten Eigenschaften führen. Die resultierenden Produkte könnten harte (MMA, St) und weiche Segmente (IB), sowie amorphe (IB) und gegebenenfalls teilkristalline (MMA, St) Domänen besitzen. Die Kombination von St, MMA und IB als Blends ist in der Literatur gut beschrieben. Anwendungsmöglichkeiten für die verschiedenen Blends gibt es in den unterschiedlichsten Bereichen wie z. B. Dispersionsfarben [83], Schmiermittel [84], Beschichtungen von Hochglanzpapier [85], Beschichtungen von Selbstklebebänder [86], Oberflächenbehandlung von Leder und Fasern [87] oder wasserabweisende Materialien [88]. Die Synthese von statistischen Co-, Graftco- oder Blockcopolymeren mit den Bausteinen St, MMA und IB ist ebenfalls beschrieben. Ein interessanter Ansatz war die Ozonolyse von PIB mit Alkenendgruppen in einer Matrix aus St, MMA oder einer Mischung der Monomeren. Durch anschließende Thermolyse der Endgruppen entstanden Radikale, die die Polymerisation von St und MMA initiierten. Es war möglich, auf diese Weise Poly(IB-b-St) herzustellen. Im Falle von MMA wurde aber nur ein Blend erhalten, die Entstehung von Terpolymeren wurde nicht beobachtet [89]. Ein anderer Ansatz ging von kommerziell verfügbaren Exxpro[®] aus. Das Copolymer aus IB,

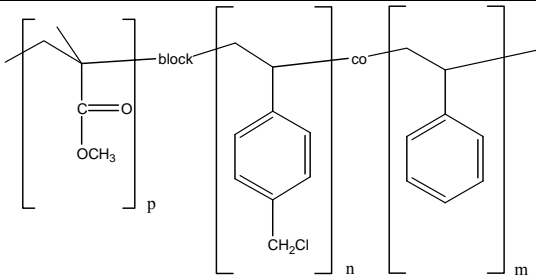
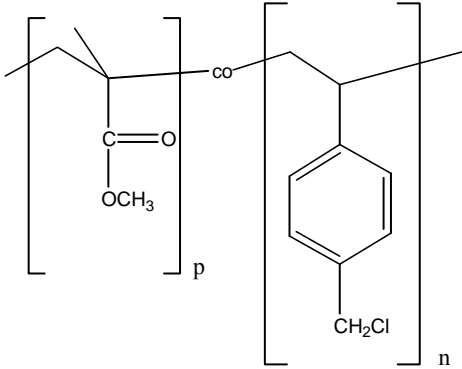
St und 4-Brommethylstyrol konnte als Makroinitiator für die radikalische Graftpolymerisation mittels ATRP eingesetzt werden. Dieser Ansatz wird aktuell in den Arbeitskreisen von *Matyjaszewski*, *Batsberg* und *Ivan* untersucht [90-97]. Genau den anderen Weg untersuchte eine japanische Gruppe, die PMMA-Anionen auf Exxpro[®] pfpfpte [98]. *Müller et al.* synthetisierte Triblöcke aus St, MMA und PIB, indem er die lebend kationische mit der lebend anionischen Polymerisation verband [99-101]. Lebendes PIB wurde mit DPE zu einer Diphenylmethoxyeinheit endfunktionalisiert und metalliert. Das Polymer konnte nun als Initiator für die anionische Polymerisation verwendet werden. *Matyjaszewski et al.* kombinierten die lebend kationische und die kontrollierte radikalische Polymerisation und konnten auf diese Weise Triblöcke aus St, MMA und einem IB-Mittelblock synthetisieren [102]. *Mishra et al.* synthetisierten Polyisobutene mit einer Azoeinheit in der Mitte, so dass sie thermisch die radikalische Polymerisation von St oder MMA einleiten konnten [103].

3.3.4.2. Copolymerisation von CMS und MMA im DPE-System

Wieland konnte zeigen, dass die Synthese von Blockcopolymeren aus Styrol- und MMA-Einheiten im DPE-System möglich ist [82]. Die Copolymerisation von CMS mit MMA im DPE-System wurde daher genauer untersucht. PCMS ist aufgrund der benzylchloridischen Funktionen nicht mittels ATRP herstellbar. Die Verwendung von TEMPO ermöglicht die Synthese von definiertem PCMS, in diesem System ist jedoch die Copolymerisation mit MMA nicht möglich. Die Synthese von P(CMS-b-MMA) gelingt mittels RAFT, es werden jedoch sulfidische Additive eingesetzt, die teilweise im Produkt verbleiben [104]. Im DPE-System gelang die Synthese von statistischen Co- und Blockcopolymeren (vgl. Tab. 3.5). Der erste dargestellte Makroinitiator A 12 ist ein Blockcopolymer, wobei ausgehend von einem PMMA-Block CMS und St als zweiter Block copolymerisiert wurden. Der zweite

Makroinitiator A 18 wurde direkt als Copolymer aus MMA und CMS hergestellt.

Tabelle 3.5: Makroinitiatoren aus CMS und MMA.

Experiment	Struktur	\overline{M}_n g/mol	p^a	n	m
A 12		27.000 (gesamtes Polymer) 18.600 (PMMA- Block)	186	14	47
A 18		24.000	79	105	-

a: p wurde aus den Daten der GPC-Analytik berechnet. n und m wurden aus den entsprechenden Signalen der NMR-Spektroskopie im Bezug auf das MMA-Signal ermittelt.

Die Verbindung A 12 wurde im Anschluss als Makroinitiator für die kationische Polymerisation von Isobuten eingesetzt (vgl. Tab. 3.6). Es wurden jeweils Polymere mit höherer Molmasse erhalten. Die Analyse der NMR-Spektren zeigte die charakteristischen Signale der IB-, St- und MMA-Bausteine. In Kombination dieser Ergebnisse mit den Daten der GPC-Analytik, die eine monomodale Verteilung der Probe zeigte (vgl. Abb. 3.14), kann die ausschließliche Synthese von Graftcopolymeren postuliert werden. Die Bildung von Homopolymer konnte also erfolgreich unterdrückt werden.

Tabelle 3.6: Pfpropung von P(MMA-b-CMS-co-St) mit Isobuten. Abhängigkeit der mittleren Molmasse und der Polydispersität von der Ausgangskonzentration.

Polymer	Isobuten mmol	\bar{M}_n g/mol	\bar{M}_w g/mol	PDI
PMMA	-	18.600	29.000	1,5
P(MMA-b-CMS-co-St)	-	27.000	42.000	1,6
P(MMA-b-CMS-co-St-g-IB)	5	57.700	109.000	1,9
P(MMA-b-CMS-co-St-g-IB)	10	59.300	110.000	1,9
P(MMA-b-CMS-co-St-g-IB)	16	68.400	120.000	1,7
P(MMA-b-CMS-co-St-g-IB)	21	73.000	133.000	1,8
P(MMA-b-CMS-co-St-g-IB)	26	75.500	155.000	2,0

Reaktionsbedingungen: Hexan: 20 mL, CH₂Cl₂: 15 mL, DEAC: 5 mmol, T = -80 °C, t = 60 min

Der Anstieg der Molmasse kann durch einen Vergleich der Polymere und des Makroinitiators per GPC-Analytik veranschaulicht werden (vgl. Abb. 3.14). Die einzelnen Komponenten der Terpolymere wurden anhand der NMR-Spektren identifiziert. Dabei zeigte sich, dass nicht alle CMS-Einheiten bei der Initiierung umgesetzt wurden, ca. 40 % der benzylchloridischen Funktionen wurden nach der Graftcopolymerisation unverändert vorgefunden.

Bemerkenswert war, dass die Proben von geringer Polydispersität waren und dass keine Bildung von Homopolymer erfolgte. Die Erklärung für dieses Verhalten entspricht der Erklärung bezüglich der Versuche mit acrylnitrilhaltigen Makroinitiatoren:

1. Die Esterfunktion fungiert als interner Elektronendonator.
2. DEAC konnte mit Restfeuchte keine Protonen freisetzen, daher fand keine protische Initiierung statt.
3. Es lag ein Lösemittelgemisch vor, das die positive Ladung des wachsenden Kettenendes stabilisierte.

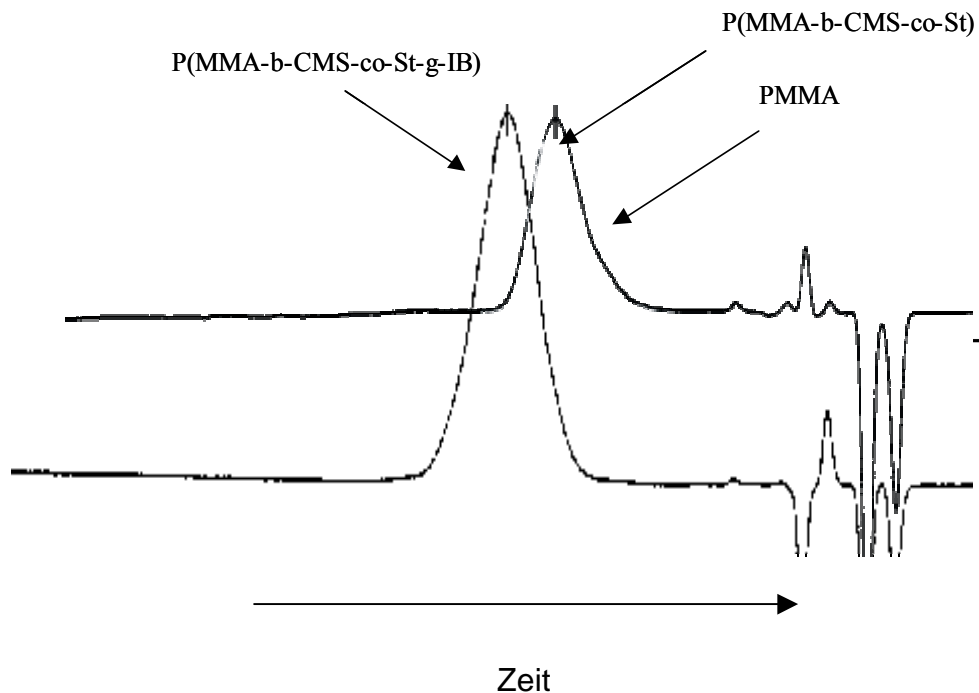


Abbildung 3.14: GPC-Elugramme von PMMA, P(MMA-b-CMS-co-St) und P(MMA-b-CMS-co-St-g-IB).

Es lag ein kontrolliertes System vor, mit dem vergleichbare Ergebnisse wie mit dem quasilebenden System von *Puskas et al.* erzielt wurden [62]. Bei dem vorliegenden System war jedoch nicht die Zugabe von Elektronendonoren oder Protontraps erforderlich. Das System kann allerdings bisher nicht als lebend bezeichnet werden, da z. B. noch nicht untersucht wurde, ob es zu Kettenabbrüchen kommt oder ob Molmassen gezielt einstellbar sind. Weiterhin ist auch die Möglichkeit zur Blockbildung noch nicht geklärt.

Für die Darstellung des zweiten Makroinitiators wurden beide Monomere äquimolar eingesetzt. CMS wurde leicht bevorzugt eingebaut, so dass das Polymer zu 57 % aus CMS-Einheiten bestand. Die Molmassenverteilung des Polymers war monomodal, was darauf hinweist, dass ein Copolymer und nicht ein Blend entstanden war. Besonders deutlich war in diesem Fall das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, das

zusätzlich zu den Signalen der einzelnen Funktionalitäten auch die Triadensignale verschiedener Sequenzen zeigte (vgl. Abb. 3.15).

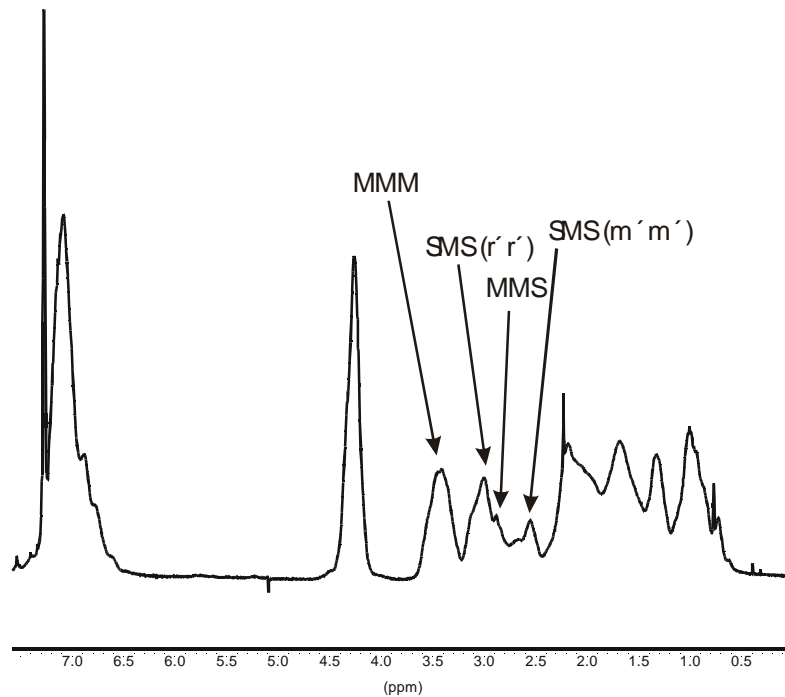


Abbildung 3.15: Spektrum von P(CMS-co-MMA), M = Methacrylat, S = Chlormethylstyrol, r' = racemisch, m' = meso. Die Triadenzuordnung erfolgte nach einem Vergleichsspektrum [105].

Die anschließenden Pfropfungsexperimente mit dem Copolymer waren nicht erfolgreich. Weder das ^1H -NMR-Spektrum noch die GPC ergaben Hinweise, dass eine Graftreaktion stattgefunden hat. Die Ursache hierfür ist bisher nicht geklärt. Es ist möglich, dass die Initiierung durch die direkte Nachbarschaft von CMS- und MMA-Einheiten gestört wurde. Auch bei der Verwendung des Blockcopolymeres konnte man feststellen, dass nicht alle Initiatorgruppen aktiv waren. Dabei könnte es sich ebenfalls um die Einheiten gehandelt haben, die den MMA-Einheiten, in diesem Falle dem PMMA-Block, am nächsten standen. In weiterführenden Experimenten könnten zur Klärung dieser Frage unterschiedliche Verhältnisse von MMA zu CMS getestet und die Reaktionszeiten variiert werden.

3.4. Synthese von Makroinitiatoren mittels ionischer Copolymerisation

Makroinitiatoren für die Polymerisation von Isobuten können auch durch ionische Polymerisation hergestellt werden. Besonders der Einsatz lebender Polymerisationssysteme ermöglicht die Synthese neuer Strukturen. Die Vor- und Nachteile der Synthese solcher Makroinitiatoren wurden bereits diskutiert: Die lebend ionische Polymerisation erlaubt die Kontrolle über Molmasse und Struktur, sie ist jedoch äußerst empfindlich gegenüber Verunreinigungen.

Die kationische Polymerisation kann genutzt werden, um Makroinitiatoren herzustellen, die Isobuten im Rückgrat enthalten. Der Vorteil solcher Makroinitiatoren ist, dass die entstehenden Graftcopolymere nur in geringem Maße Einheiten enthalten, die die Eigenschaften von PIB verändern. Solche Makroinitiatoren aus IB und CMS wurden bereits von *Grasmüller* hergestellt [64]. Während CMS im Hexansystem als Initiatormonomer wirkt (vgl. Kapitel 5), bleibt die benzylchloridische Initiatorfunktion bei Verwendung von TiCl_4 als Cointiator und Dichlormethan als Lösemittel 80 % erhalten (vgl. Abb. 3.16).

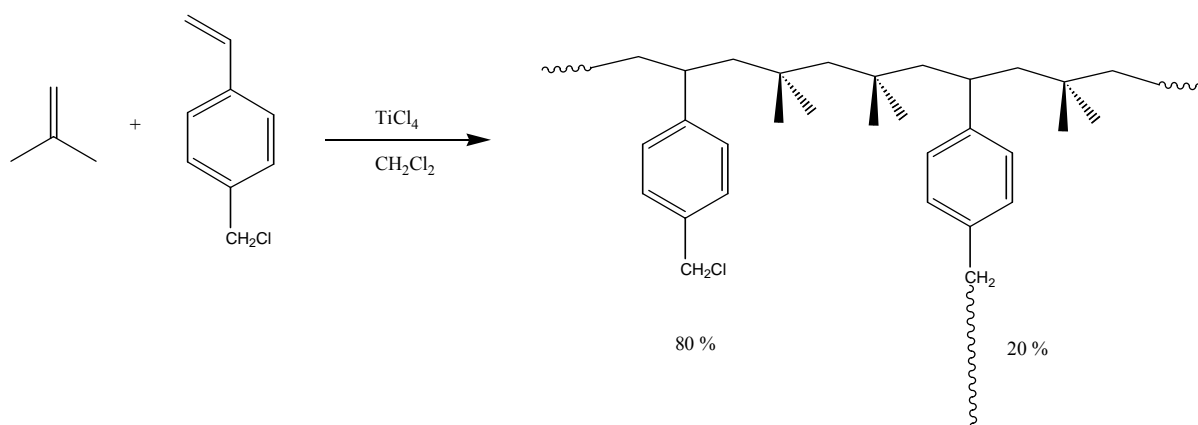


Abbildung 3.16: Syntheschema von P(IB-co-CMS) mittels kationischer Polymerisation.

Der Makroinitiator P(IB-co-CMS) konnte die Polymerisation von Isobuten initiieren. Die Darstellung dieser Produkte wäre unter

„Inimerbedingungen“ (vgl. Kap. 5) allerdings auch in einem Schritt möglich gewesen. Dabei entfiel auch der aufwändige Reinigungsschritt: Der Makroinitiator wurde in Methanol ausgefällt, was für den nächsten Schritt sorgfältigst entfernt werden musste. Trotzdem ist es aus den folgenden Gründen sinnvoll, solche Makroinitiatoren einzusetzen:

1. Die kationische Polymerisation von anderen Monomeren als IB kann ebenfalls initiiert werden. Auf diese Weise können schlagzähmodifizierte Polymere und Phasenvermittler synthetisiert werden.
2. Grafting-onto-Reaktionen können durchgeführt werden.
3. Isobutencopolymere können hergestellt werden, bei denen sich die ungesättigten Einheiten nur in den Ästen, jedoch nicht im Rückgrat befinden. Bei der ozonolytischen Spaltung der Doppelbindung würden die Molmassenverluste dann nur in den Ästen, jedoch nicht im Rückgrat auftreten.

CMS kann direkt eingesetzt werden, es ist aber auch möglich, die Initiatorfunktion vorher zu verändern. In einer aktuellen Arbeit wurde die benzylchloridische Gruppe durch Dithiocarbamat ersetzt. Als neuer Initiator wurde dabei Cumylchlorid eingesetzt [106].

Ausgehend von dem Makroinitiator P(IB-co-CMS) wurde die Pfropfung mit Isobuten und mit verschiedenen Comonomeren untersucht (vgl. Tab. 3.7).

Tabelle 3.7: Graftexperimente mit P(IB-co-CMS).

Experiment	Comonomer	\bar{M}_n g/mol	\bar{M}_w g/mol	PDI	Verteilung
Makroinitiator ^a	-	14.000	57.000	4,1	monomodal
MI 13	-	183.000	470.000	2,6	monomodal
MI 14	Isopren	24.600	126.000	5,1	trimodal
MI 15	D1144	206.000	539.000	2,6	monomodal
MI 16	MeCp	8.000	73.000	8,9	bimodal

a: Der Makroinitiator wurde analog einer Vorschrift von *Grasmüller* hergestellt [64].

Hexan: 40 mL, IB: 42 mmol, Comonomer: 4 mmol, DEAC: 5 mmol, Makroinitiator: 50 mg, T = -80 °C, t = 60 min

Die Graftexperimente mit P(IB-co-CMS) führten erwartungsgemäß zu Polyisobutenen mit hoher Molmasse und breiter Verteilung, wobei die Resultate der einzelnen Versuche teilweise recht unterschiedlich waren. Ausgehend vom Makroinitiator führten die Experimente MI 13 und MI 15 zu Polymeren mit monomodaler Verteilung und geringer Polydispersität. Die Molmassen lagen bei ca. 500.000 g/mol. Es wurde jedoch keine GPC-LS verwendet, so dass die eigentliche mittlere Molmasse als deutlich höher anzunehmen ist. Es lag folglich eine effiziente Initiierung vor, Übertragungsreaktionen fanden nur im geringen Ausmaße statt.

Die Graftcopolymerisation mit Isobuten und Isopren führte zu einer trimodalen Verteilung. Aus dem Vergleich von RI- und UV-Detektion der Proben ergaben sich Hinweise auf die einzelnen Fraktionen (vgl. Abb. 3.17).

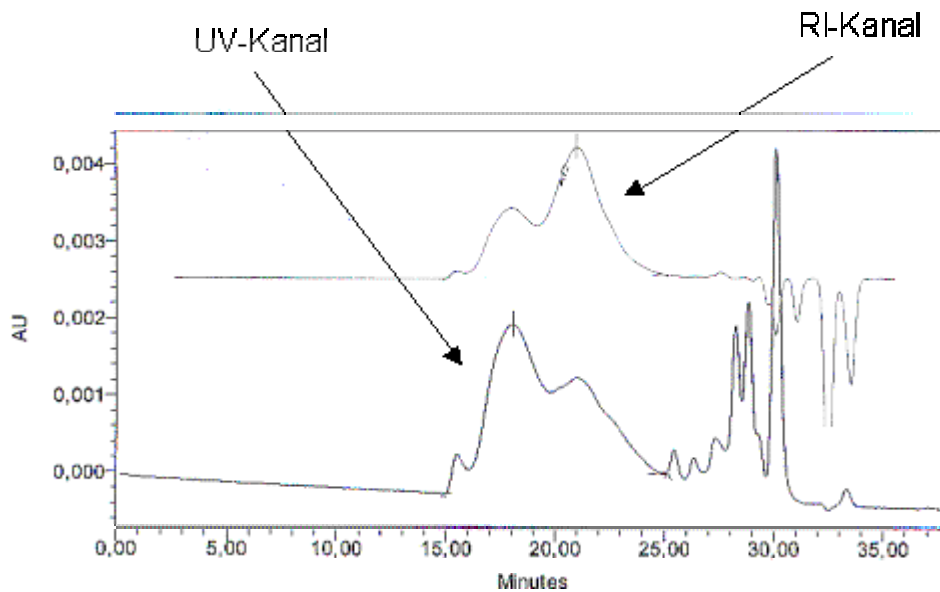


Abbildung 3.17: Experiment MI 14: Graftcopolymerisation mit Isobuten und Isopren.

Die Fraktion mit der höchsten Molmasse war wahrscheinlich durch das Clusterwachstum einzelner Makroinitiatoren entstanden. Der prozentuale Anteil war aber gering, da der Makroinitiator nicht viel Styrol enthielt⁶. Daher kam es auch seltener zur Friedel-Crafts-Reaktion.

Die mittlere Fraktion bestand wahrscheinlich aus dem Graftcopolymer. Die Fraktion mit der geringsten Molmasse war stärker RI- als UV-aktiv. Dies kann man deutlich erkennen, wenn man die Signale dieser Fraktion mit den entsprechenden Signalen der Graftcopolymeren vergleicht. Diese Fraktion enthielt folglich mehr UV-inaktive IB-Einheiten. Es handelte sich wohl um lineare Polymere, die durch Übertragungsreaktionen gebildet wurden. Sie waren UV-aktiv, da sie Isopreneinheiten enthielten, sie waren aber weniger UV-aktiv als die Graftcopolymere, die Isopren und Styrol enthielten.

⁶ Diese Aussage bezieht sich auf die vergleichbaren Experimente mit PCMS und P(CMS-co-St) (vgl. Abb. 3.11)

Ein anderes Bild zeigte das GPC-Diagramm der Experimente zur Graftcopolymerisation mit MeCp (vgl. Abb. 3.18).

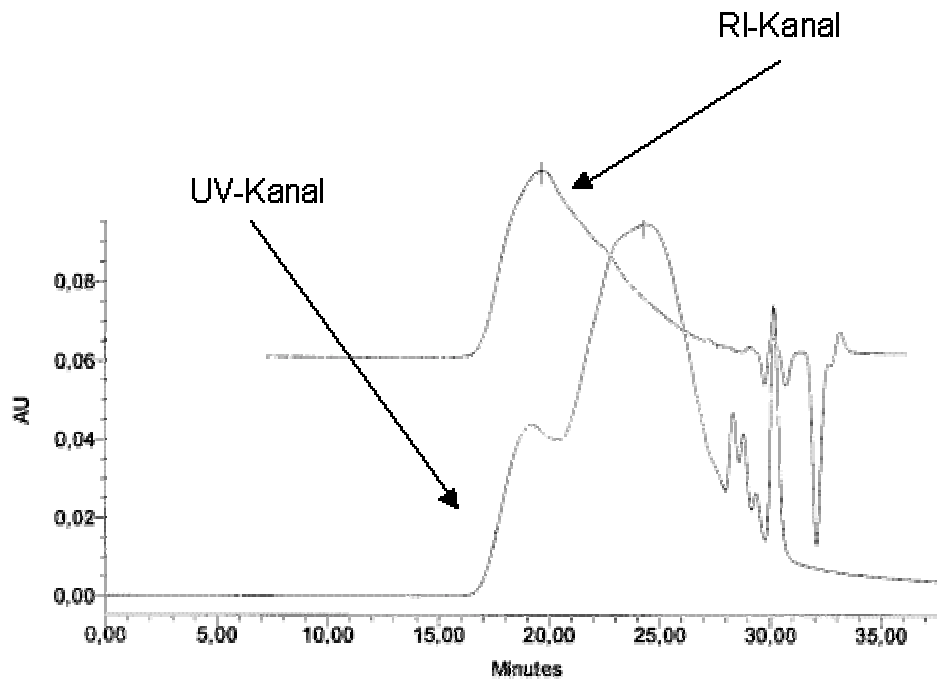


Abbildung 3.18: GPC-Daten zum Experiment MI 16: Graftcopolymerisation mit Isobuten und MeCp.

Die bimodale Verteilung der Probe wurde vor allem im UV-Kanal sichtbar. Es wurden eine hochmolekulare Fraktion, die stärker RI-aktiv ist, und eine niedermolekulare Fraktion, die verstärkt UV-aktiv ist, gebildet. Bei der hochmolekularen Fraktion handelte es sich wieder um das Graftcopolymer. Die niedermolekulare Fraktion entstand teilweise aus Übertragungsreaktionen. Zum Anderen dürfte hier die direkte Initiierung des Systems DEAC/MeCp⁷ für die Bildung von linearen Copolymeren eine Rolle spielen.

3.5. Zusammenfassung

Der Einsatz von Makroinitiatoren ist eine effiziente Methode, um hochmolekulare Polyisobutene zu erhalten. Es können unter-

⁷ DEAC bildet bereits mit MeCp ein Initiatorsystem. Dies wird im Kapitel 4 genauer dargestellt.

schiedliche funktionelle Gruppen und Monomere verwendet und kombiniert werden. Die sogenannte DPE-Technik ermöglichte einen neuen Zugang zur kontrollierten Synthese von statistischen oder Blockcopolymeren. Durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen konnten ausschließlich Graftcopolymere, jedoch keine Cluster oder lineare Polymere erhalten werden. Unter anderen Reaktionsbedingungen kam es jedoch zu Nebenreaktionen wie Kettenübertragungen und Clusterwachstum. Mit Hilfe der synthetisierten Makroinitiatoren gelang es, auch bei vergleichsweise hohen Temperaturen (-40 °C) hochmolekulare Polyisobutene herzustellen. Weiterhin konnten Copolymere hergestellt werden, die eine Schwefelvulkanisation ermöglichen. Die dafür notwendigen Doppelbindungen konnten gezielt in das Rückgrat oder in die einzelnen Äste eingeführt werden.

Nachteilig an dem Makroinitiatorverfahren war, dass der Makroinitiator erst hergestellt und anschließend gereinigt werden musste. Dies bedeutete zusätzliche Verfahrensschritte, die eine technische Anwendung wahrscheinlich nur im Bereich „Spezialpolymere“ zulassen. Weiterhin ist offen, ob das Rückgrat die Eigenschaften des Kautschuks verändert. Dies kann andererseits auch für die gezielte Darstellung neuer Materialien wie schlagzähmodifizierte Polymere und Phasenvermittler genutzt werden. Weiterhin ist es möglich, dass „grafting-onto“-Reaktionen am Makroinitiator durchgeführt werden.

Kapitel 4

Cyclische Diene als Comonomere

4.1. Strategie

Industriell hergestellter Butylkautschuk ist ein Copolymer aus Isobuten mit 0,5 – 3 Mol-% Isopren. Ein Nachteil des Polymeren besteht in seiner mangelnden Alterungsbeständigkeit und Ozonresistenz. Die im Rückgrat enthaltenen Doppelbindungen können zum Abbau des Polymeren führen, da bei ihrer ozonolytischen Spaltung eine Fragmentierung der Kette auftritt (vgl. Abb. 4.1).

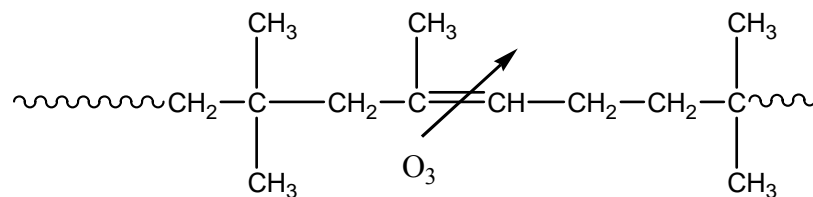


Abbildung 4.1: Ozonolytische Spaltung von Butylkautschuk. Bei linearen, nichtvernetzten Ketten führt diese Reaktion zum Molmassenabbau.

Erste Ansätze zur Verbesserung dieser Eigenschaften entstanden in den Forschungslaboratorien der Firma EXXON. Isobuten wurde mit 2 – 5 Mol-% 4-Methylstyrol copolymerisiert (Exxpro®). Dieser Kaut-

schuk erwies sich als ozonresistent, er war jedoch nicht mehr unter den klassischen Bedingungen einer Schwefelvulkanisation vernetzbar. Daher hat sich Exxpro® bisher auf dem Markt nicht durchsetzen können.

Der Forderung, einen ozonresistenten Butylkautschuk herzustellen und gleichzeitig die Möglichkeit der Schwefelvulkanisation zu erhalten, kann anhand eines Gedankenexperimentes bereits an linearen Ketten Rechnung getragen werden. Die grundlegende Idee ist, wie in Abbildung 4.2 schematisch dargestellt, die labilen Doppelbindungen durch eine inerte Struktur zu überbrücken.

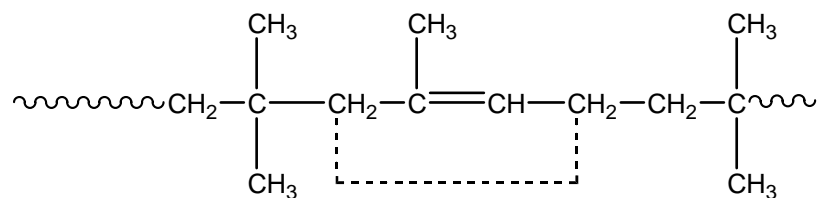


Abbildung 4.2: Überbrückung der Doppelbindung.

Die ozonolytische Spaltung der Doppelbindung ist durch diesen Lösungsansatz natürlich nicht aufgehoben. Es findet jetzt jedoch nur noch ein Verlust von funktionellen Einheiten statt, die Molmasse des Produktes bleibt erhalten. Die Schwefelvulkanisation solcher Polymere sollte weiterhin möglich sein. Die Anzahl der allylischen Protonen wird zwar durch die Einführung der Brücke um die Hälfte reduziert, jedoch sollte die Netzwerkdichte der Vulkanisate unverändert bleiben. Im günstigsten Fall würde sogar die Vulkanisationsgeschwindigkeit erhöht, da sekundär allylische in tertiär allylische Kohlenstoffatome überführt werden.

Das Eigenschaftsprofil des Kautschuks darf durch die Brücke nicht wesentlich verändert werden, dies könnte z. B. bei Heteroatomen als

Brückenbausteinen der Fall sein. Eine direkte Verknüpfung der Atome scheidet aus, da der in diesem Falle resultierende Butenring eine hohe Ringspannung aufweisen würde und damit äußerst labil wäre. Als kürzeste Brücke bietet sich eine CH_2 -Einheit an, die zu einem Fünfring führt.

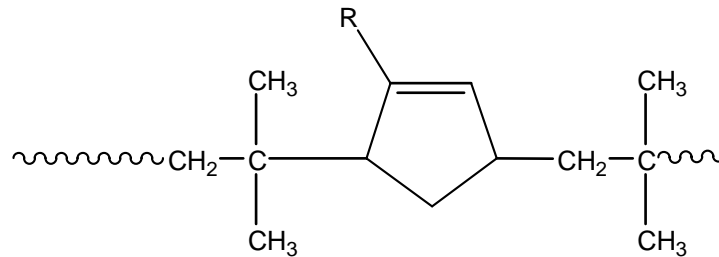


Abbildung 4.3: Ozonresistente Butylkautschuke durch Überbrückung der Doppelbindung mit einer CH_2 -Einheit.

Die Synthese solcher Strukturen ist unkompliziert, da sie aus der Copolymerisation von Isobuten mit cyclischen Dienen erhalten werden. Sehr detaillierte Untersuchungen über den Mechanismus der Copolymerisation von Isobuten mit Cyclopentadien ($\text{R} = \text{H}$) und teilweise auch mit Methylcyclopentadien ($\text{R} = \text{CH}_3$) wurden von *Ismeier* durchgeführt [107]. Die synthetisierten Copolymere waren ozonresistent (vgl. Abb. 4.4) [108].

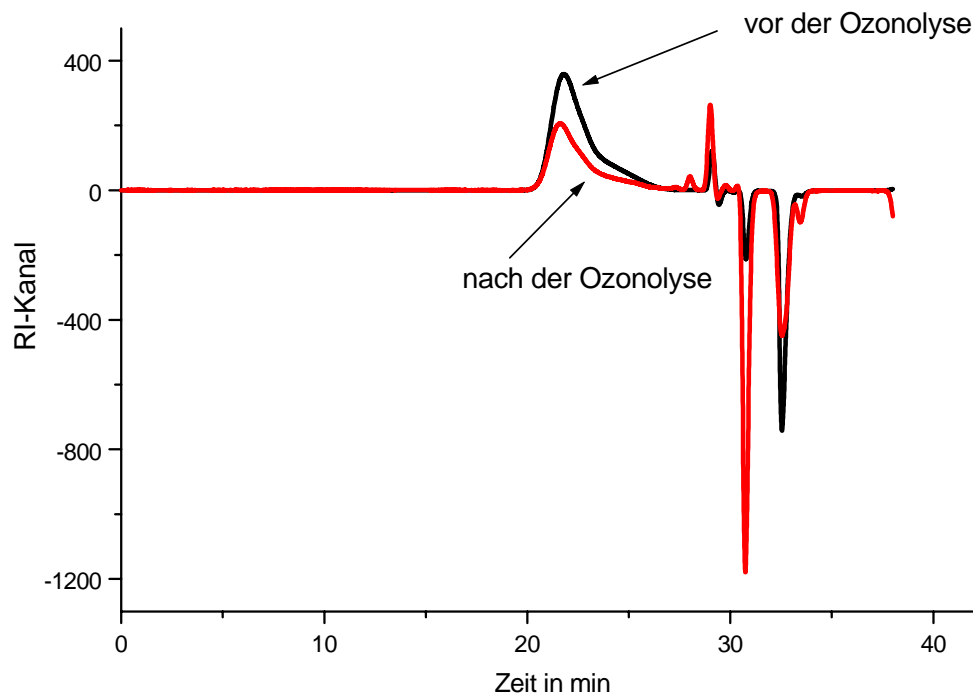


Abbildung 4.4: Elugramme von P(IB-co-MeCp) vor und nach der Ozonolyse.

Im folgenden wird zuerst auf die Bedeutung und Eigenschaften von Cyclopentadien und dem dazugehörigen Polymer (Kap. 4.2.) eingegangen. Die Arbeiten von *Ismeier* [107] waren die Basis für einen Teil der hier durchgeführten Arbeiten. Daher sollen anschließend die Ergebnisse dieser Arbeit zusammengefasst werden (Kap. 4.3.).

4.2. Bedeutung und Eigenschaften von Cyclopentadien

4.2.1. Gewinnung von Cyclopentadien

Cyclopentadien (Cp) wird großtechnisch aus der C₅-Fraktion der Hochtemperaturpyrolyse von Erdölfraktionen gewonnen [109]. Das Monomer ist nicht stabil, es dimerisiert in einer Diels-Alder-Reaktion zu Dicyclopentadien. Diese Eigenschaft wird ausgenutzt, um Cp aus der C₅-Fraktion zu trennen und zu reinigen. Hierzu erwärmt man die gesamte Fraktion unter Druck auf 100 °C, wobei Cp quantitativ in seine dimere Form überführt wird [110]. Die flüchtigen C₅-Komponenten werden destillativ entfernt. Je nach Reinheitsanforderungen wird dieser Zyklus mehrfach durchlaufen.

Cp ist aus den oben genannten Gründen nur als Dimer erhältlich, welches allerdings sehr preiswert ist. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass vor der eigentlichen Nutzung noch ein kostenintensiver Spaltungsprozess vorgeschaltet werden muss.

4.2.2. Homopolymerisation von Cyclopentadien

Aufgrund der oben genannten Gründe (Preis und Verfügbarkeit), entwickelte sich ein großes Interesse an der Nutzbarkeit von Cp. Im wesentlichen gibt es zwei Möglichkeiten zur Homopolymerisation, die thermische und die kationische.

4.2.2.1. Thermische Polymerisation von Cp

Erste Berichte zur thermischen Polymerisation von Cp stammen aus dem Jahre 1902 als *Kronstein* die Bildung oligomerer und polymerer Produkte beim Erhitzen von Cp auf Temperaturen größer 200 °C feststellte [111]. *Staudinger* gelang die Extraktion von Tri-, Tetra- und Oligomeren aus dieser Mischung, wodurch es ihm möglich war, den Reaktionsmechanismus der Polymerisation und die Struktur der Oligomeren aufzuklären [112,113]. Es stellte sich heraus, dass das Polymer durch sukzessive Diels-Alder-Reaktion entstanden war (vgl. Abb. 4.5).

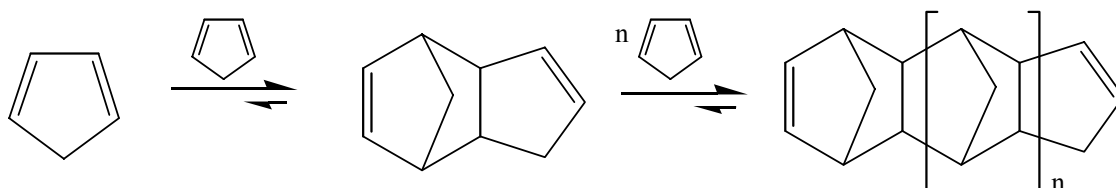


Abbildung 4.5: Thermische Polymerisation von Cp.

Das Polymer besteht aus einer gesättigten Kette, die nur eine Doppelbindung an jedem Ende enthält. Daher zeigt es eine ausgeprägte Oxidationsstabilität, sowie eine geringe Vernetzungstendenz. Weiterhin kann man Polycyclopentadien (PCp) als Vertreter der „Leiterpolymere“

sehen, d. h. einzelne Abschnitte sind wie die Sprossen einer Leiter miteinander verbunden. Solche Polymere zeigen eine hohe thermische Stabilität, da durch den Bruch einzelner Bindungen nicht die gesamte Struktur des Polymeren zerstört wird. Folgerichtig ist auch das thermisch hergestellte PCp temperaturstabil, es depolymerisiert erst bei Temperaturen größer 500 °C. Technische Verwendung hat thermisch hergestelltes PCp als Basiskomponente von Klebstoffen, Lacken und Druckertinten gefunden [114,115].

4.2.2.2. Kationische Polymerisation von Cp

Die kationische Polymerisation von Cp ist seit dem Jahre 1926 bekannt, als *Staudinger* und *Bruson* anorganische Halogenide als Initiatoren verwendeten [116].

Das kationisch hergestellte PCp besteht aus verschiedenen Elementen. Im wesentlichen tritt eine 1,2- und eine 1,4-Verknüpfung der Fünfringe auf. Unter bestimmten Bedingungen kann es aber auch zu Umlagerungen kommen, so dass konjugierte Systeme entstehen [117] (vgl. Abb. 4.6).

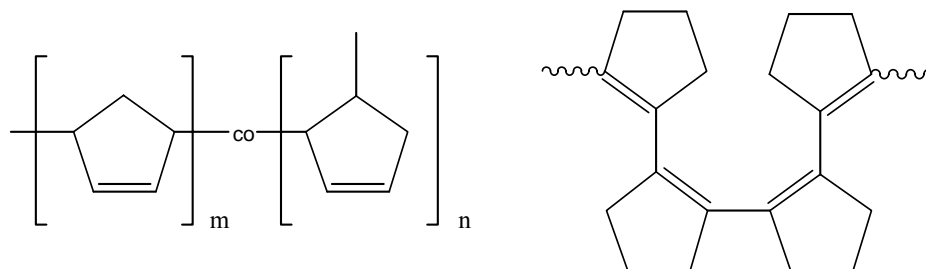


Abbildung 4.6: Strukturelemente des kationisch hergestelltem PCp: 1,2-Verknüpfung, 1,4-Verknüpfung, konjugierte Einheiten.

Auffällig ist sowohl die außerordentlich hohe Reaktivität des Monomeren, wie auch die Oxidationsempfindlichkeit des Produktes [118]. Das entstandene Polymer verfärbt sich unter Einwirkung von

Luftsauerstoff bräunlich und vernetzt. Ursache ist die Addition von Sauerstoff in Allylstellung (vgl. Abb. 4.7).

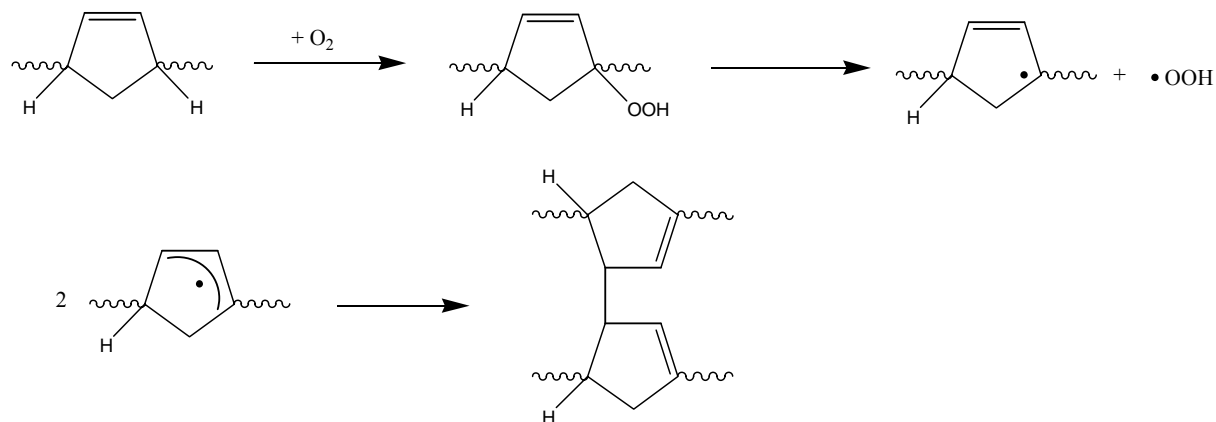


Abbildung 4.7: Vernetzung von kationisch dargestelltem PCp durch Luftsauerstoff [119].

Die Doppelbindungen des PCp sind sehr reaktiv. Es kann auch ohne Reaktion mit Luftsauerstoff zur Netzbildung kommen, indem wachsende Kettenenden durch elektrophilen Angriff auf die Doppelbindung mit dem Polymer reagieren [120]. Diese Reaktion hängt u. a. von der Elektrophilie des angreifenden Teilchens ab. Durch die Wahl geeigneter Coinitiatoren kann diese Nebenreaktion unterdrückt werden, so dass hochmolekulare aber lösliche Produkte erhalten werden können [121,122]. Genauere Untersuchungen über den Polymerisationsmechanismus wurden von zwei japanischen Gruppen unabhängig voneinander durchgeführt. Ihre Ergebnisse haben bis heute Gültigkeit [123-126]. Eine technische Nutzung des kationisch hergestellten PCp gibt es bisher nicht, da die Produkte zu oxidationsempfindlich sind. Lediglich die hydrierten oder chlorierten Polymere zeigen Potenzial im industriellen Bereich [127-130].

Seit Beginn der 90er Jahre ist die Polymerisation von Cp wieder stärker in das Licht der Öffentlichkeit gerückt. In den Arbeitskreisen von *McCann*, *Nuyken* und *Kühn* wurde die Polymerisation von Cp als Modellreaktion benutzt, um die Eigenschaften und Potentiale von

anorganischen Komplexen zu untersuchen. *McCann et al.* zeigten, dass Komplexe der VI. Nebengruppe eine hohe Aktivität bezüglich der Polymerisation von Cp aufweisen und formulierten einen koordinativ kationischen Mechanismus [131-134] (vgl. Abb. 4.8).

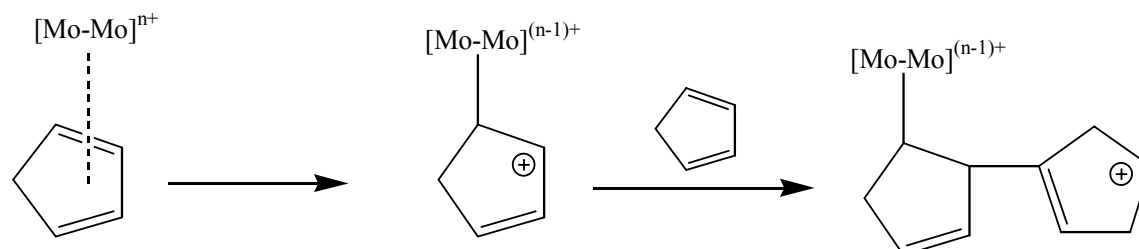


Abbildung 4.8: Koordinativ kationischer Mechanismus der Cyclopentadienpolymerisation.

Kühn et al. synthetisierten ausgehend von den Arbeiten von *McCann* Verbindungen, die im Arbeitskreis *Nuyken* hinsichtlich ihrer Initiatorwirkung untersucht wurden. Dabei wurde systematisch die Ladung des Komplexes, die Ladungsverteilung, das Zentralatom, die Liganden und das Gegenion variiert [135-139]. Es konnten weitere Indizien dafür gesammelt werden, dass im ersten Schritt ein koordinativer Mechanismus vorliegt und die eigentliche Polymerisation danach kationisch verläuft [107,140-143].

Im Verlaufe der vorliegenden Arbeit konnte ein weiteres wichtiges Indiz für den postulierten Mechanismus gewonnen werden. Der polymerisationsaktive Komplex $[\text{Mo}_2(\mu\text{-O}_2\text{CMe})_2(\text{MeCN})_6]^{2+}$ wurde auf MCM-41 immobilisiert (vgl. Abb. 4.9). Mit Hilfe von Röntgenstrahl-Feinstruktur-Spektroskopie (XAFS) konnte gezeigt werden, dass der dimere Komplex stabil bleibt und senkrecht auf dem Zeolithen aufliegt. Weiterhin zeigte der immobilisierte Komplex die gleiche Aktivität wie der freie Komplex [144].

Es konnte nachgewiesen werden, dass die Initiierung ausschließlich von dem immobilisierten Komplex ausgeht, d. h. der Komplex löste sich unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht vom Zeolithen und initiiert daher nicht in Lösung [145].

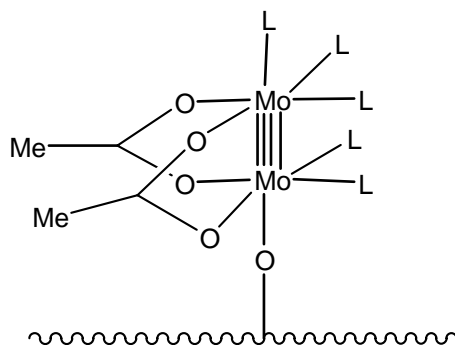


Abbildung 4.9: Ausrichtung des Komplexes $[\text{Mo}_2(\mu\text{-O}_2\text{CMe})_2(\text{MeCN})_6]^{2+}$ auf MCM-41 (L = MeCN).

Weitere Hinweise auf einen partiell kationischen Mechanismus wurden kürzlich erhalten, als es mit Hilfe besonders reaktiver Komplexe gelang, Isobuten zu polymerisieren [146]. Der genaue Initiationsmechanismus ist allerdings noch nicht vollständig geklärt.

4.3. Bisherige Arbeiten

Ismeier beschäftigte sich intensiv mit der Copolymerisation von Cyclopentadien und Isobuten [107]. Er konnte zeigen, dass die protische Initiierung der Copolymerisation von Isobuten und Cp bezüglich Molmasse und Vernetzung zu Produkten minderer Qualität führte. Er postulierte, dass Cp einerseits stärker das Kettenwachstum regelt als Isopren, andererseits jedoch die Copolymere bereits während der Polymerisation vernetzen. Ausgehend von diesen Resultaten wurde die protische durch eine carbokationische Initiierung ersetzt, um die Bildung vergelter Produktanteile zu unterdrücken. Dieser Ansatz stellte sich als erfolgreich heraus und wurde auch durch andere Arbeiten bestätigt [147].

Als Nebenreaktion, die zur Bildung hochmolekularer Polyisobutene führte, wurden Verzweigungsreaktionen an der Doppelbindung des Cyclopentadienrings postuliert. Diese Verzweigungsreaktionen konnten auch spektroskopisch ($^1\text{H-NMR}$) nachgewiesen werden. Hohe Molmassen konnten in dem untersuchten System jedoch nicht erreicht werden, wofür die Verwendung des Cointiators Diethylaluminiumchlorid (DEAC) verantwortlich gemacht wurde. Die irreversible Terminierung der wachsenden Kettenenden durch Hydrid- bzw. Ethylanionentransfer wurde als Grund postuliert. Als logische Konsequenz aus diesen Ergebnissen führte *Ismeier* daher die Copolymerisation mit dem Initiatorsystem *tert.*-Butylchlorid und Aluminiumtrichlorid durch. Auch hier konnte die Vergelung der Produkte verhindert werden, die Molmassen blieben jedoch im Bereich von 150.000 g/mol. Weiterhin war die Homogenität des Produktes sehr schlecht, es wurde sogar die Bildung einer reinen Polyisobutenfraktion beobachtet. Die Homogenität der Probe konnte zum Teil durch eine geänderte Reaktionsführung verbessert werden.

4.4. Copolymerisation von Isobuten und Methylcyclopentadien

4.4.1. Theoretische Grundlagen

Ismeier zeigte, dass bei Copolymeren aus Isobuten und Cp Verzweigungs- und Vernetzungsreaktionen auftraten. Diese führten im Extremfall – z. B. bei der protischen Initiierung – zur Vergelung. Durch die carbokationische Initiierung der Copolymerisation konnte die Vergelung erfolgreich unterdrückt werden, hohe Molmassen wurden jedoch nicht erhalten. Es stellte sich heraus, dass die elektrophilen Angriffe des wachsenden Kettenendes auf die Doppelbindungen der Cp-Einheit nicht im ausreichenden Maße auftraten.

Auf der Basis dieser Befunde sollte geprüft werden, ob ein elektronenreicheres, cyclisches Monomer besser für die Copoly-

merisation mit Isobuten geeignet ist. Da dieses Monomer ebenfalls den industriellen Ansprüchen genügen musste, war die Auswahl sehr eingeschränkt. Verfügbarkeit und Preis waren in diesem Zusammenhang zwei entscheidende Punkte. Die Wahl des neuen Monomeren fiel deshalb auf Methylcyclopentadien (MeCp).

Das Ziel bei der Verwendung von MeCp als Comonomer war die Darstellung hochmolekularer und ozonresistenter Kautschuke in einem Schritt. Zum Einen würde das Polymer Doppelbindungen und allylische Protonen enthalten, so dass die Schwefelvulkanisation des Polymeren möglich wäre (vgl. Abb. 4.10). Weiterhin wäre das Produkt ozonresistent, da die Doppelbindungen überbrückt sind. Durch elektrophile Angriffe auf die Doppelbindung könnten Verzweigungen, gegebenenfalls auch Vernetzungsreaktionen entstehen. Dadurch würden Polymere mit hoher Molmasse entstehen, die Gefahr der Vergelung bestünde allerdings auch. Ziel dieses Teils der Arbeit war es, durch das genaue Justieren der Parameter, die Kontrolle über die verschiedenen Funktionalitäten des Produktes zu erlangen.

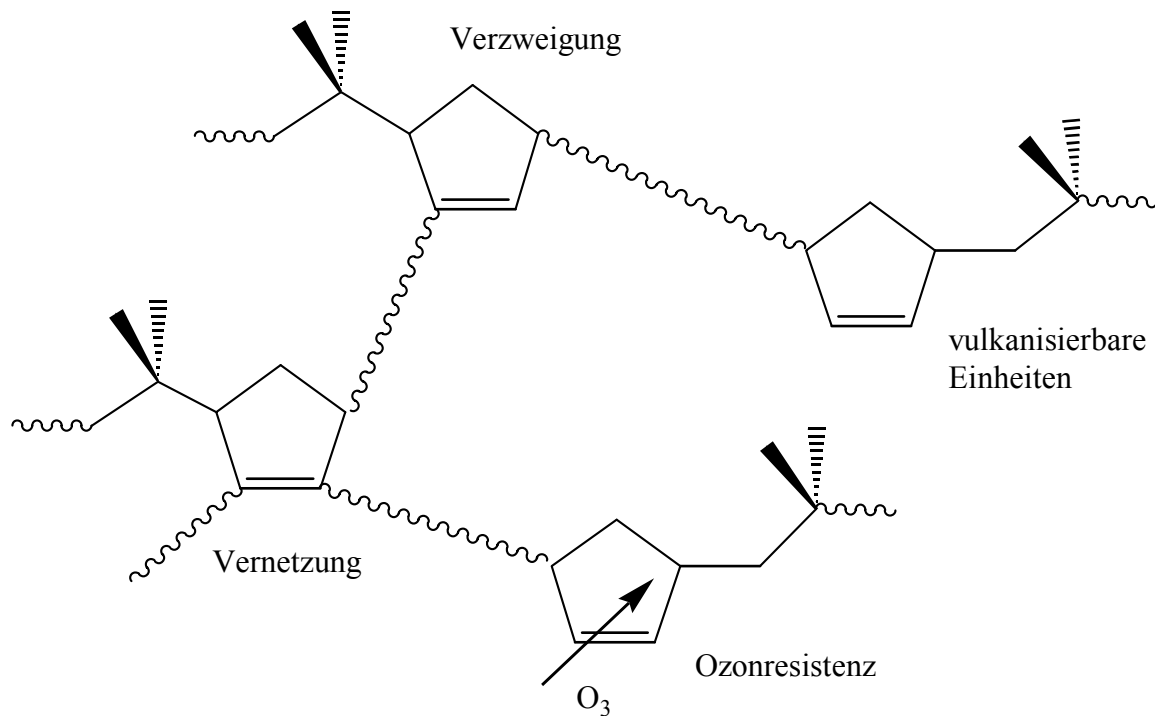


Abbildung 4.10: Hochmolekulare und ozonresistente Kautschuke durch Copolymerisation von Isobuten und Cp (analog auch MeCp).

MeCp unterscheidet sich von Cp durch die zusätzliche Methylgruppe, die durch ihren induktiven Effekt die Elektronendichte im Ring erhöht. Im Gegensatz zu Cp kommt MeCp in drei isomeren Formen im Verhältnis 2:2:1 vor (vgl. Abb. 4.11).

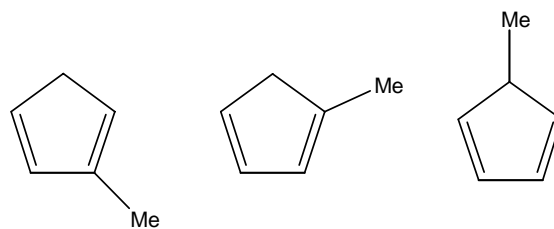


Abbildung 4.11: Isomere Formen des MeCp.

MeCp liegt ebenfalls als Dimer vor und muss zuerst in einer Retro-Diels-Alder-Reaktion gecrackt werden. Die nötige Temperatur (190 °C) sind jedoch höher als im Falle von Cp, so dass der Gesamtprozess kostenintensiver wird.

4.4.2. Auswahl des Polymerisationssystems

Die Auswahl des Polymerisationssystems erfolgte nicht nur unter wissenschaftlichen, sondern auch unter ökonomisch-ökologischen Gesichtspunkten. Wichtig war die Wahl des Lösemittels. Eine erfolgreiche Umstellung des Lösemittels von Methylchlorid auf Hexan hätte zwei Vorteile. Zum Einen sind aliphatische Kohlenwasserstoffe umweltverträglicher als chlorierte Kohlenwasserstoffe. Zum Anderen findet die anschließende Halogenierung des Butylkautschuks in Hexan statt. Es wäre daher vorteilhaft, wenn die Polymerisation ebenfalls in Hexan stattfinden würde. In der vorliegenden Arbeit wurde Hexan als Lösmittel, 4-Methylbenzylchlorid (MBC) als carbokationischer Initiator und Diethylaluminiumchlorid (DEAC) als Coinitiator verwendet. Die Reaktion von DEAC mit halogenhaltigen Initiatoren ist bevorzugt gegenüber der Reaktion mit verbliebenen Wasserspuren im System. Ebenso wie für Cp wurde zunächst davon ausgegangen, dass auch im Falle von MeCp die Initiierung ausschließlich über Carbokationen erfolgt. Im Verlaufe der Arbeit stellte sich jedoch heraus, dass MeCp direkt mit DEAC und anderen aluminiumorganischen Verbindungen reagiert. Dieses Ergebnis gilt nur für MeCp, jedoch nicht für Cp und ist daher vorher nicht beobachtet worden.

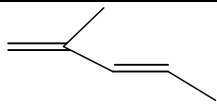
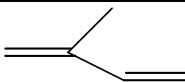
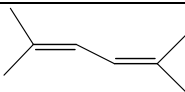
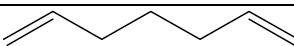

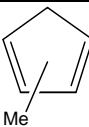
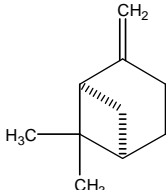
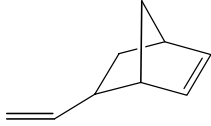
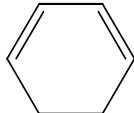
4.4.3. Vergleich von MeCp mit verschiedenen Comonomeren

MeCp ist grundsätzlich als Comonomer zur kationischen Copolymerisation mit Isobuten geeignet. Um die Reaktivität und das Copolymerisationsverhalten von MeCp einzuordnen, wurde es in einer Versuchsreihe unter konstanten Bedingungen mit anderen Comonomeren hinsichtlich der Copolymerisation mit Isobuten verglichen. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Es wurden konjugierte Diene vom Isoprentyp (D2, D1144, D24⁸),

⁸ Die Bezeichnungen D2, D1144 und D24 wurden von *Grasmüller* eingeführt und werden hier weiterbenutzt.

cyclische Comonomere (Cp, MeCp, 1,3-CHD, 5V2N, β -Pinen) und ein nicht konjugiertes Dien (1,5-HD) verwendet.

Tabelle 4.1: Synthese von Copolymeren aus Isobuten und verschiedenen Comonomeren.

Experiment	Comonomer	Struktur des Comonomeren	\bar{M}_n g/mol	Einbaurrate Comonomer % ^a	Regelnde Wirkung % ^b
1.23	-		24.400	-	-
1.24	D24		9.400	9,6	61,5
1.25	D2		8.100	14,5	66,9
1.26	D1144		11.500	52,5	53,2
1.27	1,5-HD		24.200	0,3	1,0
1.28	Cp		7.700	44,1	68,4
1.29	MeCp		12.800	53,8	47,6
1.30	β -Pinen		6.300	60,0	74,3
1.31	5V2N		16.000	0,0	34,5
1.32	1,3-CHD		6.400	48,6	73,9

Reaktionsbedingungen: Hexan: 40 mL, 42 mmol IB, 2 mmol Comonomer, 1 mmol MBC, 7,5 mmol DEAC, T = - 80 °C, t = 3 Stunden.

a: Anteil des Comonomers im Polymer bezogen auf die Ausgangskonzentration

b: Verringerung der Molmasse des Copolymeren bezogen auf das Zahlenmittel des Homopolymeren

Die graphische Auswertung gibt einige Ergebnisse übersichtlich wieder. Zuerst soll die Molmasse der erhaltenen Copolymere in Abhängigkeit vom Comonomeren betrachtet werden (vgl. Abb. 4.12).

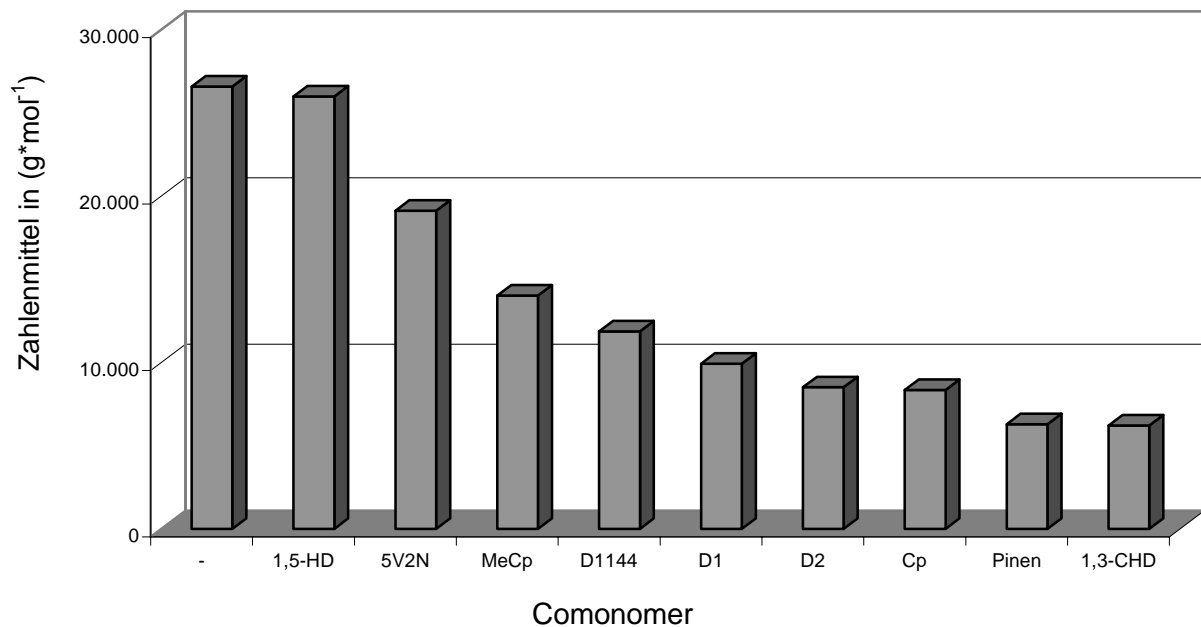


Abbildung 4.12: Abhängigkeit des Zahlenmittels in Bezug auf das jeweils eingesetzte Comonomer. Reaktionsbedingungen siehe Tabelle 4.1.

Die höchste Molmasse wurde durch die Homopolymerisation von Isobuten erzielt, alle Comonomere wirkten als Molmassenregler. MeCp regelte nicht so stark wie die anderen cyclischen Comonomere Cp, β -Pinen und 1,3-Cyclohexadien.

Neben der regelnden Wirkung von Comonomeren ist auch die Einbaurrate zu berücksichtigen. Unter Einbaurrate wird das prozentuale Verhältnis von Comonomer im Polymer zur eingesetzten Konzentration des Comonomeren verstanden. Wichtig ist, dass die Comonomere effizient eingebaut werden, um unnötige Kosten durch Reinigung, Wiedergewinnung oder Entsorgung zu vermeiden. Die nächste Ab-

bildung zeigt den Einbau der Comonomere in das Polymer bezogen auf die Ausgangskonzentration (Abb. 4.13).

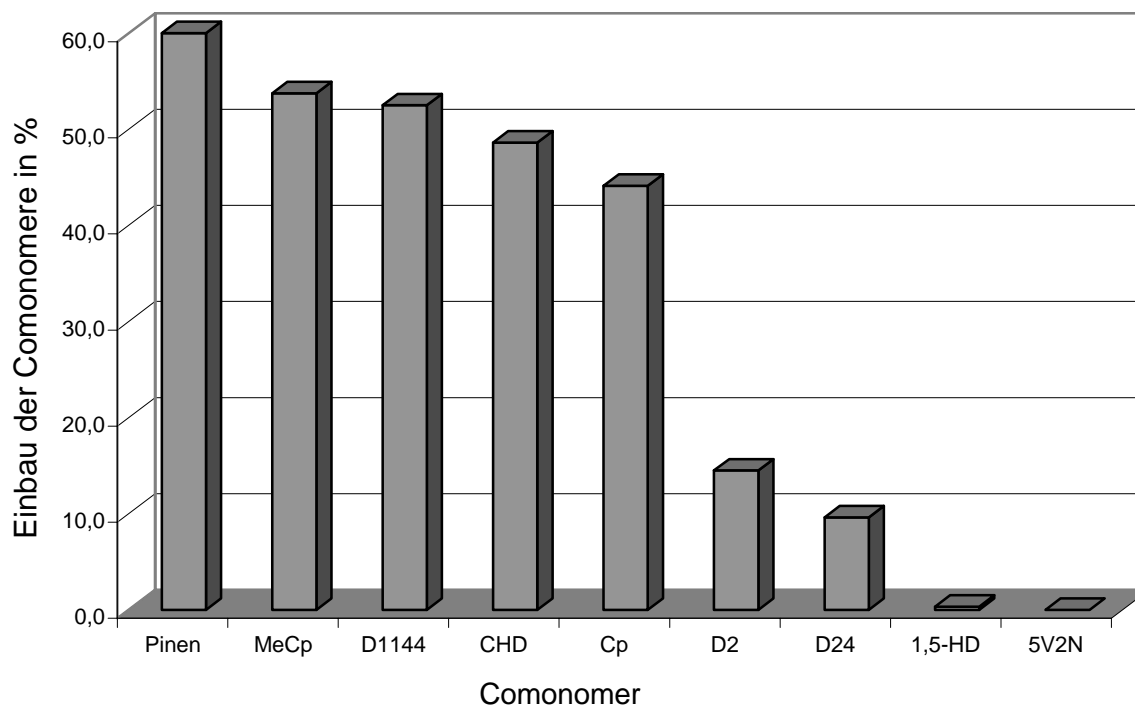


Abbildung 4.13: Einbau der Comonomere in den Butylkautschuk bezogen auf die Ausgangskonzentration. Reaktionsbedingungen siehe Tabelle 4.1.

Grundlage für die Berechnung des Einbaus waren die Signale der olefinischen Protonen im ^1H -NMR-Spektrum. Hierbei muss allerdings die Sonderstellung von Cp und MeCp berücksichtigt werden. Bereits *Ismeier* fiel auf, dass die olefinischen Protonensignale von Cp im ^1H -NMR-Spektrum zu niedrig gefunden werden [148]. Der Grund dafür ist in der längeren Relaxationszeit dieser Protonen zu sehen [149]. Durch eine Erhöhung dieser Relaxationszeit kann der Effekt ausgeglichen werden, die entsprechende Korrektur ist bei der Erfassung dieser Werte jedoch nicht durchgeführt worden. Daher war der reale Einbau von Cp und MeCp höher als in der Tabelle 4.1 angegeben. Aus Abbildung 4.13 wird ersichtlich, dass speziell die cyclischen Comonomere gut eingebaut wurden. Eine Ausnahmestellung hatte das

hochsubstituierte Dien D1144, das trotz sterischer Hinderung wesentlich besser als die analogen Diene eingebaut wurde. Offensichtlich fielen die induktiven Effekte der vier Methylgruppen stärker als die sterische Hinderung ins Gewicht.

Die Einbaurrate und die regelnde Wirkung sind unter industriellem Gesichtspunkt wichtige Parameter für die Wahl des Comonomeren. Die Wunschvorstellung wäre ein Comonomer, das eine hohe Einbaurrate besitzt, dabei jedoch kaum regelt. Die oben gezeigten Ergebnisse können in eine „Landkarte“ eingezeichnet werden, die die Effizienz der Comonomeren zeigt. Aufgetragen wurde dabei die Reduktion der Molmasse im Bezug auf das Homopolymere gegen die Einbaurrate der Comonomeren.

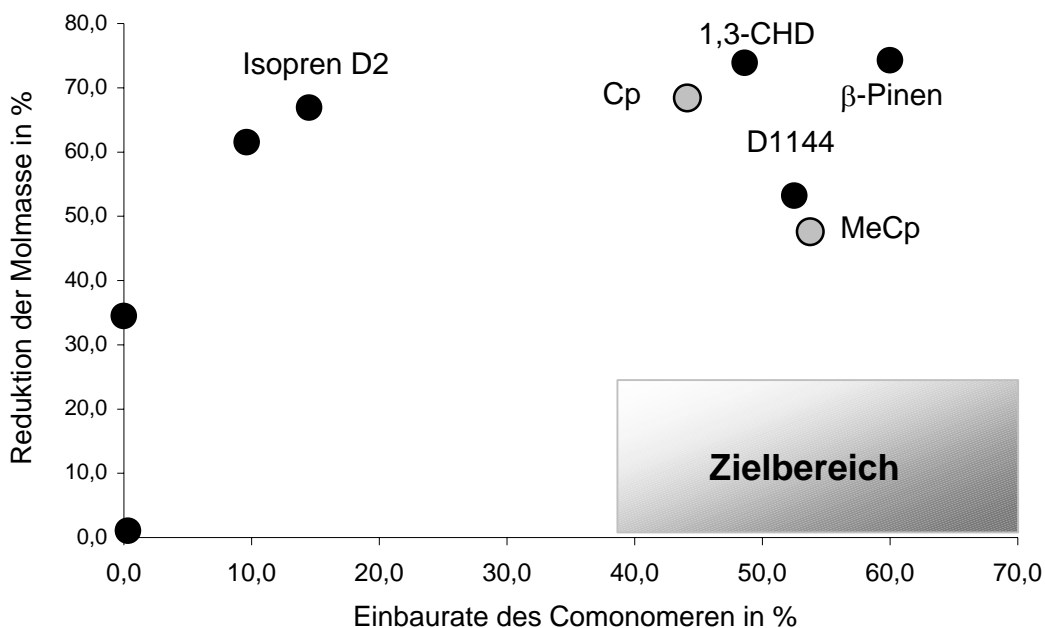


Abbildung 4.14: Die „Landkarte“ der Comonomeren erlaubt eine Aussage über die Effizienz der Verbindungen hinsichtlich Einbau in das Polymer und regelnde Wirkung.

Die cyclischen Verbindungen Cp, MeCp, β -Pinen und 1,3-CHD sowie das Dien D1144 kamen dem Zielbereich am nächsten. Im Falle von MeCp und Cp muss berücksichtigt werden, dass sie noch etwas weiter

rechts auf der Karte liegen. Allerdings wurde die Molmasse aller Copolymere durch den Einsatz der Comonomeren um über 50 % reduziert. Dies ist auch bei Cp und MeCp der Fall, eine Erhöhung der Molmasse durch zusätzliche Verzweigungsreaktionen konnte nicht festgestellt werden.

4.5. Versuche zur Optimierung der Copolymerisation von Isobuten mit MeCp

Die in Kapitel 4.4. beschriebene Copolymerisation von Isobuten mit MeCp zeigte im Vergleich zur Copolymerisation mit anderen Dienen Vorteile. Der Einbau in das Polymer erfolgte wesentlich effizienter, während gleichzeitig die regelnde Wirkung geringer war als bei Verwendung von Cp und vor allem bei Verwendung von Isopren. Eine Erhöhung der Molmasse, die z. B. auf Verzweigungsreaktionen zurückzuführen wäre, wurde jedoch nicht beobachtet. Weiterhin muss angemerkt werden, dass sich die Produkte als extrem oxidationsanfällig erwiesen. Dies war anhand einer bräunlichen Verfärbung des Produktes zu beobachten. Ein Zusatz von Antioxidationsmitteln ist daher unumgänglich.

MeCp ist nicht das einzige Comonomer, das bezüglich Effizienz und regelnde Wirkung bessere Eigenschaften als der technische Standard Isopren aufweist [150]. Es konnte sich aber bisher kein System gegen das etablierte System durchsetzen, da die chemischen Vorteile aus betriebswirtschaftlicher Sicht anscheinend nicht ausreichend waren. Ein System, in dem MeCp verwendet wird, hat auch Nachteile (vorgeschalteter Crackprozess, oxidationslabile Produkte), weshalb die Vorteile, die durch den Austausch des Comonomeren entstehen, dominant sein müssen. Eine deutliche Erhöhung der Molmasse wäre daher wichtig. Im weiteren Verlauf der Arbeit wurden verschiedene Ansätze zur Steigerung der Molmasse untersucht.

4.5.1. Reaktionszeit

Die Kenntnis der Zeit-Umsatz-Beziehung ist wichtig zur Beschreibung jedes Systems. Die Kinetik der Copolymerisation von IB mit MeCp im oben beschriebenen Hexan-System wurde daher genauer untersucht. Die Bestimmung des Gesamtumsatzes erfolgte gravimetrisch, die Bestimmung des Initiatorumsatzes erfolgte über NMR-Spektroskopie nach der Methode von *Ismeier* [107].

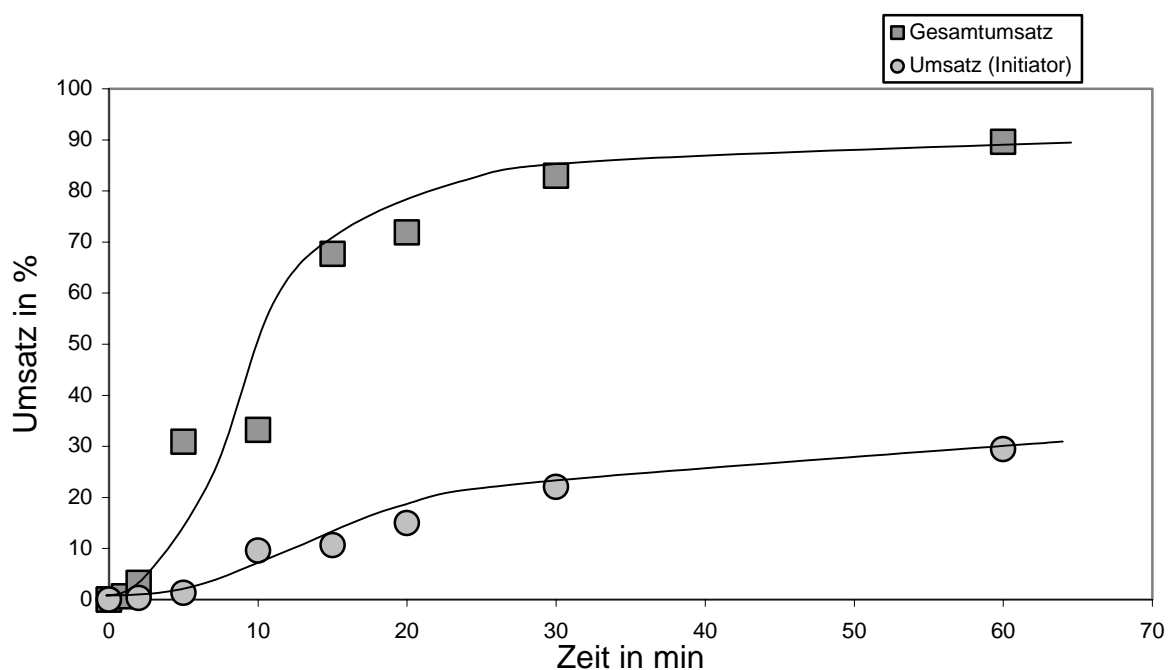


Abbildung 4.15: Zeit-Umsatz-Beziehung der Copolymerisation von IB mit MeCp. Reaktionsbedingungen: Hexan 40 mL, IB: 42 mmol, MeCp: 4 mmol, MBC: 1 mmol, DEAC: 7,5 mmol, T = -80 °C.

Abbildung 4.15 zeigt, dass bereits nach einer Stunde Reaktionszeit über 90 % der Monomere verbraucht waren. Im Rahmen der Aufarbeitung und der Messgenauigkeit kann von einer quantitativen Umsetzung nach einer Stunde ausgegangen werden. Nach vollständigem Monomerumsatz blieb die Reaktionslösung weiterhin

farbig⁹. Dies lässt darauf schließen, dass weiterhin aktive Einheiten vorlagen, von denen Nebenreaktionen ausgehen konnten.

Auffällig ist die geringe Initiatoreffizienz. Nach einer Stunde war der Monomerumsatz nahezu quantitativ, der Initiatorumsatz betrug jedoch nur ca. 30 %. Dies erklärt, warum die mittlere Molmasse deutlich höher war, als es aufgrund des Verhältnisses von Monomer zu Initiator zu erwarten gewesen wäre.

Bemerkenswert ist auch der sigmoide Verlauf der Umsatzkurve. Ab einem Umsatz von 5 % entsprach der Kurvenverlauf den Erwartungen an eine kationische Polymerisation. Die anfängliche Induktionsperiode könnte auf Verunreinigungen zurückzuführen sein. *Ismeier* berichtete über ähnliche Beobachtungen bei der Copolymerisation von IB mit Cp und führte systemeigene Gründe an, die diese Induktionsperiode erklärten. Diese Gründe könnten auch bei der Verwendung von MeCp gelten. Als erster Grund wurde die bevorzugte Anlagerung von MeCp an das aktive Kettenende angeführt, die aus der hohen Reaktivität des MeCp gegenüber Isobuten resultiert. Der Gesamtumsatz hing aber im wesentlichen vom Isobuten ab, dessen Anteil in der Monomermischung ca. 91 Mol- % betrug. Weiterhin wurde darauf hingewiesen, dass die Initiierung mit MBC eher langsam verläuft. Als zusätzlicher Punkt, der aber nur in dem hier vorliegenden System auftrat, kann angeführt werden, dass bei der Copolymerisation von Isobuten mit MeCp bei Zugabe des Coinitiators sofort eine Gelbfärbung auftrat. Dies ist damit zu erklären, dass DEAC direkt mit MeCp ein Initiatorsystem bildete. Der Initiierungsmechanismus wird später genauer untersucht.

⁹ Die Reaktion von Isobuten, MBC, MeCp und DEAC war anhand der gelben Farbe der Lösung zu erkennen. Diese konnte auf verschiedene aktive Spezies zurückgeführt werden [151,152]. Beim Quenchen der Reaktion durch die Zugabe von Methanol wird die Lösung farblos.

Zusammenfassend resultierte der sigmoide Verlauf der Umsatzkurve aus:

1. der hohen Reaktivität von MeCp gegenüber IB
2. der langsamen Initiierung des Systems MBC/DEAC
3. der direkten Initiierung des Systems MeCp/DEAC
4. Verunreinigungen

Der erste Versuch zur Optimierung des Systems hinsichtlich der Molmasse bestand in der Verlängerung der Reaktionszeit (vgl. Abb. 4.16). Die möglichen Verzweigungsreaktionen waren wesentlich langsamer als die eigentliche Polymerisation. Sie könnten aber auch noch nach vollständigem Monomerverbrauch auftreten, vorausgesetzt dass die Kettenenden weiterhin aktiv sind. Dies konnte leicht festgestellt werden, da die Lösungen farbig blieben, solange aktive Ketten vorhanden waren.

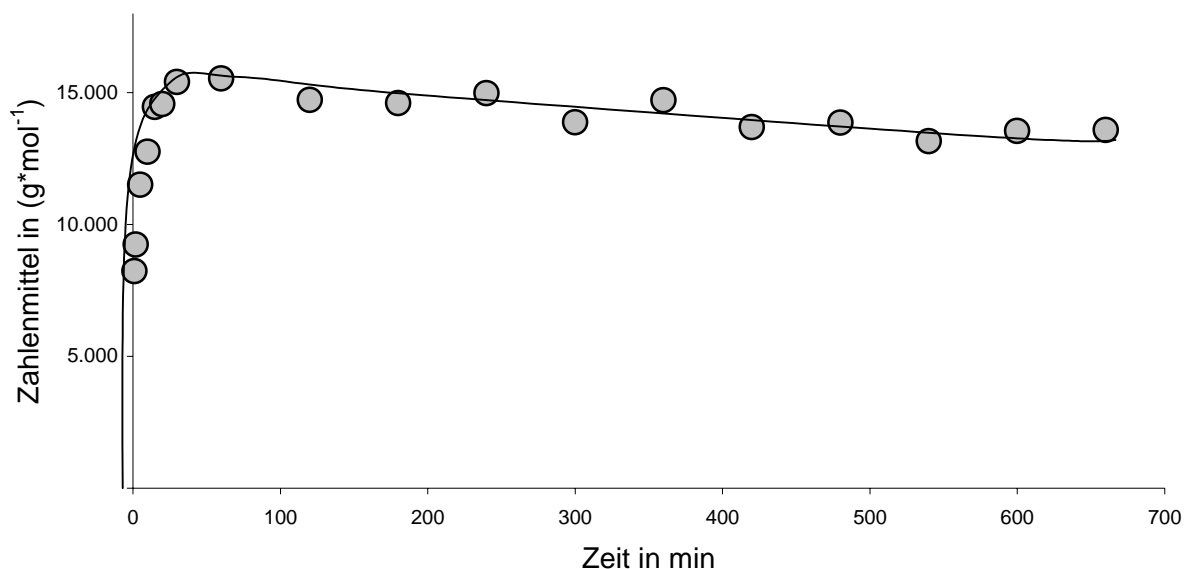


Abbildung 4.16: Copolymerisation von Isobuten mit MeCp. Reaktionsbedingungen: Hexan 40 mL, IB: 42 mmol, MeCp: 4 mmol, MBC: 1 mmol, DEAC: 7,5 mmol, T = -80 °C.

Die mittlere Molmasse des Polymeren stieg in den ersten 30 Minuten an, danach sank sie leicht ab. Im Prinzip entsprach dieser Verlauf einer kationischen, nicht lebenden Polymerisation. Eine Erhöhung der Molmassen aufgrund von Verzweigungsreaktionen war aber selbst nach einer Reaktionszeit von sieben Stunden nicht festzustellen, obwohl die gelbe Farbe der Lösung weiterhin aktive Ketten vermuten ließ.

Eine zweite Möglichkeit, Verzweigungsreaktionen nachzuweisen, ergibt sich aus der Analyse der Daten der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie. Durch Verzweigungsreaktionen würden unter den gegebenen Bedingungen olefinische Protonen durch Isobutenketten ersetzt, was detektiert werden könnte. Die Auswertung der spektroskopischen Daten ist in Abbildung 4.17 dargestellt. Der Anteil von MeCp im Copolymer wurde in Abhängigkeit von der Reaktionszeit aufgetragen. Die gestrichelte Linie entspricht der Ausgangskonzentration, die bei ca. 9 Mol-% lag.

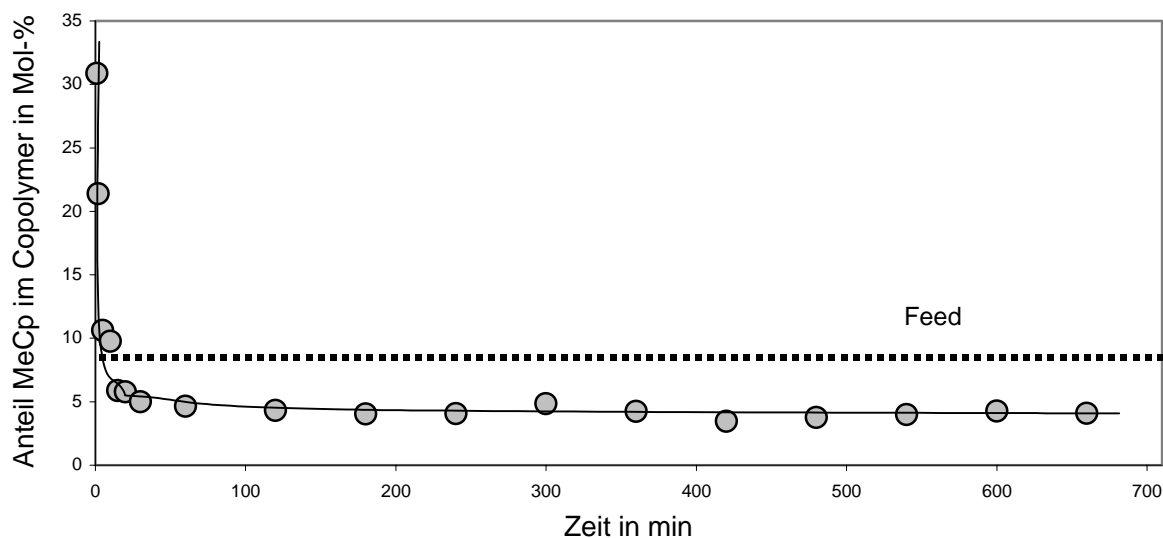


Abbildung 4.17: Zeitliche Entwicklung des Anteils von MeCp im Copolymer in Abhängigkeit von der Zeit. Reaktionsbedingungen: Hexan 40 mL, IB: 42 mmol, MeCp: 4 mmol, MBC: 1 mmol, DEAC: 7,5 mmol, T = -80 °C.

Zu Beginn des Experiments war die Konzentration von MeCp im Copolymer am höchsten. Die erste Messwerterfassung fand nach einer Minute statt. Zu diesem Zeitpunkt lag der MeCp-Anteil im Polymer bei über 30 Mol-%. Im weiteren Verlauf des Experiments nahm der Anteil an MeCp im Polymer ab und sank unter die Ausgangskonzentration. Dieses Verhalten ist außergewöhnlich und soll im weiteren Verlauf erklärt werden.

Die hohe Konzentration von MeCp im Polymer zu Beginn der Polymerisation kann auf zwei Gründe zurückgeführt werden. Wie bereits beschrieben, bildete die Kombination MeCp und DEAC ein Initiatorsystem. DEAC wurde als Coinitiator ausgewählt, damit keine protische sondern eine rein carbokationische Initiierung vorliegt. Im Verlauf der Arbeit wurde ausgehend von Blindproben festgestellt, dass DEAC auch alleine mit MeCp die Polymerisation von Isobuten initiierte. Der zugrundeliegende Mechanismus konnte in dieser Arbeit allerdings bisher nicht vollständig geklärt werden. Zum einen kann ein Mechanismus postuliert werden, bei dem eine Sigma-Donor-Bindung zwischen dem Dien und der Lewis-Säure ausgebildet wird (vgl. Abb. 4.18).

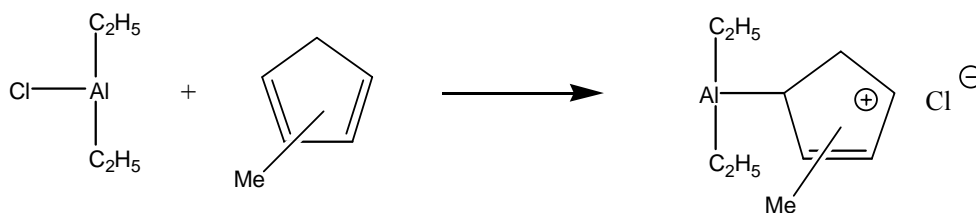


Abbildung 4.18: Möglicher Initiierungsmechanismus der kationischen Polymerisation von Isobuten durch Lewis-Säure-Lewis-Base-Reaktion zwischen MeCp und DEAC¹⁰.

¹⁰ Anstelle von DEAC kann auch MAO verwendet werden.

Dieser Annahme widerspricht jedoch, dass die Reaktion der Lewis-Säure mit MeCp gut, jedoch mit Cp überhaupt nicht funktionierte. Es ist daher wahrscheinlich, dass ein anderer Mechanismus vorlag. Es kann postuliert werden, dass ein Hydrid oder ein Methylanion mit Hilfe der Lewis-Säure abstrahiert wurde (vgl. Abb. 4.19). Dies ist nur bei MeCp, jedoch nicht im Falle des Cp möglich.

Polymere, die über eine solche Startreaktion initiiert wurden, haben eine MeCp-Kopfgruppe. Die Folge ist ein hoher Anteil von MeCp im Polymer schon bei geringen Umsätzen. Dieser Anteil wurde dann im Verlauf der Reaktion geringer, da bereits ab dem ersten Wachstumsschritt Isobuten und MeCp miteinander konkurrierten.

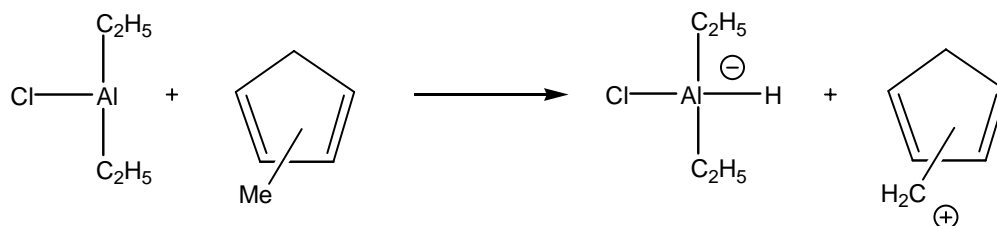


Abbildung 4.19: Möglicher Initiierungsmechanismus der kationischen Polymerisation von Isobuten durch Hydridtransfer.

Der zweite Grund für den hohen Anteil von MeCp zu Beginn der Polymerisation besteht in der Reaktivität der Monomeren. Bei ionischen Copolymerisationen ist die Selektivität der wachsenden Ketten gegenüber den Monomeren viel höher als bei der radikalischen Polymerisation [153]. *Ismeier* zeigte bereits in seiner Arbeit, dass die Reaktivität von Cp verglichen mit Isobuten höher ist. MeCp ist elektronenreicher als Cp, daher ist von einer noch höheren Reaktivität auszugehen.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die wachsenden Ketten entweder direkt durch das System MeCp/DEAC initiiert wurden, oder

dass sie bevorzugt MeCp anlagerten. Erst im weiteren Verlauf der Polymerisation wurden verstärkt Isobuteneinheiten eingebaut, so dass der integrale Gehalt von MeCp abnahm und sich einem konstanten Wert annäherte. Diese Erklärung stimmt mit dem Kurvenverlauf aus Abbildung 4.17 überein.

Weiterhin muss noch erklärt werden, warum die detektierten Werte der eingebauten MeCp-Einheiten deutlich unter der Ausgangskonzentration liegen. Dies ist von der Theorie her nur möglich, wenn ein großer Teil des MeCp nicht eingebaut wurde, was aber nicht mit der Reaktivität des Comonomers zu vereinbaren ist. Der Grund liegt in diesem Fall in einem systematischen Messfehler. Die Signale der olefinischen Protonen des MeCp wurden nicht bezüglich der Relaxationszeit korrigiert und wurden daher zu niedrig angegeben. Aus den gemessenen Daten ergibt sich ein Korrekturfaktor von ungefähr 2. Dies bedeutet, dass auch zum Beginn der Polymerisation ein wesentlich höheren Anteil von MeCp im Produkt vorhanden ist, der erst im weiteren Verlauf der Polymerisation durch den Einbau von Isobuten erniedrigt wird. Dies hat auch Folgen für die weitere Verarbeitung des Produktes. Aufgrund des bevorzugten Einbaus von MeCp entstanden keine statistischen sondern Gradientencopolymere. Das dürfte sich bei der anschließenden Vulkanisierung der Polymere negativ auswirken, da diese Anordnung zu Bereichen mit unterschiedlicher Netzbogendichte führen würde.

Die Annahme, dass bei der Copolymerisation von Isobuten und MeCp unter den hier gewählten Bedingungen vorwiegend Gradientencopolymere entstanden sind, ist aufgrund der vorangegangenen Analyse der kinetischen Untersuchungen erstellt worden. Die Analyse der GPC-Daten unterstützte diese Vermutung. Dabei konnte die Tatsache, dass PIB zwar RI-, jedoch nicht UV-aktiv ist, die MeCp-

Einheiten dagegen UV-, jedoch kaum RI-aktiv sind, ausgenutzt werden. Der Vergleich der im UV- und RI-Kanal erhaltenen Signale zeigte, dass zwei verschiedene Fraktionen gebildet wurden (vgl. Abb. 4.20).

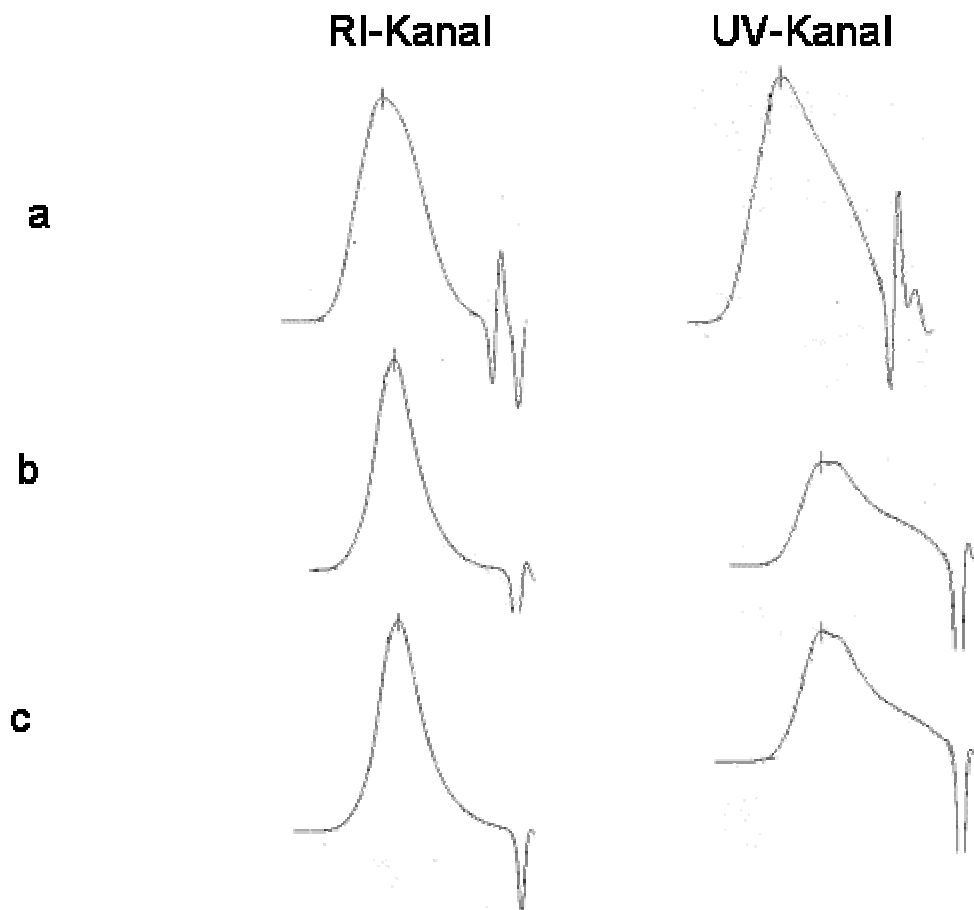


Abbildung 4.20: Elugramme der Copolymere bei verschiedenen Umsätzen: a = 8 %, b = 100 %, c = 100 % plus zusätzliche Standzeit. Die Elugramme sind zeitgleich abgebildet. Reaktionsbedingungen: Hexan 40 mL, IB: 42 mmol, MeCp: 4 mmol, MBC: 1 mmol, DEAC: 7,5 mmol, T = -80 °C.

Das Polymer, dessen Signal über den RI-Kanal detektiert wurde, zeigte eine monomodale Verteilung. Da das Signal außerdem auch im UV-Kanal zu sehen war, war das dazugehörige Polymer ein Copolymer aus Isobuten mit MeCp. Im UV-Kanal wurde zusätzlich das Signal einer niedermolekularen Fraktion detektiert. Da dieses Signal nicht im RI-Kanal zu erkennen war, lag wahrscheinlich eine Fraktion vor, die von

MeCp Einheiten dominiert wurde. Die Molmasse beider Fraktionen veränderten sich nach quantitativer Umsetzung der Monomeren -z. B. durch Verzweigungsreaktionen- nicht mehr.

Ein Vergleich der Elugramme gibt Hinweise auf die Veränderungen der beiden oben beschriebenen Fraktionen in Abhängigkeit von der Zeit (vgl. Abb. 4.20). Zu Beginn der Reaktion wurden Copolymere aus MeCp und Isobuten gebildet, die sowohl RI- wie auch UV-aktiv waren (Elugramm 1, Umsatz 8 %). Der UV-aktive Anteil war jedoch deutlich ausgeprägter. Er enthält zusätzlich zu den Copolymeren der carbokationischen Initiierung auch die Copolymere, die aus der direkten Initiierung entstanden sind und daher sehr viel MeCp enthielten.

Im weiteren Verlauf der Reaktion erkennt man, dass das Signal im RI-Kanal eine monomodal verteilte Probe zeigte, im UV-Kanal bildete sich jedoch eine ausgeprägte Schulter aus. Die hochmolekulare Fraktion war sowohl UV-, wie auch RI-aktiv und bestand daher aus dem weiter gewachsenem Copolymer der carbokationischen Initiierung. Die niedermolekulare Schulter bestand aus den wachsenden Ketten der direkten Initiierung, sowie den Oligomeren, die schon übertragen hatten und nicht mehr weiter wuchsen.

Das letzte Elugramm zeigt die Molmassenverteilung nach vollständigem Monomerumsatz, jedoch waren einige Ketten noch aktiv. Die Lage und das Erscheinungsbild der Fraktionen im Chromatogramm blieben unverändert, eine Erhöhung der Molmasse durch Verzweigungsreaktionen wurde nicht festgestellt.

4.5.2. Erhöhung des Comonomerenanteils

Aus den Ergebnissen der Studien über den Einfluss der Reaktionszeit auf die Molmasse war nicht eindeutig zu entnehmen, ob es während der Copolymerisation zu Verzweigungsreaktionen kam. Falls sie, wie bei der Copolymerisation von Isobuten mit Cp nachgewiesen [107], auftraten, dann waren sie jedoch nicht in der Lage, den molmassenregelnden Effekt des MeCp zu kompensieren. Es wäre möglich, dass die Anzahl der verzweigungsfähigen Doppelbindungen zu gering ist. Es wurde daher versucht, die Anzahl der erwünschten Doppelbindungen zu steigern, indem in der Ausgangsmischung die Konzentration an MeCp gesteigert wurde. Die Ergebnisse dieser Experimente sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst.

Die Experimente zur Steigerung der Molmasse durch Erhöhung des Comonomerenanteils wurden in zwei Systemen durchgeführt. Das Hexan-System wurde bereits beschrieben. Das Living-System wurde als Alternative gewählt, es wird später (s. Kapitel 4.5.5.2) beschrieben.

Die Ergebnisse der Versuche sind in Abbildung 4.21 dargestellt. Der Verlauf der Kurven ist in beiden Systemen ähnlich. Die höchste Molmasse wurde bei der Homopolymerisation erreicht. Die Zugabe des Comonomeren führte zunächst zur Absenkung der Molmasse, begründet durch eine steigende Anzahl an Übertragungsreaktionen. Die Molmasse stieg dann bei Erhöhung des Comonomerenanteils wieder an, erreichte jedoch nicht die Werte der Homopolymerisation. Dieser Verlauf war sowohl im Hexan-System wie auch im Living-System deutlich zu erkennen.

Tabelle 4.2: Experimente zur Steigerung der Molmasse von Butylkautschuk durch Erhöhung des Comonomeranteils.

Experiment	Ausgangs- konzentration MeCp Mol-%	System	Mittlere Molmasse \bar{M}_n g/mol	Prozentualer Anteil MeCp im Polymer %	PDI
4.05	0,0	Hexan ^a	59.300	0,0	2,9
4.06	11,3	Hexan	8.400	15,3	3,1
4.07	20,4	Hexan	17.400	29,3	1,5
4.08	27,7	Hexan	19.600	31,5	1,7
4.09	33,9	Hexan	33.300	35,3	2,3
4.10	39,0	Hexan	17.900	37,8	2,6
4.11	43,4	Hexan	35.000	29,1	2,1
4.12	47,3	Hexan	22.500	40,4	2,8
4.13	0,0	Living ^b	10.700	0,0	1,3
4.14	11,3	Living	6.000	32,1	1,3
4.15	20,4	Living	6.800	28,4	1,3
4.16	27,7	Living	7.500	31,0	1,4
4.17	33,9	Living	7.900	49,4	1,4
4.18	39,0	Living	8.800	28,0	1,4
4.19	43,4	Living	8.600	25,6	1,4

a: Reaktionsbedingungen: Hexan: 40 mL, IB: 42 mmol, Comonomer wie angegeben, MBC: 1 mmol, DEAC: 7,5 mmol, T = - 80 °C, t = 3 Stunden

b: Reaktionsbedingungen: Hexan: 20 mL, CH₂Cl₂ 15 mL, IB: 42 mmol, CumOH: 0,1 mmol, DMAc: 1 mmol, DTBP: 0,03 mmol, TiCl₄: 2,3 mmol, T = -80 °C, t = 3 Stunden

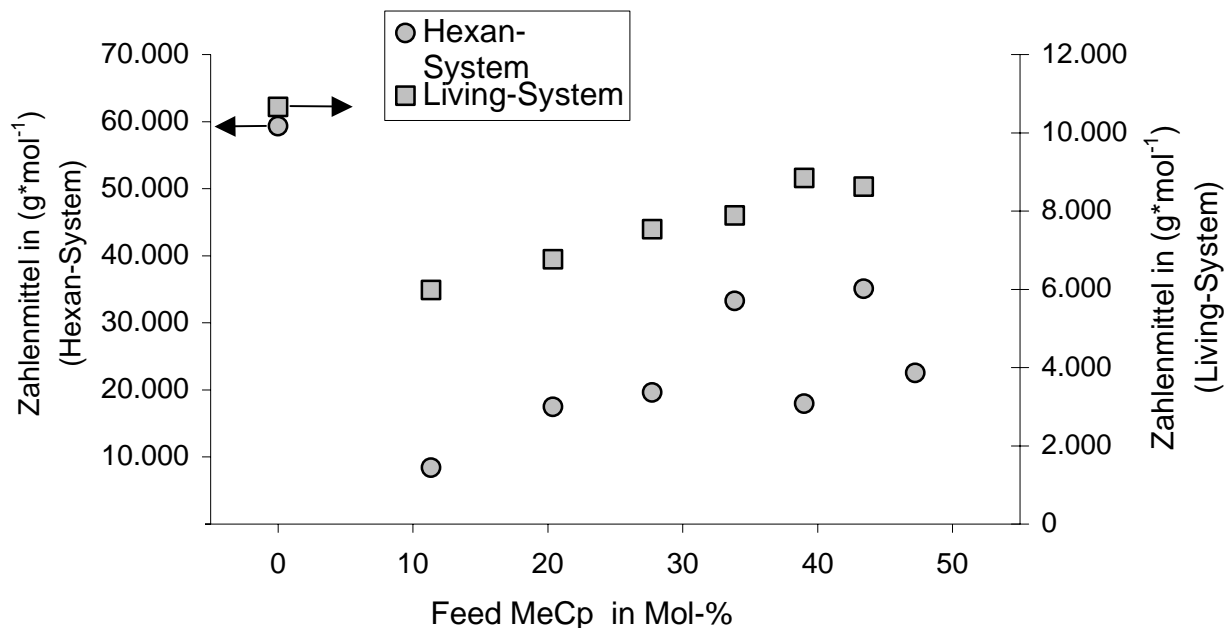


Abbildung 4.21: Abhängigkeit der mittleren Molmasse des Butylkautschuks ausgehend von der Ausgangskonzentration des Comonomeren MeCp.

Im folgenden soll versucht werden, den in Abbildung 4.21 dargestellten Zusammenhang zu erklären.

Die Homopolymerisation von Isobuten führte unter den gewählten Bedingungen zu Polymeren, deren Zahlenmittel bei $\bar{M}_n = 59.000 \text{ g/mol}$ bzw. $\bar{M}_n = 10.700 \text{ g/mol}$ lag. Die mittlere Molmasse des ersten Copolymers lag deutlich niedriger, was auf die regelnde Wirkung des MeCp zurückzuführen sein könnte. Auf den ersten Blick ist daher nicht verständlich, warum im Falle einer höheren Ausgangskonzentration des Reglers die Molmasse wieder anstieg. Dies kann nur durch Nebenreaktionen wie zum Beispiel Verzweigungsreaktionen erklärt werden. Zwei Verzweigungsreaktionen waren im vorliegenden Fall von Bedeutung. Zum einen war auch hier wieder eine Friedel-Crafts Reaktion von wachsenden Kettenenden mit der aromatischen Kopfgruppe des MBC möglich. Konkrete Hinweise auf diese Nebenreaktion konnte man dem ¹H-NMR-Spektrum des Polymers ent-

nehmen. Wenn die Kopfgruppe MBC nicht angegriffen wurde, wird nur ein Signal im Protonenspektrum detektiert, da alle aromatischen Protonen chemisch äquivalent sind. Wurde MBC jedoch durch eine wachsende Kette angegriffen, so werden zusätzliche Signale im aromatischen Bereich detektiert.

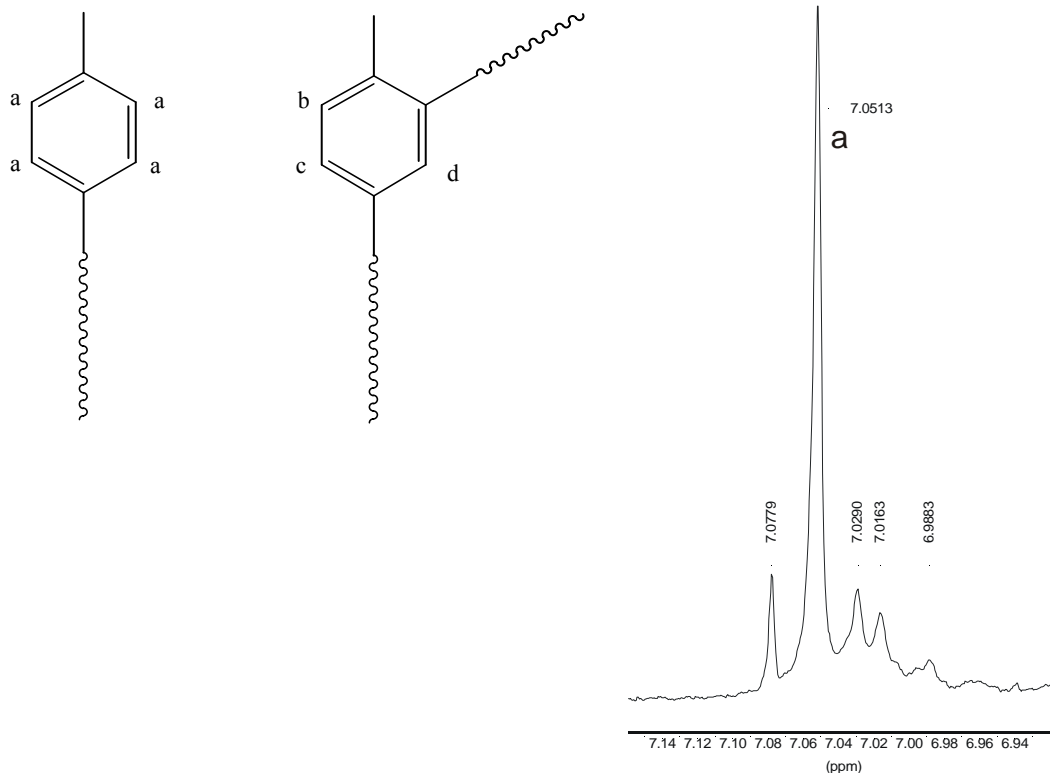


Abbildung 4.22: Die Signale im aromatischen Bereich des Spektrums belegen eine Nebenreaktion der wachsenden Kette mit der Kopfgruppe.

Das ^1H -NMR-Spektrum des Polymers lässt vermuten, dass die Friedel-Crafts-Alkylierung stattfand. Sie müsste aber für alle Polymere, die durch carbokationische Initiierung entstanden sind, gleichermaßen gelten. Es kann durch diese Nebenreaktion alleine also nicht erklärt werden, warum eine Erhöhung der Molmassen mit zunehmendem Comonomeranteil auftrat. Es muss noch eine weitere Nebenreaktion geben, die speziell für Polymere mit vielen MeCp Einheiten gilt.

Ismeier postulierte im Falle des Cp den elektrophilen Angriff auf die Doppelbindung und argumentierte mit der Abnahme der olefinischen Signale bei 5,65 ppm (disubstituierte Doppelbindung) sowie dem Auftreten von Signalen bei 5,13 ppm (trisubstituierte Doppelbindung) im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum (vgl. Abb. 4.23) [107].

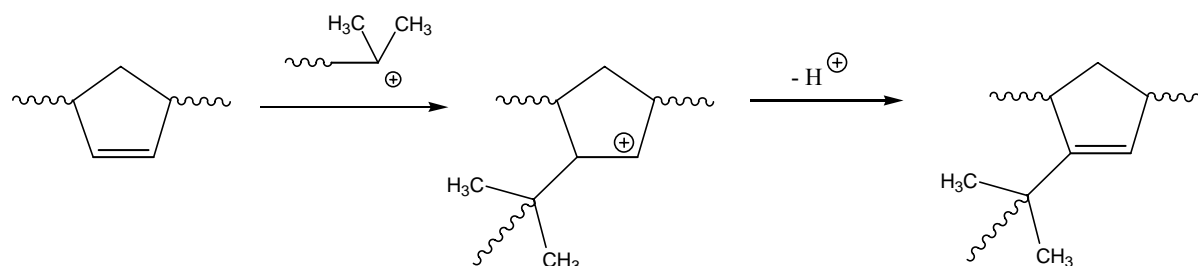


Abbildung 4.23: Umwandlung von disubstituierten Doppelbindungen in trisubstituierte Doppelbindungen durch elektrophilen Angriff wachsender Kettenenden.

Das Auftreten von trisubstituierten Doppelbindungen ist jedoch nicht nur durch einen Angriff auf die Doppelbindung mit anschließender Protoneneliminierung, sondern auch durch Umlagerungsreaktionen möglich. Würden die elektrophilen Angriffe auf die Doppelbindungen vorherrschen, so wäre sicherlich mit einer deutlicheren Erhöhung der Molmasse zu rechnen. Dies war jedoch nicht zu beobachten, so dass von einer anderen Nebenreaktion auszugehen ist.

Als dritte mögliche Nebenreaktion kann der Angriff auf konjugierte Einheiten postuliert werden (vgl. Abb. 4.24). Diese wurden ebenfalls als Strukturelemente von kationisch dargestelltem PCp beschrieben [117].

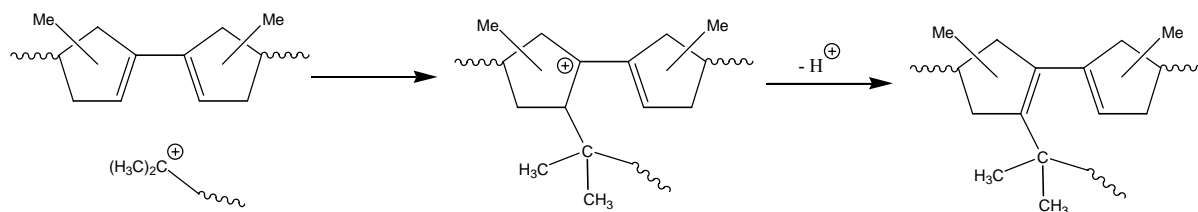


Abbildung 4.24: Elektrophiler Angriff auf konjugierte Doppelbindungen im Copolymer.

Ein Angriff auf eine konjugierte Doppelbindung ist denkbar, selbst wenn diese sterisch abgeschirmt scheint. Vergleichsexperimente mit dem Dien D1144 zeigten, dass die ungünstige sterische Situation keine negative Auswirkung hatte, sondern dass sogar der induktive Effekt überwog. Da konjugierte Doppelbindungen im Polymer nur durch Umlagerungsreaktionen zustande kommen können und außerdem mindestens zwei Cp- bzw. MeCp-Einheiten hintereinander vorkommen müssen, ist die Anzahl der Angriffe auf solche Einheiten begrenzt. Eine bedeutende Zunahme der Molmasse ist in diesem Falle nicht zu erwarten. Ein erhöhter Anteil von MeCp im Polymer führt zu einer höheren Anzahl konjugierter Doppelbindungen, so dass diese Nebenreaktion häufiger auftreten kann. Sie würde wahrscheinlich aber die regelnde Wirkung des Comonomeren nicht kompensieren. Die Auswirkungen dieser Nebenreaktion stünden daher im Einklang mit den spektroskopischen Untersuchungen von *Ismeier* (Veränderung der protischen Signale im olefinischen Bereich), sowie mit den Resultaten der GPC (nur geringe Erhöhung der Molmassen).

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass bei einem zu hohen MeCp-Anteil im Polymer die Eigenschaften des Kautschuks stark verändert werden. Ab einem Anteil von ungefähr 20 Mol-% MeCp fühlte sich das Produkt spröde an. Das Polymer entsprach weniger einem Kautschuk, sondern eher einem schlagzähmodifiziertem PMeCp. Außerdem stieg die Oxidationsempfindlichkeit des Polymeren. Es verfärbte sich innerhalb weniger Stunden bräunlich.

Zusammenfassend kann man sagen, dass eine Erhöhung des MeCp Anteils im Polymer prinzipiell zu einer Erhöhung der Molmassen führte. Diese reichte jedoch nicht aus, die regelnde Wirkung des Comonomeren zu kompensieren. Ab einer kritischen Grenze des Comonomeren im Produkt (ca. 20 Mol-%) wurden außerdem die Eigenschaften des Kautschuks stark verändert.

4.5.3. Variation der Reaktionstemperatur

Die mittlere Molmasse hängt bei der Polymerisation von Isobuten von der Reaktionstemperatur ab. Bei Raumtemperatur werden in Abhängigkeit vom Druck in der Regel nur oligomere Produkte mit mittleren Molmassen im Bereich von 2.000 g/mol bis 18.000 g/mol erhalten [154]. Bei niedrigeren Temperaturen gelingt es, die Übertragungsreaktionen, die für die geringen Molmassen verantwortlich sind, weitestgehend zu unterdrücken [155]. Es besteht aus Kostengründen ein großes industrielles Interesse, Isobuten bei hohen Temperaturen – optimalerweise bei Raumtemperatur – zu polymerisieren. Höhere Polymerisationstemperaturen sind aber auch aus wissenschaftlicher Sicht interessant, da sie bei lebenden Polymerisationen die Synthese von Blockcopolymeren im Falle von Monomeren, die erst bei höherer Temperatur reaktiv sind, vereinfachen würde [156]. *Storey et al.* zeigten in diesem Zusammenhang, dass die lebende Polymerisation von Isobuten bis ca. -30 °C durchgeführt werden konnte. Oberhalb dieser Temperatur dominierten irreversible Terminierungsreaktionen [157]. *Kennedy* veröffentlichte 1998 ein Initiatorsystem (*in situ* $(\text{CH}_3)_3\text{Si}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$), mit dem in einem Temperaturintervall von -35 °C bis -8 °C gelfrei Butylkautschuk mit einer Molmasse größer 100.000 g/mol und mit einem Isoprengehalt bis zu 5 % hergestellt wurde [158]. Neben den „klassischen“ Systemen und den lebenden Polymerisationen wurde auch die Polymerisation in

superkritischem CO₂ bei Raumtemperatur untersucht [159]. Die mittlere Molmasse blieb in diesem System jedoch niedrig.

Die Erhöhung der Reaktionstemperatur bei der Polymerisation von Isobuten führte im Allgemeinen zur Verminderung der Molmasse. Die Abhängigkeit der Molmasse von der Temperatur wurde im Hexan-System nochmals untersucht. Im Gegensatz zu den bisher untersuchten Systemen sind in diesem Falle nicht nur das Kettenwachstum, sondern auch die Verzweigungsreaktionen über die Doppelbindungen des Comonomeren zu berücksichtigen. Neben den unerwünschten Kettenabbruchs- und Kettenübertragungsreaktionen, die mit steigender Temperatur zunehmen, sollten auch die erwünschten Verzweigungsreaktionen bei höherer Temperatur verstärkt auftreten. Es liegen folglich gegenläufige Tendenzen bezüglich der Veränderung der mittleren Molmasse vor. Die nächste Serie an Experimenten sollte daher zeigen, ob eine Reaktion dominiert, oder ob eine Optimierungsfunktion vorliegt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst.

Tabelle 4.3: Untersuchung zur Auswirkung der Temperatur auf die Molmasse diverser Butylkautschuke.

Experiment	Comonomer	Temperatur °C	\overline{M}_n g/mol
3.87	-	- 30	1.500
3.88	D2	- 30	1.700
3.89	D1144	- 30	1.500
3.90	MeCp	- 30	1.400
3.91	-	- 45	1.400
3.92	D2	- 45	1.500
3.93	D1144	- 45	1.400
3.94	MeCp	- 45	1.400
3.95	-	- 60	24.000
3.96	D2	- 60	5.600
3.97	D1144	- 60	11.200
3.98	MeCp	- 60	5.900
3.99	-	- 80	25.200
4.00	D2	- 80	6.600
4.01	D1144	- 80	16.800
4.02	MeCp	- 80	7.400

Reaktionsbedingungen: Hexan: 40 mL, IB: 42 mmol, MBC: 1 mmol, Comonomer: 4 mmol, DEAC: 7,5 mmol, t = 3 Stunden.

Die graphische Darstellung der Ergebnisse zeigt, dass bei höheren Temperaturen alle Polymere die gleichen, niedrigen mittleren Molmassen besaßen. Offensichtlich dominierten die Übertragungsreaktionen bei allen Polymeren gleichermaßen. Dies galt auch für den MeCp-haltigen Butylkautschuk. Eine Erhöhung der Molmasse infolge elektrophiler Angriffe auf die Doppelbindungen konnte nicht beobachtet werden.

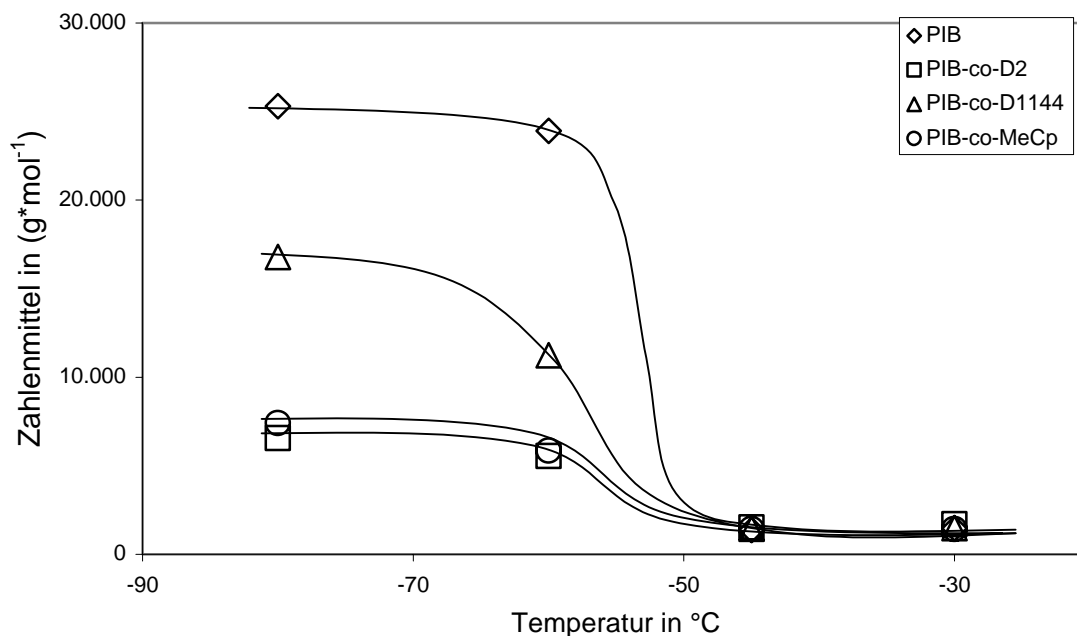


Abbildung 4.25: Abhängigkeit verschiedener Butylkautschuke von der Reaktionstemperatur. Reaktionsbedingungen siehe Tabelle 4.3.

Während bei niedrigen Temperaturen die Übertragungsreaktionen von der Reaktivität der verschiedenen Comonomeren dominiert wurde, wurde ab ca. -50 °C das Gesamtgeschehen durch die zunehmenden Übertragungsreaktionen der wachsenden Polyisobutenketten beherrscht. Daher sind ab dieser Temperatur keine wesentlichen Unterschiede in der Molmasse festzustellen.

4.5.4. Einsatz von Initiatormonomeren und Makroinitiatoren

Die Versuche zur Steigerung der Molmasse durch Copolymerisation von IB und MeCp hatten nicht zum erwünschten Erfolg geführt. Daher wurde auf die Verwendung von Makroinitiatoren und Initiatormonomeren zurückgegriffen. Anstelle des reinen Initiators MBC wurde das Initiatormonomer CMS verwendet, das nicht nur initiieren, sondern auch copolymerisiert werden kann (vgl. Abb. 4.26). Solche Initiatormonomere (Inimere) führen daher zu verzweigten Strukturen. Die genaue Polymerstruktur hängt von den Copolymerisations-

parametern und dem Verhältnis von Initiierungs- zu Wachstumsgeschwindigkeit ab.

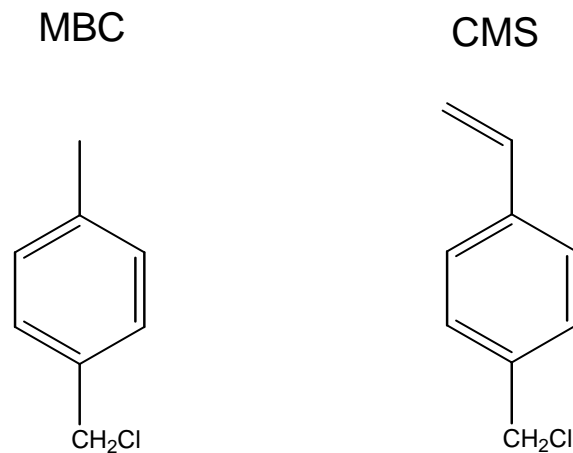


Abbildung 4.26: MBC wirkt nur als Initiator, während CMS sowohl eine initiierende wie auch eine copolymerisierbare Einheit besitzt.

Der Einfluss von CMS als Inimer bei der Polymerisation von Isobuten und der Copolymerisation von Isobuten und Isopren wurde bereits von *Grasmüller* untersucht [64]. *Ismeier* setzte CMS als Inimer für die Copolymerisation von Isobuten mit Cp ein [107]. Beide konnten zeigen, dass die Copolymerisation von Isobuten mit Isopren oder Cp möglich ist und zu hochmolekularen Produkten führt.

In der vorliegenden Arbeit wurde untersucht, zu welchen Ergebnissen die Copolymerisation von Isobuten mit MeCp, die durch CMS initiiert wurde, führt. In einer ersten Versuchsreihe wurden wichtige Parameter der Polymerisation in Abhängigkeit von der Zeit untersucht und in Tabelle 4.4 zusammengefasst.

Tabelle 4.4: Abhängigkeit der mittleren Molmasse, der Polydispersität, des Gelanteils, des Umsatzes und des Anteils von MeCp im Copolymer von der Reaktionszeit.

Experiment	Zeit min	\bar{M}_n g/mol	\bar{M}_w g/mol	PDI	Gel % ^a	Anteil MeCp im Copolymer % ^b	Umsatz %
CMS 31	1	13.500	37.200	2,75	0	52,4	12
CMS 32	2	15.900	54.600	3,43	0	26,4	43
CMS 33	5	20.900	89.000	4,25	0	13,9	60
CMS 34	10	32.700	205.000	6,28	2	3,1	82
CMS 35	30	55.100	429.000	7,78	10 ^c	3,0	100
CMS 37	40	35.000	328.000	9,36	80 ^c	2,5	100
CMS 38	60	-	-	-	100	-	100

Reaktionsbedingungen: Hexan: 30 mL, IB: 42 mmol, MeCp: 4 mmol, CMS: 1 mmol, DEAC: 7,5 mmol, T = -80 °C

a: gravimetrisch bestimmt

b: Berechnung nach ¹H-NMR-Spektroskopie

c: Die angegebenen Molmassen entsprechen nicht der Produktzusammensetzung, da 10 bzw. 80 % des Ansatzes vergelt waren. Untersucht wurden nur die löslichen Anteile.

Die Ergebnisse der kinetischen Untersuchungen zeigten, dass im Verlauf der Reaktion das Gewichtsmittel¹¹ der Molmasse und die Polydispersität zunahm. Dies steht im Einklang mit der Theorie bezüglich des Inimerkonzepts (vgl. Kap. 5.1.1).

¹¹ Bei der Verwendung von Inimeren entstehen verzweigte Strukturen. Die Molmassen werden daher besser durch das Gewichtsmittel als durch das Zahlenmittel beschrieben. Die hier angegebenen Molmassen wurden mittels einer GPC mit RI- und UV-Detektor, jedoch ohne Lichtstreuung, bestimmt. Sie können daher nur eine ungefähre Orientierung für die tatsächlichen Werte sein. Die einzelnen Proben können aber untereinander ausreichend genau verglichen werden.

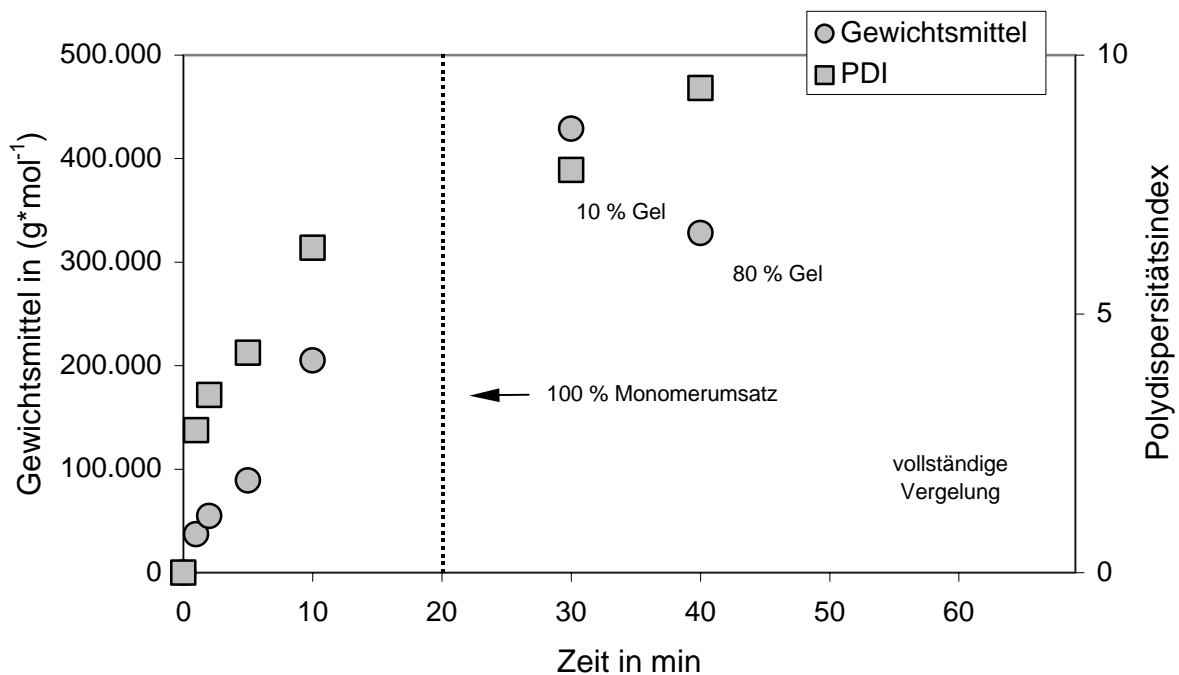


Abbildung 4.27: Abhängigkeit des Gewichtsmittels, der Polydispersität und des Gelanteils von der Reaktionszeit. Reaktionsbedingungen siehe Tabelle 4.4.

Die mittlere Molmasse und die Polydispersität nahmen mit dem Fortschreiten der Reaktion zu. Nach vollständigem Monomerumsatz, konnte eine weitere Erhöhung der Molmasse beobachtet werden. Dies kann auf das Clusterwachstum zurückgeführt werden, das durch Friedel-Crafts-Alkylierung entstand. Neben Polymeren mit hoher Molmasse, fielen jedoch auch unlösliche Produkte an. Nach 40 Minuten Reaktionszeit nahm die mittlere Molmasse der Produkte scheinbar ab. Dies ist aber im Zusammenhang mit der weiter fortgeschrittenen Vergelung zu sehen. Die hochmolekularen Polymere waren zu diesem Zeitpunkt bereits vergelt, so dass nur noch die niedermolekularen und daher löslichen Anteile detektiert wurden. Nach 60 Minuten war der Ansatz vollständig vergelt.

Ein Vergleich dieser Experimente mit den Befunden von *Ismeier* und *Grasmüller* sowie eigene Kontrollexperimente zeigten, dass die Copolymerisation von Isobuten mit MeCp bei Verwendung von CMS

deutlich schneller abließ als die Homopolymerisation. Bei der Copolymerisation von Isobuten mit Cp und vor allem mit Isopren kam es aufgrund der Übertragungsreaktionen zu einer langsameren Steigerung der Molmassen [64,107]. Dies ist bei der Verwendung von MeCp nicht der Fall, hier werden hohe Molmassen schneller erreicht. Allerdings kommt es auch schneller zur Vergelung der Produkte.

Die Vergelung ist eine Nebenreaktion, die möglichst vermieden werden sollte, da bereits geringe Mengen vergelten Produktes zum Reaktor-Fouling führen können. Die Prozesskosten würden durch den erhöhten Reinigungsbedarf stark ansteigen.

Die Vergelung der Produkte wurde durch zwei Faktoren maßgeblich beeinflusst. Zum Einen war die Reaktionsgeschwindigkeit sehr hoch, wodurch eine höhere Reaktionswärme frei wurde¹². Dadurch kam es auch verstärkt zu Nebenreaktionen, wie dem Clusterwachstum und der Friedel-Crafts-Alkylierung. Ein anderer Faktor kann aus der zeitlichen Änderung der Produktzusammensetzung abgelesen werden. Diese ist in Abbildung 4.28 aufgetragen.

Eine Auftragung des MeCp-Anteils im Copolymer in Abhängigkeit von der Zeit zeigt, dass – analog zu den Versuchen mit MBC – MeCp bevorzugt eingebaut wurde. Im weiteren Verlauf der Reaktion wurde verstärkt Isobuten eingebaut und der detektierte Anteil an MeCp im Polymer sank deutlich ab. Mit zunehmender Vergelung der Produkte wurde der detektierte Anteil von MeCp im Polymeren noch geringer. Im Vergleich zu den Experimenten mit MBC wurde bei den Inimerexperimenten ein deutlich stärkerer Rückgang des MeCp-Anteils gefunden, der außerdem kontinuierlich geringer wurde.

¹² *Ismeier* konnte in vergleichbaren Versuchen eine Erhöhung der Prozesstemperatur um 3 °C feststellen [107].

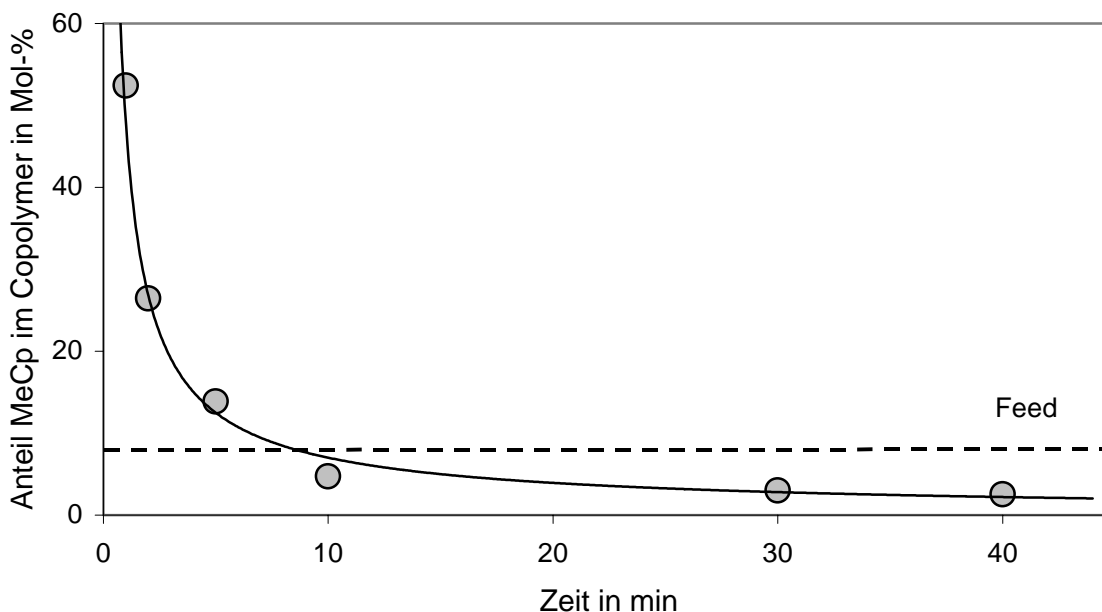


Abbildung 4.28: Auftragung des Anteils von MeCp im Copolymer über die Zeit. Ausgangskonzentration von MeCp bei ca. 9 Mol-%. Reaktionsbedingungen siehe Tabelle 4.4.

Die Ergebnisse lassen darauf schließen, dass bevorzugt die Fraktionen, die viel MeCp enthielten, vergelten. Die Fraktionen, die wenig MeCp enthielten, blieben länger löslich, wurden bei der Aufarbeitung nicht abfiltriert und daher analysiert. Die stärkere Vergelung der MeCp-haltigen Copolymere verglichen mit den Homopolymeren lässt sich also auf die Verwendung und den Einbau von MeCp zurückführen. Dabei spielt natürlich die bereits im Kapitel 4.5.2 erwähnte Nebenreaktion eine entscheidende Rolle. Auch bei der Verwendung von Inimeren kam es bei den MeCp-Einheiten zur Ausbildung konjugierter Strukturen. Diese wurden von wachsenden Ketten angegriffen. Diesmal befanden sich die konjugierten Einheiten aber in einem größeren Verbund. Der wesentliche Unterschied zu den Versuchen mit MBC bestand darin, dass CMS auch eine copolymersierbare Einheit hat. Es war also nahezu unerheblich, ob die Ketten durch das Inimer, durch die Kombination MeCp/DEAC oder durch Kettenübertragungsreaktionen gebildet wurden, da im weiteren

Verlauf mit hoher Wahrscheinlichkeit ein Inimer eingebaut wurde, welches dann wiederum zu Verzweigungen führte. Zusammenfassend gesagt heißt das, dass sich bei der Copolymerisation IB/MeCp/CMS unabhängig vom Startmechanismus der einzelnen Kette Bereiche mit konjugierten Doppelbindungen bildeten, die zu Verzweigungen führen konnten. In Kombination mit dem Clusterwachstum führte dieser Effekt schneller zu hohen Molmassen und zur Vergelung als bei der Inimerpolymerisation von Isobuten mit Isopren oder Cp.

Der Einfluss der Inimerkonzentration bei konstanter Reaktionszeit auf Molmasse und Vergelung wurde genauer untersucht (Abb. 4.29).

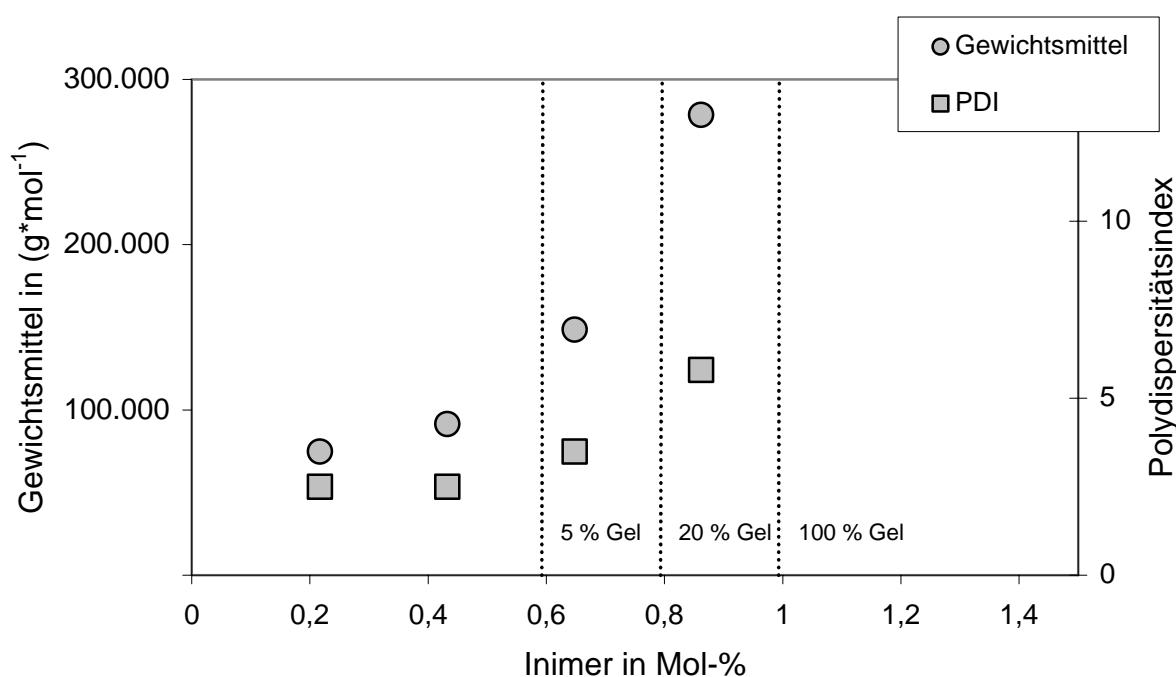


Abbildung 4.29: Abhängigkeit von Gewichtsmittel, PDI und Gelanteil von der Inimerkonzentration bei konstanter Reaktionszeit ($t = 1$ Stunde). Reaktionsbedingungen siehe Tabelle 4.4.

Abbildung 4.29 zeigt, dass die Molmasse bei konstanter Reaktionszeit mit zunehmender Inimerkonzentration anstieg. Dieses Ergebnis befindet sich in Einklang mit der Inimertheorie. Die Bildung unlöslicher

Anteile stieg ebenfalls mit höherer Inimerkonzentration an. Der Übergang von hochmolekularen, löslichen Produkten zur Bildung unlöslicher Anteile war jedoch fließend. Bereits die Bildung geringer Mengen vergelter Produkte (ca. 2 %), kann jedoch eine technische Umsetzung verhindern. Da von Inhomogenitäten innerhalb des Reaktionsraumes ausgegangen werden muss, ist es fraglich, ob die Bildung von Gelen vollständig unterdrückt werden kann. Ein Hinweis ergab sich bereits aus der Betrachtung der hier durchgeführten Experimente. Es konnte auch bei geringen Inimerkonzentrationen durchaus die Bildung von unlöslichen Bereichen innerhalb des Reaktionsraumes beobachtet werden. Diese waren zwar nur im geringen Maße vorhanden, dennoch aber deutlich sichtbar.

Der Einsatz von Makroinitiatoren wurde bereits im dritten Kapitel behandelt. Es konnte gezeigt werden, dass auf diese Weise hochmolekulare Polyisobutene, die MeCp-Einheiten enthalten, darstellbar sind. Diese zeigten geringere Molmassen als die analogen Homopolymere. Neben den Graftprodukten wurden gleichzeitig auch immer lineare Copolymere aus der direkten Initiierung und Übertragungsreaktionen erhalten.

4.5.5. Variation des Polymerisationssystems

Die Versuche zur Erhöhung der Molmasse im Hexan-System hatten gezeigt, dass die erwünschten Verzweigungsreaktionen z. B. durch Erhöhung des Comonomerenanteils teilweise gesteigert werden konnten. Dieser Effekt war jedoch gering und konnte nur durch den Einsatz von Inimeren oder Makroinitiatoren deutlich verbessert werden. In weiteren Versuchen, die Molmasse ausschließlich durch Copolymerisation zu erhöhen, wurde daher das Polymerisationssystem geändert.

4.5.5.1. Copolymerisation in heterogener Phase

Eine Möglichkeit zur Copolymerisation von Cp und Isobuten in heterogener Phase wurde bereits von *Ismeier* detailliert untersucht [107]. Er verwendete den Initiator *tert.*-Butylchlorid mit dem Coinitiator Aluminiumtrichlorid, die Reaktion fand in Methylchlorid bei -93 °C statt. Es konnte gezeigt werden, dass es in diesem System möglich war, die Vergelung der Produkte zu unterdrücken. Allerdings konnten nur Kautschuke mit einer Molmasse von ca 150.000 g/mol erhalten werden. Verantwortlich für diesen Effekt waren häufigere Kettenübertragungsreaktionen aufgrund der exothermen Initiierungsreaktion. Weiterhin war die Produktzusammensetzung inhomogen, es konnte sogar die Bildung einer reinen Polyisobutenfraktion beobachtet werden.

Im Falle von MeCp zeigten sich ähnliche Ergebnisse wie bei den Experimenten mit Cp. Dieses System versprach bezüglich der relevanten Fragestellungen keine ausreichenden Verbesserungen, so dass keine zusätzlichen Experimente durchgeführt wurden.

4.5.5.2. Copolymerisation im Living-System

Eine andere Alternative ist die Copolymerisation in einem Living-System. Alle Versuche, die im Hexan-System durchgeführt wurden, wurden auch in einem solchen System durchgeführt. Living-Systeme zur Polymerisation von Isobuten sind seit Mitte der 80er Jahre bekannt [162-167]. Sie enthalten ein Initiatorsystem, das schnell, d. h. mit einer bezüglich der Wachstumsgeschwindigkeit deutlich höheren Initiierungsgeschwindigkeit, und quantitativ die Polymerisation startet. Die Verwendung geeigneter Lösemittel oder Lösemittelmischungen, sowie die Zugabe von Elektronendonoren senken die Reaktivität der wachsenden Kette, so dass Übertragungsreaktionen weitestgehend unterdrückt werden. Die Zugabe von *Protontraps* verhindert, dass eine

protische Initiierung durch direkte Initiierung oder Übertragungsreaktionen stattfindet. Das in dieser Arbeit verwendete Living-System bestand aus 2-Phenyl-2-propanol (CumOH) als Initiator, TiCl_4 als Coinitiator, Di-*tert.*-butylpyridin (DtBP) als *Protontrap* und Dimethylacetamid (DMAc) als Elektronendonator. Als Lösemittel wurden Hexan und Dichlormethan in einem Mischungsverhältnis von 60:40 (v:v) verwendet.

Die im Living-System durchgeführten Versuche ergaben keine wesentliche Verbesserung verglichen mit den Ergebnissen aus dem Hexan-System. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die mittleren Molmassen der Copolymere kleiner waren als bei den vergleichbaren Homopolymeren. Ähnlich zu den Ergebnissen im Hexan-System konnten ebenfalls Verzweigungen beobachtet werden, die durchgeführten Optimierungsversuche führten jedoch zu keiner nennenswerten Verbesserung (vgl. auch Abb. 4.21).

4.6. Zusammenfassung der Ergebnisse

Ziel der Untersuchungen über die Copolymerisation von MeCp und Isobuten war die Darstellung von hochmolekularen und ozonresistenten Butylkautschuken in einem einzigen synthetischen Schritt. Die grundsätzliche Idee dieses Ansatzes beruhte auf der Kontrolle über die einzelnen Funktionalitäten im Butylkautschuk. Der Einbau von elektronenreichen und cyclischen Dienen führte zu ozonresistenten Kautschuken, deren Doppelbindungen in einer Nebenreaktion angegriffen werden konnten. Das Resultat waren verzweigte Kautschuke. Es stellte sich jedoch heraus, dass die Verzweigungsreaktionen nicht so zahlreich waren, dass sie die regelnde Wirkung des Comonomeren kompensierten. Optimierungsversuche führten zu einer Erhöhung der Molmasse des Copolymeren, diese erwies sich jedoch nicht als ausreichend.

Im Verlauf der Untersuchungen stellte sich heraus, dass im Hexan-System eine direkte Initiierung der Isobutenpolymerisation durch die Kombination von MeCp und DEAC oder MAO stattfand. Es wäre daher denkbar, ein neues Polymerisationssystem zu erstellen: Hexan oder Toluol würde als Lösemittel, Isobuten als Monomer, MeCp als Initiator und MAO als Cointiator verwendet. Dies wäre das erste vollständig halogenfreie System zur Polymerisation von Isobuten. Damit wäre eventuell eine umweltfreundlichere Polymerisation von Isobuten möglich. Wie gut das System bezüglich Ausbeute, Polymerisationsgrad, Umsatz etc. ist, wurde im Rahmen der Arbeit nicht untersucht.

Kapitel 5

Initiatormonomere

5.1. Das Initiatormonomerkonzept

5.1.1. Inimere und AB₂-Monomere

Der Begriff Inimer ist ein Kompositum aus den Wörtern *Initiator* und *Monomer* und wird im weiteren Verlauf als Abkürzung für den Begriff Initiatormonomer gebraucht. Es sind bei einem Inimer aber nicht nur die Wörter, sondern auch die Eigenschaften verknüpft. Als Inimere werden Verbindungen bezeichnet, die sowohl eine initiierende Gruppe wie auch eine (co)polymerisierbare Funktion tragen. Sie sind formal den bekannten AB₂-Monomeren ähnlich und führen zu hochverzweigten Polymeren [168-170]. Die Initiatorfunktion entspricht der A-Gruppe, die (co)polymerisierbare Funktion entspricht den B-Gruppen. Analog zur Polykondensation von AB₂-Monomeren gilt auch bei Inimern die Theorie von *Flory*, nach der es zur Ausbildung von löslichen, hochverzweigten Strukturen kommt. Weiterhin gilt, dass der Polydispersitätsindex mit zunehmendem Umsatz an funktionellen Gruppen steigt und gegen unendlich strebt [171]. Diese Theorie gilt unter der Annahme, dass

1. A-Gruppen nur mit B-Gruppen reagieren können¹³
2. nur intermolekulare, jedoch keine intramolekularen Kondensationen auftreten
3. die Reaktivität der funktionellen Gruppen unabhängig von der Molekülgröße ist
4. keine Nebenreaktionen auftreten

Aus der *Flory*-Theorie ergibt sich für den Verzweigungskoeffizienten α

$$\alpha = \frac{x}{2},$$

wobei x die Anzahl der umgesetzten A-Gruppen angibt.

Für das Zahlenmittel \bar{P}_n und das Gewichtsmittel \bar{P}_w des Polymerisationsgrades ergibt sich

$$\bar{P}_n = \frac{1}{1-x} = \frac{1}{1-2\alpha}$$

und

$$\bar{P}_w = \frac{1-2\alpha^2}{(1-2\alpha)^2}$$

Der Polydispersitätsindex errechnet sich aus den oben verwendeten Gleichungen zu

$$\text{PDI} = \frac{\bar{P}_w}{\bar{P}_n} = \frac{1-2\alpha^2}{1-2\alpha}$$

Für große Polymerisationsgrade ($x \rightarrow 1$) ergibt sich, dass der Verzweigungskoeffizient α gegen $\frac{1}{2}$ geht, der Polydispersitätsindex geht demnach gegen unendlich. Die Ursache für die hohe Polydispersität ist das Clusterwachstum (vgl. Abb. 5.1). Es muss berücksichtigt werden, dass bei Polykondensationen der Umsatz nicht über den Monomer-

¹³ Ein wesentlicher Unterschied zwischen der Inimerpolymerisation und der Polykondensation ist, dass bei der Inimerpolymerisation auch B-Gruppen untereinander reagieren können.

verbrauch, sondern über den Verbrauch an funktionellen Einheiten definiert ist. Daher entstehen hohe mittlere Molmassen erst, wenn die gebildeten Oligomere aufgrund der noch unverbrauchten funktionellen Einheiten zu Polymeren kondensieren.

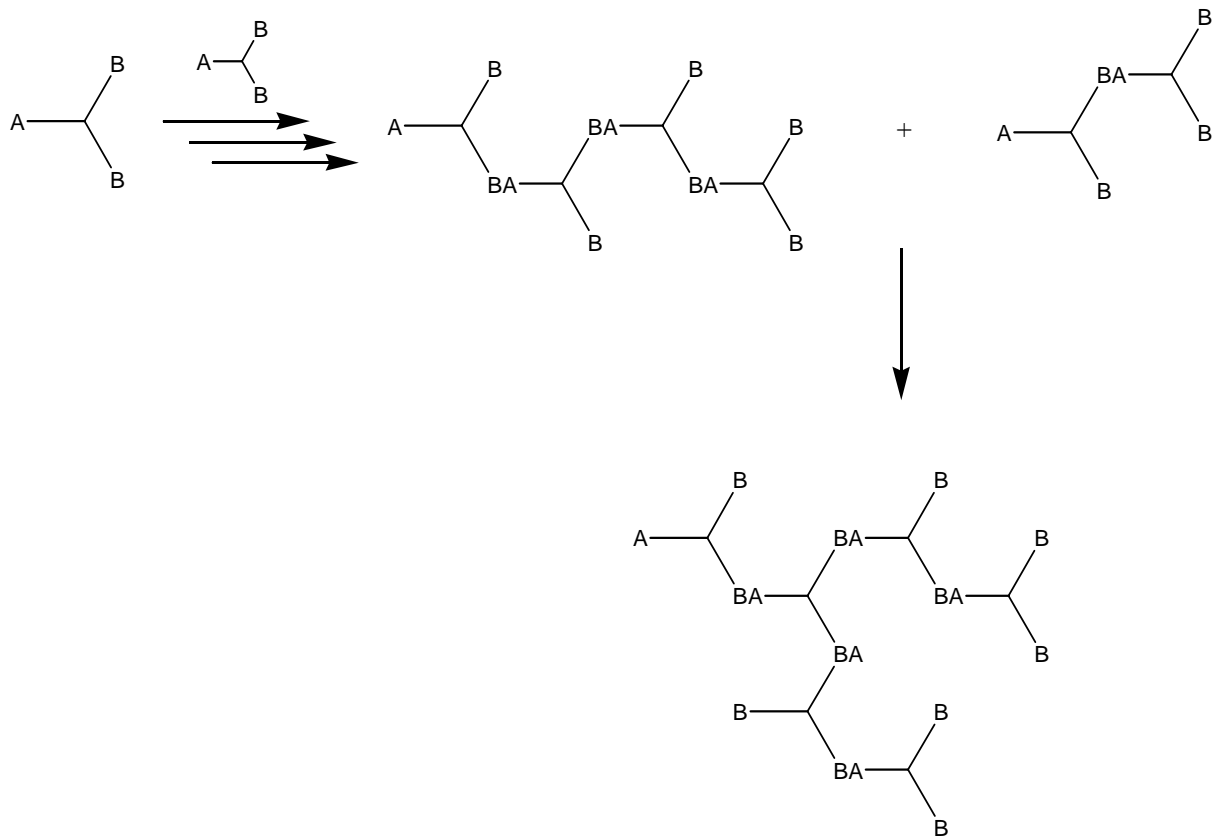


Abbildung 5.1: Clusterwachstum bei der Polykondensation von AB_2 -Monomeren.

Im Unterschied zur klassischen Polykondensation von AB oder AA/BB -Systemen haben größere verzweigte Polykondensate aus AB_2 -Bausteinen jedoch mehr funktionelle Gruppen als die kleineren Verbindungen. Diese Polymere wachsen daher stärker, was zu einer zunehmenden Verbreiterung der Molmassenverteilung führt.

Das Gebiet der hochverzweigten Polykondensate erlebte seine Renaissance anlässlich der Dendrimerforschung. „Hyperbranched polymers“ sind in der Regel eine einfachere und kostengünstigere Alternative zu den „idealen“ Dendrimeren und weisen vergleichbare

Eigenschaften (z. B. niedrige Viskosität, hohe Anzahl funktioneller Gruppen) auf. Das steigende Interesse an hochverzweigten Polymeren kann man der wachsenden Anzahl an Veröffentlichungen auf diesem Gebiet entnehmen, die in den letzten Jahren nahezu exponentiell angestiegen ist (vgl. Abb. 5.2).

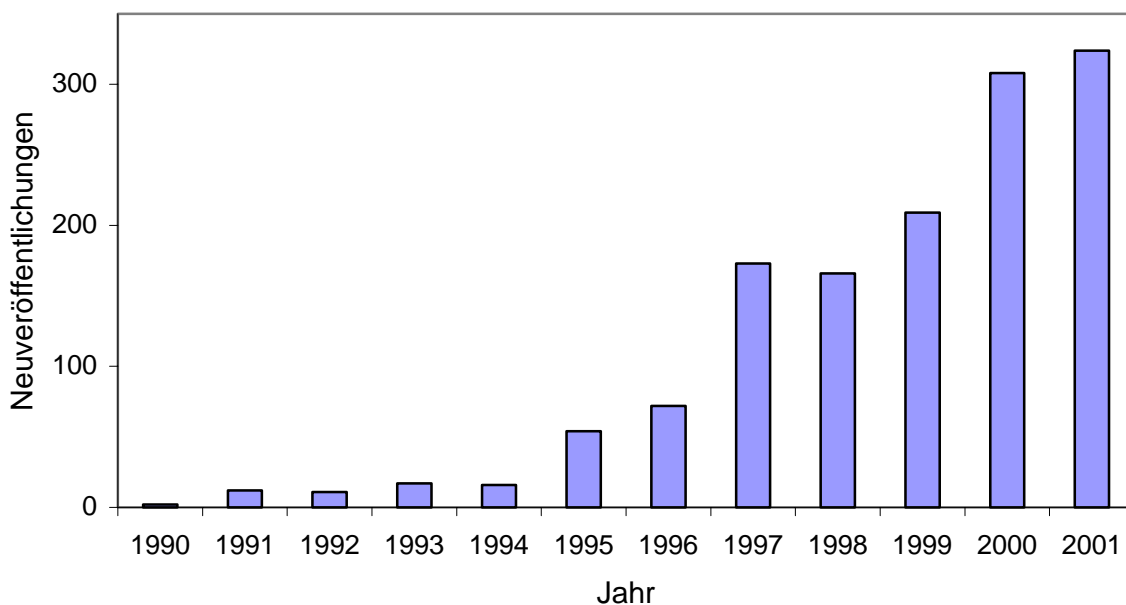


Abbildung 5.2: Neuveröffentlichungen im Bereich der „hyperbranched polymers“ [172].

Auch auf dem Gebiet der Polyisobutene sind hochverzweigte Strukturen von besonderem Interesse (siehe auch Kapitel 1 „green strength“. Die Darstellung erfolgt dabei entweder über Kupplungstechniken [173,174] oder die Inimerpolymerisation.

5.1.2. Inimerpolymerisation

Das Inimerkonzept ist eine wichtige Weiterentwicklung im Bereich der hochverzweigten Polymere, da die Beschränkung auf Polykondensate aufgehoben wurde und auch Vinylmonomere zugänglich wurden. Die ersten Versuche mit Inimeren¹⁴ wurden 1982 beschrieben, als *Kennedy* und *Frisch* Chlormethylstyrol (CMS) als Initiator für die

¹⁴ CMS wurde erst später als Inimer erkannt.

kationische Polymerisation von Isobuten benutzten [175]. Ziel dieser Experimente war die Darstellung von Makromonomeren aus Polyisobuten mit einer Kopfgruppe aus Styrol. Sie fanden in den erhofften Makromonomeren wesentlich weniger als 100 % Vinyl-einheiten wieder, erkannten die eigentliche Aussage dieser Experimente, nämlich dass CMS nicht nur initiiert sondern auch selber copolymerisiert wird, allerdings nicht. Es wurde stattdessen von einer reinen Initiierung ausgegangen, bei der in einer unerwünschten Nebenreaktion Vinylgruppen zerstört werden. Unabhängig von diesen Experimenten wurden im gleichen Jahr auch im Arbeitskreis *Nuyken* analoge Experimente durchgeführt [176] und die Bildung von löslichen Polymeren mit breiter Verteilung und deutlich höherer Molmasse als erwartet beobachtet. Die Klärung des Mechanismus und das Verständnis über die Bildung hochverzweigter Copolymere wurde 1993 erstmals als Prinzip der Initiatormonomer-Polymerisation publiziert [177]. Veröffentlichungen über neue Inimere, „lebende Inimerpolymerisation“, sowie über Untersuchungen der Reaktionsmechanismen [178-180] folgten.

5.2. Allylchloride und ihre Funktion als Inimere

Die Rolle von Allylchloriden bei der kationischen Polymerisation von Isobuten wurde bisher nur unzureichend untersucht. *Kennedy et al.* untersuchten die Copolymerisierbarkeit von Allylchloriden mit Isobuten und stuften diese Verbindungen daraufhin als reine Kettenüberträger ein [181]. Weiterhin wurden diese Verbindungen in Reihenversuchen zur Erforschung neuer Initiatorsysteme [182,183] getestet. In neueren Arbeiten wurden Allylchloride mit Isobutencopolymeren in einer Friedel-Crafts Reaktion umgesetzt, um ungesättigte Gruppen einzuführen [184,185].

Die mögliche Funktion von Allylchloriden als Inimere wurde bisher noch nicht untersucht, obwohl Allylchloride formal über eine Monomer- und eine Initiatoreinheit verfügen (vgl. Abb. 5.3).

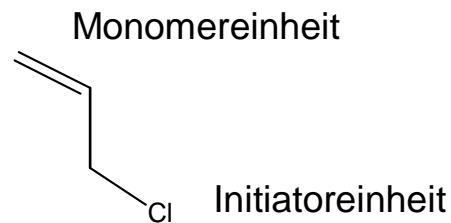


Abbildung 5.3: Potenzielle Monomer- und Initiatoreinheit von Allylchloriden.

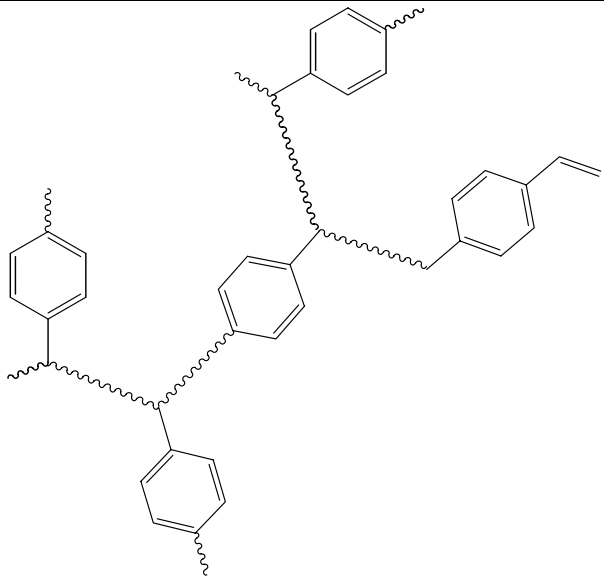
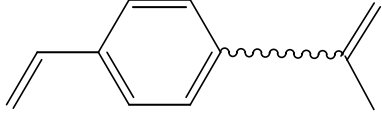
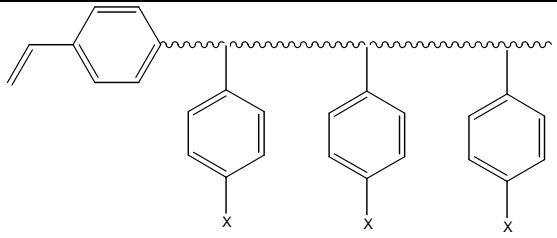
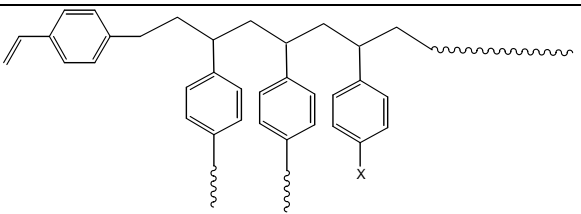
Im Initiierungsschritt erfolgt die Abspaltung des Chloridions unter Bildung eines resonanzstabilisierten Allylkations. Zusätzlich kann die Monomereinheit copolymerisiert werden. Die Wirkungsweise der Verbindungen hängt damit von unterschiedlichen Faktoren ab. Es sind sechs mögliche Elementarreaktionen zu nennen:

- 1.) Aktive Initiatorfunktion + Monomergruppe des Inimers
- 2.) Aktives Inimer-Kettenende + Monomergruppe des Inimeren
- 3.) Aktive Initiatorfunktion + Comonomer
- 4.) Aktives Inimer-Kettenende + Comonomer
- 5.) Aktives Comonomer-Kettenende + Monomergruppe des Inimeren
- 6.) Aktives Comonomer-Kettenende + Comonomer

Die ersten beiden Reaktionen entsprechen den Elementarreaktionen der Homopolymerisation von Inimeren. Die Reaktionen 3 – 6 geben die möglichen Kreuzreaktionen wieder. Eine exakte Berechnung der Produktzusammensetzung ist nicht möglich, da z. B. die Geschwindigkeitskonstanten der Elementarreaktionen nicht zugänglich sind. Eine qualitative Abschätzung der Polymerstruktur ist jedoch durch Betrachtung der Copolymerisationsparameter r_{IB} und r_{Inimer} , sowie

durch Vergleich der Initiierungsgeschwindigkeitskonstante k_{ini} und der Wachstumsgeschwindigkeitskonstante k_w möglich. *Grasmüller* betrachtete die Grenzfälle [64] und fasste den Einfluss der verschiedenen Parameter auf die Polymerstruktur tabellarisch zusammen (vgl. auch Tab. 5.1).

Tabelle 5.1: Einfluss von Copolymerisationsparametern und Geschwindigkeitskonstanten auf die Polymerstruktur am Beispiel Olefin und aromatisches Inimer.

Parameter	Bezeichnung	Polymerstruktur
$r_{Inimer} = r_{IB} = 1$ $k_{ini} = k_w$	Ideale Inimercopolymerisation	
$r_{Inimer} \ll r_{IB}$ $k_{ini} \gg k_w$	Makromonomerbildung ¹⁵	
r_{Inimer}, r_{IB} beliebig $k_{ini} \ll k_w$	Einfache Copolymerisation	
$r_{Inimer} \gg r_{IB}$ $k_{ini} \approx k_w$	Bildung von Poly(Inimer)ketten	

¹⁵ Unter quasilebenden Bedingungen haben die Makromonomere aktive Doppelbindungen, wodurch es in einem zweiten Schritt letztendlich zur Bildung von Graftcopolymeren kommen würde.

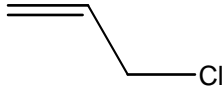
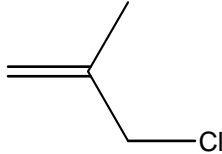
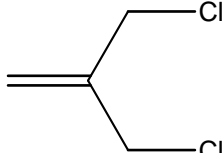
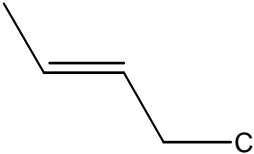
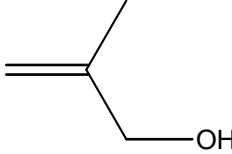
Für die Copolymerisation von Isobuten mit Allylchloriden sind keine Copolymerisationsparameter oder Daten zu den Geschwindigkeitskonstanten in der Literatur erhältlich. Weiterhin muss beachtet werden, dass bei der kationischen Polymerisation die Copolymerisationsparameter stark von den gewählten Bedingungen wie dem Lösemittel, dem Cointiator und der Temperatur abhängen [186]. Es ist allerdings anzunehmen, dass die Elektronendichte der Doppelbindung aufgrund des negativen induktiven Effektes der Chlormethylgruppe niedriger als beim Isobuten ist und die Reaktivität der Allylchloride verglichen mit Isobuten geringer sein wird.

5.3. Homopolymerisation von Allylchloriden

Allylchloride verfügen formal über eine Monomer- und eine Initiatoreinheit. Es ist jedoch nicht bekannt, ob und wie gut Allylchloride unter den Bedingungen der kationischen Polymerisation im Hexan-System copolymerisiert werden können. In den ersten Experimenten wurde daher untersucht, unter welchen Bedingungen Allylchloride homopolymerisiert werden können. Eine erfolgreiche Homopolymerisation wäre ein wichtiges Indiz für eine erfolgreiche Copolymerisation, jedoch kein hinreichendes Kriterium. Es ist möglich, dass Monomere nicht homo- wohl aber copolymerisierbar sind. Weiterhin gibt es Monomere, die auch in Mischungen nur jeweils das Homopolymer bilden.

Im Verlauf dieser Arbeit wurden die in Tabelle 5.2 erwähnten Inimere untersucht:

Tabelle 5.2: Zusammenstellung der bezüglich einer kationischen Homopolymerisation untersuchten Allylchloride.

Name	Struktur	Abkürzung
Allylchlorid		AIC
3-Chlor-2-methyl-1-propen (Methallylchlorid)		CMP
3-Chlor-2-chlormethyl-1-propen		CCMP
1-Chlor-2-buten (Crotylchlorid)		CC
3-Hydroxy-2-methyl-1-propen (Isobutenol)		IBol

Isobutenol diente als Vergleichssubstanz, um das Zusammenspiel von Initiator und Cointiator zu überprüfen.

5.3.1. Literaturbekannte Reaktionen

Die Homopolymerisation von Allylchloriden ist in der Literatur nur unzulänglich beschrieben, die Ergebnisse sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst. Die Polymerisation von AIC und CMP führte bisher zu oligomeren Produkten.

Tabelle 5.3: Literaturbekannte Reaktionen zur Homopolymerisation von Allylchloriden.

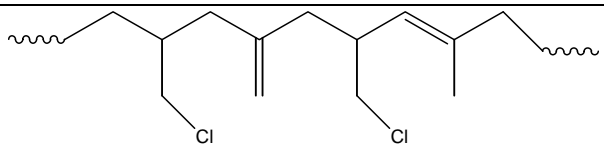
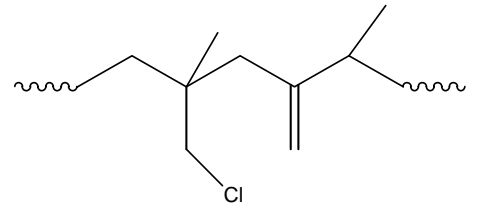
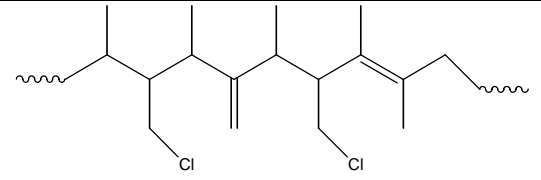
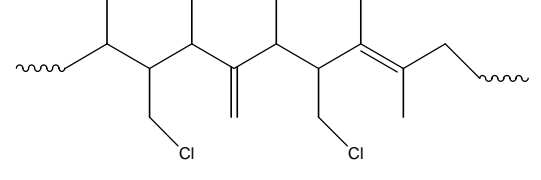
Allylchlorid	Bedingung der Homopolymerisation	Bemerkung	Literatur
AIC	AlBr_3 , 100 – 225 °C	kationische Polymerisation, Ziegler	[187,188] [189]
CMP	AlCl_3 , -80 – 0 °C		[190]
CC	-	-	-
CCMP	-	radikalische Copolymerisation ist möglich	[192,192]

Die literaturbekannten Bedingungen für die Homopolymerisation von Allylchloriden wichen teilweise erheblich von den Bedingungen der Isobutenpolymerisation ab. Die Polymerisation von AIC fand bei hohen Temperaturen statt, die Homopolymerisation von CC wurde bisher nicht beschrieben und die Copolymerisation von CCMP wurde nur unter radikalischen Bedingungen untersucht. Lediglich die Polymerisation von CMP ähnelte den Bedingungen des verwendeten Hexan-Systems. Daher wurde zunächst die Homopolymerisation der Allylchloride im Hexan-System untersucht.

5.3.2. Homopolymerisation im Hexan-System

Die Homopolymerisation der Allylchloride wurde zuerst im klassischen Hexan-System untersucht. Anschließend wurde der Coinitiator DEAC gegen die stärkere Lewis-Säure MAO ausgetauscht (vgl. Tab. 5.4).

Tabelle 5.4: Kationische Homopolymerisation von Allylchloriden im Hexan-System.

Allylchlorid	Coinitiator	\bar{M}_n g/mol	Struktur
AIC	DEAC	-	-
AIC	MAO	650	
CMP	DEAC	-	-
CMP	MAO	490	
CC	DEAC	560	
CC	MAO	820	
CCMP	DEAC	-	-
CCMP	MAO	-	-

Reaktionsbedingungen: Hexan: 20 mL, Allylchlorid: 2 mL, DEAC: 5 mmol, MAO: 10 Gew.-%ige Lösung in Toluol, T = -80 °C, t = 1 h

Die Experimente zeigten, dass die Homopolymerisation von Allylchloriden unter Verwendung des Coinitiators DEAC nur im Falle von Crotylchlorid möglich war. Der Coinitiator MAO war in der Lage die Allylchloride AIC, CMP und CC zu polymerisieren. Bei der Verwendung von AIC, CMP und CC wurden teilweise ungesättigte Strukturen erhalten. Die Umsätze waren quantitativ, alle Produkte waren Oligomere mit einer Molmasse von ca. 500 g/mol. Dies wird in der Literatur teilweise auf die Bildung von HCl zurückgeführt [190]. CCMP wurde unter den vorliegenden Bedingungen nicht polymerisiert. Dies ist

wahrscheinlich auf den negativen induktiven Effekt der zweiten Chlormethylgruppe zurückzuführen, durch die die Doppelbindung des Monomers elektronenärmer wird.

Die in Tabelle 5.4 zusammengefassten Daten zur Homopolymerisation von Allylchloriden ließen erwarten, dass der Cointiator MAO besser als DEAC geeignet ist, hochmolekulare Polyisobutene mit Hilfe von Allylchloriden darzustellen, da in nahezu allen Fällen MAO die Homopolymerisation der Inimere ermöglichte. Der Grund für dieses Verhalten ist nicht zwingend klar. In allen Fällen wurden dieselben Reaktionsbedingungen bis auf die Wahl des Cointiators gewählt. Bei der kationischen Polymerisation ist allerdings das Zusammenspiel von Initiator und Cointiator eine wichtige Systemgröße, bei der geringe Unterschiede große Effekte bewirken können. Dies ist wohl auch in dem hier untersuchten System der Fall gewesen. Eine mögliche Ursache für das oben dargestellte Verhalten ist in der stärkeren Lewisacidität von MAO zu sehen. Die erhöhte Reaktivität der Allylchloride mit MAO führte zur Bildung eines resonanzstabilisierten Kations (vgl. Abb. 5.4). Die Bezeichnung Kation soll in diesem Zusammenhang nur der Veranschaulichung dienen. Es lag kein freies Kation vor, da die Reaktion in Hexan stattfand. Es handelte sich eher um einen Komplex, in dem die Ladungstrennung im Falle von MAO ausgeprägter war, als wenn DEAC eingesetzt wurde. Im Hexan-System waren diese Kationen aufgrund mangelnder Stabilisierung der Ladung durch das Lösemittel äußerst aggressiv und reagierten mit weiteren Monomeren. Dabei ist es wahrscheinlich, dass die wachsenden Ketten bevorzugt mit „freien“ Allylchloriden reagierten. Inimere, die bereits mit MAO einen Komplex bildeten, waren gegenüber der Copolymerisation benachteiligt, da sie elektronenärmer waren (vgl. Abb. 5.4).

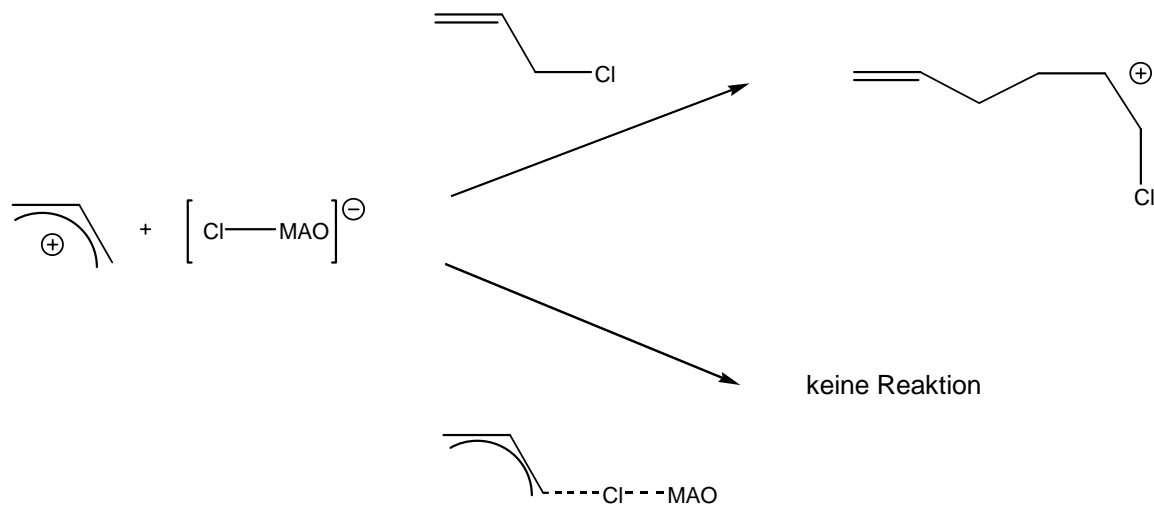


Abbildung 5.4: Initiierung der Homopolymerisation von Allylchloriden mit MAO. Der Propagationsschritt findet mit „freien“ Allylchloriden bevorzugt statt.

Das Oligomer hat eine Vielzahl chloridischer Einheiten. Diese können ebenfalls mit dem Coinitiator reagieren, wobei sich wieder ein Kation bildet. Eliminierungsreaktionen führen dann zur Ausbildung von Doppelbindungen oder Kettenbrüchen.

5.4. Copolymerisation von Allylchloriden mit Isobuten

5.4.1. Vergleichsexperimente mit CMS

Der Einsatz von CMS als Inimer wurde von *Grasmüller* vor allem für das Hexan-System detailliert untersucht [64]. Die ersten Experimente mit Allylchloriden fanden daher in dem gleichen System statt, um die Ergebnisse mit den literaturbekannten Ergebnissen der Inimerpolymerisation mit CMS zu vergleichen.

Bei der ersten Versuchsreihe wurden Umsatz und Molmasse miteinander verglichen. Die Zahl innerhalb der Balken gibt den Polydispersitätsindex an (vgl. Abb. 5.5). Wie auch im vorangegangenen Kapitel wurde das Gewichtsmittel angegeben, da dieser Wert besser zur Beschreibung verzweigter Strukturen geeignet ist.

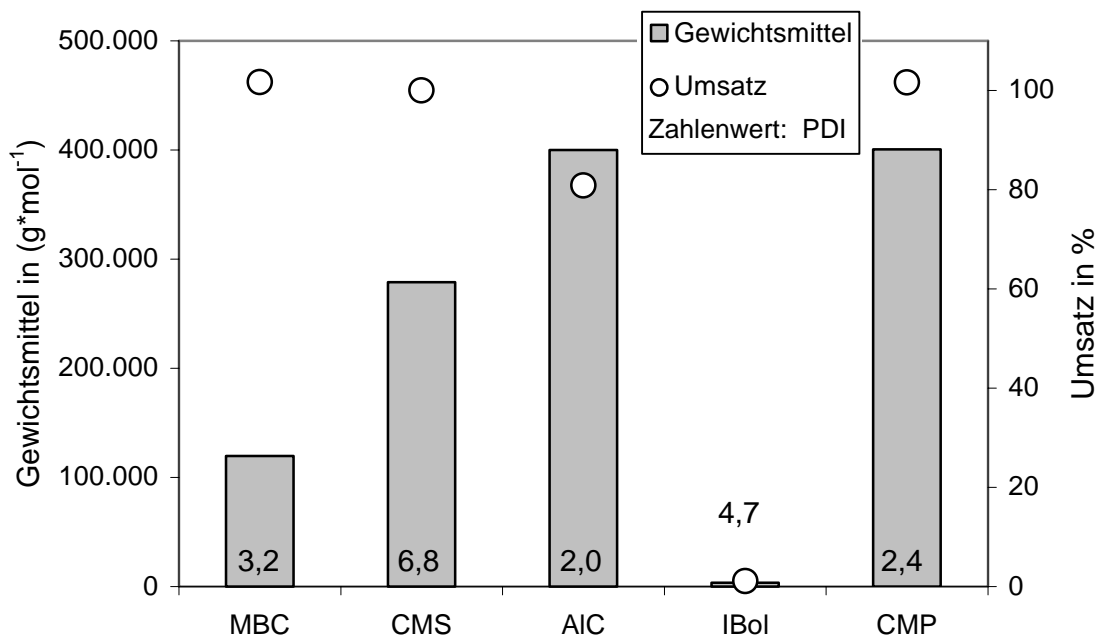


Abbildung 5.5: Abhängigkeit des Gewichtsmittels, des Umsatzes und des Polydispersitätsindex (Wert in den Säulen) von der initiierenden Einheit. Inimere: siehe Abkürzungsverzeichnis

Reaktionsbedingungen: Hexan: 30 mL, Isobuten: 42 mmol, Initiator: 1 mmol, DEAC: 7,5 mmol, t = 1 h, T = -80 °C, konventionelle GPC mit RI- und UV-Kanal.

Abbildung 5.5 zeigt, dass alle chloridhaltigen Initiatoren unter den gegebenen Bedingungen die Polymerisation von Isobuten initiierten. Lediglich Isobutenol, das eine Hydroxyeinheit enthält, startete die Polymerisation nicht. Polymere, die mit MBC initiiert wurden, hatten das kleinste Gewichtsmittel. Die Polymere, die mit CMS gestartet wurden, zeigten eine deutlich höhere Molmasse. Das höchste Gewichtsmittel wurde bei der Verwendung der Allylchloride AIC und CMP erhalten. Diese Aussage gilt nur für die GPC-Untersuchungen ohne Lichtstreuung. Während bei CMP nach einer Stunde Reaktionszeit bereits vollständiger Umsatz festgestellt wurde, betrug er bei Verwendung von AIC erst 80 %. Dies kann durch den induktiven Effekt der zusätzlichen Methylgruppe erklärt werden. Die Ausbildung der kationischen Spezies ist bei CMP einfacher möglich als bei AIC.

Wichtig ist eine Betrachtung der Polydispersität. Es zeigte sich, dass CMS die breiteste Verteilung verursachte (PDI = 6,8), während die Allylchloride unter den gegebenen Bedingungen zu vergleichsweise engen Verteilungen führten (PDI \approx 2). Selbst MBC, das nicht verzweigend wirkte, verursachte eine breitere Verteilung als die Allylchloride.

Entsprechend dem Inimerkonzept sind für Inimere eine hohe Molmasse und eine breite Verteilung zu erwarten. Es stellte sich daher die Frage, inwiefern Allylchloride unter den verwendeten Bedingungen überhaupt als Inimere oder nur als ineffektive Initiatoren wirken. Um diese Frage zu überprüfen, wurden die dargestellten Proben mit einer GPC mit RI-, Lichtstreu- und Viskositätsdetektor untersucht. In Abbildung 5.6 ist das Ergebnis für die Probe gezeigt, die mit CMS initiiert wurde.

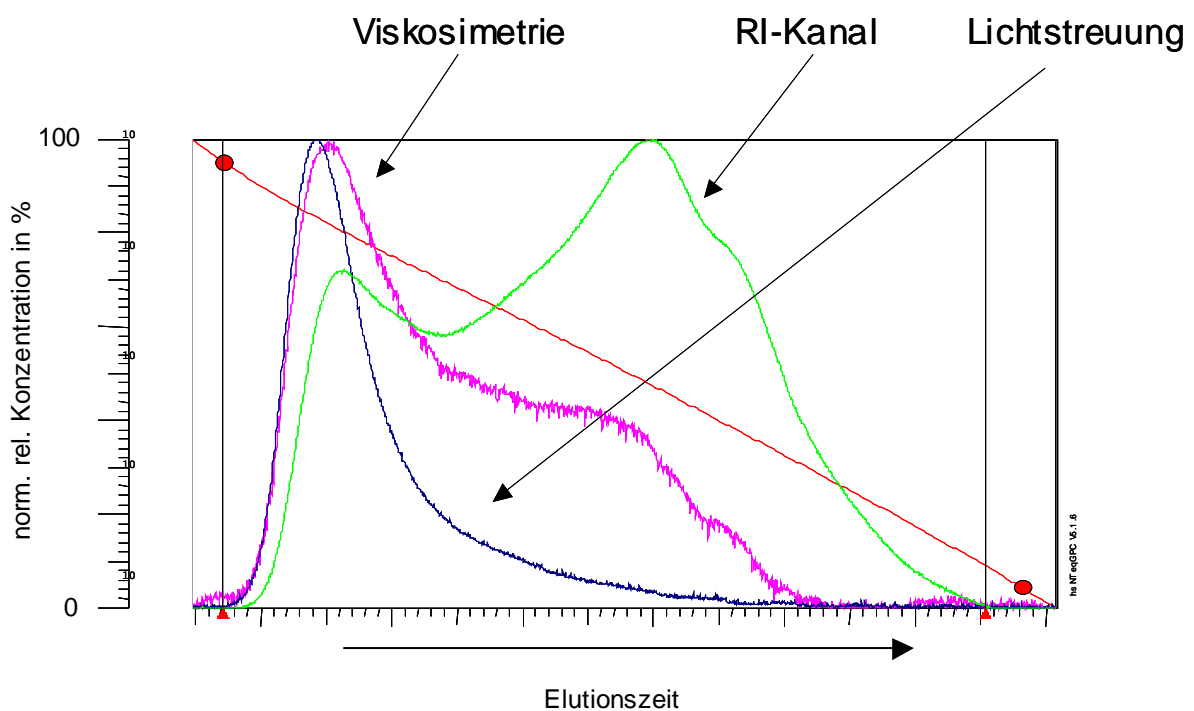


Abbildung 5.6: Elugramm der mit CMS gestarteten Polymere. Die nicht gekennzeichnete Linie gibt die Molmassenkalibrierung wieder.

Das Elugramm der mit CMS gestarteten Polymere ist typisch für verzweigte Polymere. Der RI-Kanal zeigte die breite Verteilung, die auch bei der konventionellen GPC zu sehen ist. Der Lichtstredetektor lieferte charakteristische Merkmale für verzweigte Proben. Das Signal im hochmolekularen Bereich resultierte aus den vielen Streuzentren der verzweigten Probe. Verzweigte Proben haben zum einen eine höhere Anzahl von Streuzentren, zum anderen verändert sich ihre Form von der Kugelgestalt zu einer ellipsoiden Gestalt. Die Viskosimetrie zeigte im Vergleich zur Lichtstreuung verstärkt die linearen Anteile. Im Falle von zwei Polymeren mit gleicher Molmasse aber unterschiedlichem Verzweigungsgrad führt das weniger verzweigte Polymer zu einer höheren Viskosität.

Die Auswertung der Daten mit GPC-LS ergab für das Polymer, das mit CMS gestartet wurde, ein Gewichtsmittel von 552.000 g/mol, während die GPC ohne Lichtstreuung einen Wert von 280.000 g/mol ermittelte. Dies zeigt die Unzulänglichkeit einer konventionellen GPC für die Analyse verzweigter Proben.

Im Vergleich zu den GPC-LS-Daten der Probe, die durch CMS initiiert wurde, zeigte das Elugramm des Polymeren, das mit AIC initiiert wurde, ein anderes Bild (vgl. Abb. 5.7). Alle Detektionsmethoden zeigten bei dieser Probe das gleiche Ergebnis. Es war lediglich eine Parallelverschiebung der Kurven zu beobachten. Dies ist das typische Ergebnis für nicht verzweigte Polymere. Während CMS also zu einem hochverzweigten Polymer führte, entstanden bei der Verwendung von AIC unter den gleichen Bedingungen nahezu lineare Polymere. Abbildung 5.7 ist exemplarisch für die Ergebnisse bei der Verwendung anderer Allylchloride.

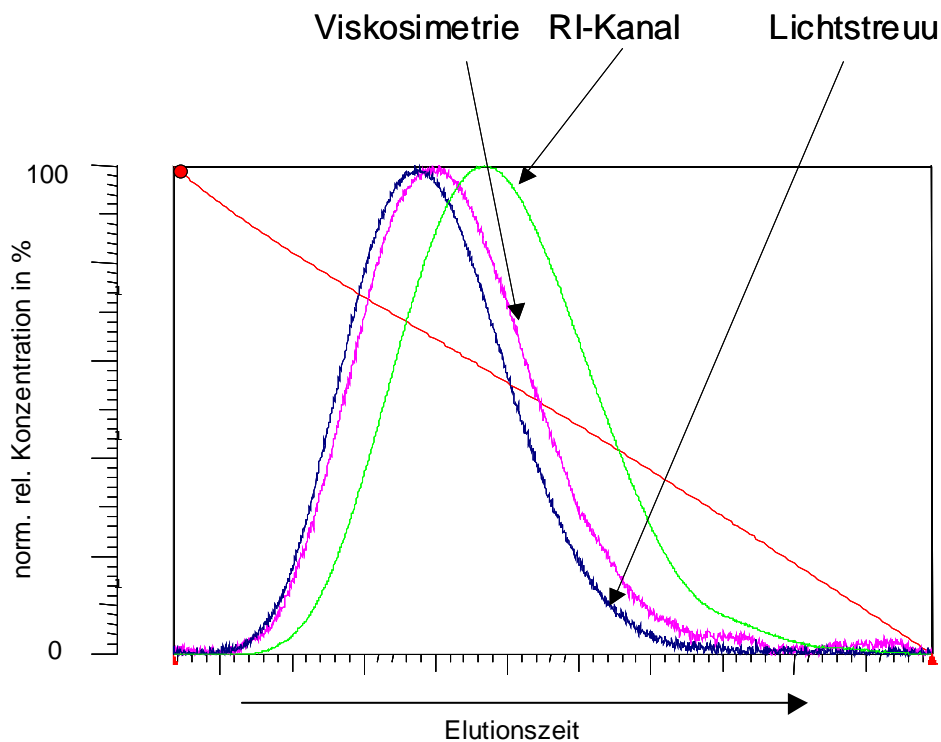


Abbildung 5.7: Eluogramm der mit AIC gestarteten Polymere.

Eine Bestätigung dieser Ergebnisse zeigt ein Vergleich der viskosimetrischen Daten, die durch GPC und durch die Ubbelohde-Viskosimetrie erhalten werden (vgl. Tab. 5.5). Untersucht wurden Produkte der durch verschiedene Inimere initiierten Polymerisation von Isobuten.

Tabelle 5.5: Vergleich der experimentellen Daten zur Viskosimetrie. Polymerisation von Isobuten unter Inimerbedingungen (Reaktionsbedingungen s. Abb. 5.5).

Inimer	Ubbelohde η in (mL*g ⁻¹)	GPC-Viskosimetrie η in (mL*g ⁻¹)
CMS	78,0	110,3
AIC	113,0	114,3
CMP	101,3	106,9

Die intrinsische Viskosität η steht mit der Molmasse M über die Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada-Gleichung im Zusammenhang [193]:

$$\eta = K_{\eta}M^{\alpha}$$

K und α sind systemspezifische Konstanten, die von der Konstitution, Konfiguration und der Molmassenverteilung des Polymeren sowie Lösemittel und Temperatur abhängen.

Die Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada-Beziehung gilt nicht bei hochverzweigten Polymeren. Bei zwei Polymeren, die die gleiche Molmasse haben, hat das höher verzweigte Polymer die niedrigere Viskosität. Die Daten aus Tabelle 5.5 vergleichen die direkt gemessene Viskosität (Ubbelohde) und die aus den GPC-Daten berechnete Viskosität unter Annahme linearer Polymerer. Ist das Polymer verzweigt, so ist der gemessene Wert kleiner als der berechnete. Ist das Polymer linear, so sind die beiden Werte gleich groß. Aus der Tabelle wird deutlich, dass das Inimer CMS zu verzweigten Polymeren führte. Der für die verzweigte Struktur gemessene Wert lag ca. 30 % unterhalb des berechneten Wertes. Bei der Verwendung der Inimeren AIC und CMP war der Unterschied deutlich geringer. Bei AIC war kein Unterschied festzustellen, bei der Verwendung von CMP betrug der Unterschied nur 5 %. AIC führte demzufolge zu linearen Polymeren, CMP nur zu leichten Verzweigungen. Die mittlere Molmasse der Polymere, die durch AIC und CMP initiiert wurden, ist geringer als diejenige, die bei dem Einsatz von CMS zu beobachten war.

5.4.2. Variation des Initiator/Monomer-Verhältnisses

Die untersuchten Allylchloride wirkten eher als reine Initiatoren denn als Inimere. Die Initiatoreffizienz war auch gering, wie sich aus dem Vergleich von theoretischer und gemessener Molmasse ergab. Unter den gegebenen Reaktionsbedingungen (vgl. Abb. 5.5) sollte die theoretische Molmasse ca. 2.500 g/mol betragen, es wurden jedoch Zahlenmittel um 200.000 g/mol detektiert. Die Abhängigkeit der

mittleren Molmasse vom Initiator/Monomer-Verhältnis wurde daher bei den verwendeten Allylchloriden genauer untersucht (vgl. Tab. 5.6). Die Initiatoreffizienz, teilweise auch Initiatorumsatz genannt, ist eine wichtige Kenngröße eines Initiatorsystems. Sie ist definiert als die Anzahl der gebildeten Polymerketten pro eingesetztem Initiator-molekül:

$$U_{\text{Ini}} = \frac{n(\text{Polymer})}{n(\text{Initiator})} = \frac{m(\text{Polymer})}{\bar{M}_n \cdot n(\text{Initiator})}$$

Tabelle 5.6: Untersuchung zum Einfluss des Initiator/Monomer-Verhältnisses auf die Polymerisation von Isobuten.

Allylchlorid	Ausgangsmenge ^a Mol-%	\bar{M}_n g/mol	Umsatz %	Initiatoreffizienz %
AIC	1,18	136.000	11	3,6
AIC	2,33	194.000	51	1,3
AIC	3,45	166.000	96	1,0
CMP	1,18	199.000	100	2,5
CMP	2,33	144.000	100	1,7
CMP	3,45	105.000	100	1,6

a: bezogen auf die Isobutenkonzentration

Reaktionsbedingungen: Hexan: 40 mL; Isobuten: 42 mmol; DEAC/Inimer = 7,5; T = -80 °C; t = 60 min.

Die Initiatoreffizienz ist eine Mischgröße, in die die Wirksamkeit des Initiators und die Anzahl an Übertragungen eingehen. Sie steht im Zusammenhang mit der Molmasse: je langsamer die Initiierung relativ zum Wachstum ist, desto weniger Initiator-moleküle werden bis zum vollständigen Monomerumsatz verbraucht. Die Molmasse der gebildeten Polymere ist dementsprechend höher. Diese Regel gilt generell, ein quantitativer Zusammenhang ist aber nur bei vollständigem Umsatz und Abwesenheit von Übertragungs-, Terminierungs- und Nebenreaktionen gegeben. Die Initiatoreffizienz ist prinzipiell jedoch eine geeignete Größe, um das Initiierungssystem qualitativ zu bewerten.

Die Initiatoreffizienzen waren insgesamt sehr niedrig, woraus die hohen Molmassen resultierten. Bei der niedrigsten Konzentration war die Initiatoreffizienz etwas höher, während sie bei den höheren Konzentrationen gleich niedrig blieb. Eine mögliche Ursache dafür ist, dass die Initiatoreffizienz eine Mischgröße ist, in die auch Kettenübertragungen eingehen. Diese erhöhten den Wert, da mehr Polymerketten pro initiierender Einheit gebildet wurden. Bei der geringsten Inimerkonzentration wurden die wenigsten Ketten gestartet, d. h. Kettenübertragungen fielen stärker ins Gewicht.

Bei reinen Initiatoren sinkt die Molmasse der Polymere mit erhöhter Initiatorkonzentration, bei Inimern steigt sie. Bei der Verwendung von CMP konnte man sehen, dass die Abhängigkeiten eher der Erwartung an reine Initiatoren entsprach (vgl. Abb. 5.8).

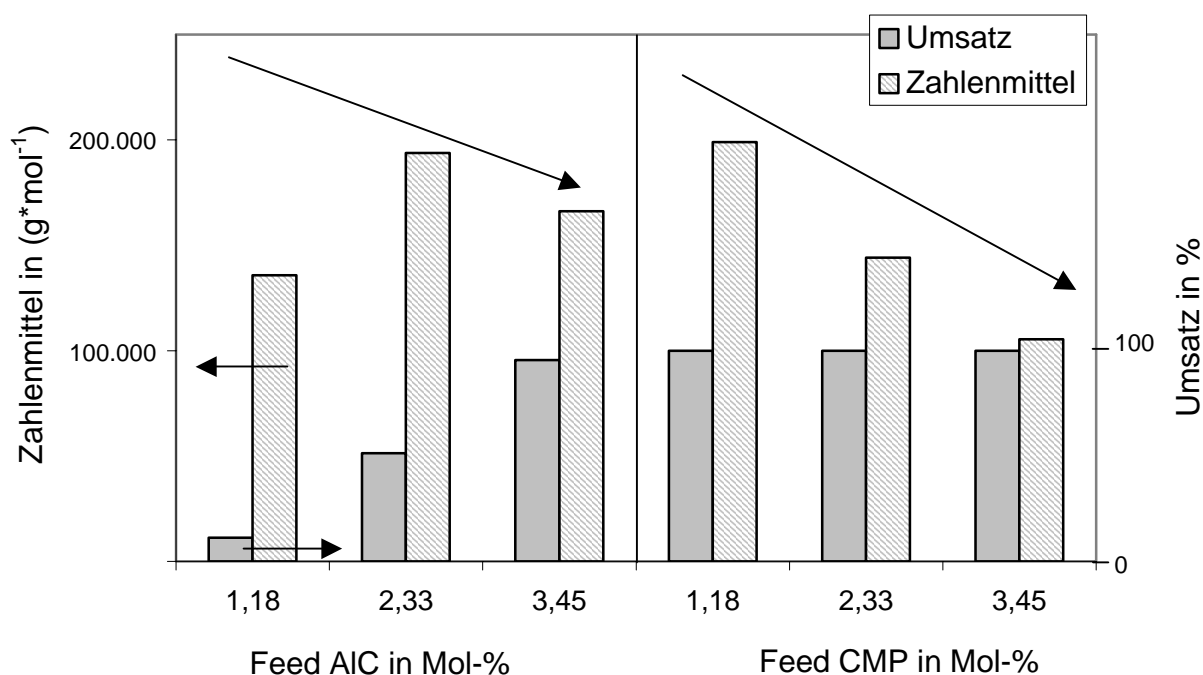


Abbildung 5.8: Umsatz und mittlere Molmassen in Abhängigkeit vom Anteil des Allylchlorids im Monomergemisch.

Reaktionsbedingungen: Hexan: 30 mL, Isobuten: 42 mmol, Initiator/DEAC: 7,5, t = 1 h, T = -80 °C.

Bei der Verwendung von AIC war das auch der Fall. Man muss allerdings berücksichtigen, dass der Umsatz nach der Reaktionszeit von 1 Stunde noch nicht quantitativ war. Bei vollständigem Umsatz ist davon auszugehen, dass der Kurvenverlauf ebenfalls den Erwartungen für reine Initiatoren entspricht.

5.4.3. Kinetik

Die Untersuchungen der Inimerpolymerisation mit CMS hatten gezeigt, dass es auch nach vollständigem Monomerumsatz zu Nebenreaktionen kommen kann, die die Molmasse verändern. Im Falle von CMS handelte es sich dabei um die Friedel-Crafts-Alkylierung, die zum Clusterwachstum, gegebenenfalls zur Vergelung der Produkte führte. Diese Reaktion war bei der Verwendung von Allylchloriden nicht möglich, da die Polymere keine aromatischen Einheiten enthielten. Es wäre aber denkbar, dass eine Nebenreaktion zwischen dem wachsenden Kettenende und ungesättigten Einheiten im Rückgrat des Polymeren stattfindet. Daher wurde auch hier der zeitliche Verlauf verschiedener Parameter untersucht. Als erstes wurde die Abhängigkeit der mittleren Molmassen von der Reaktionszeit in Abbildung 5.9 dargestellt.

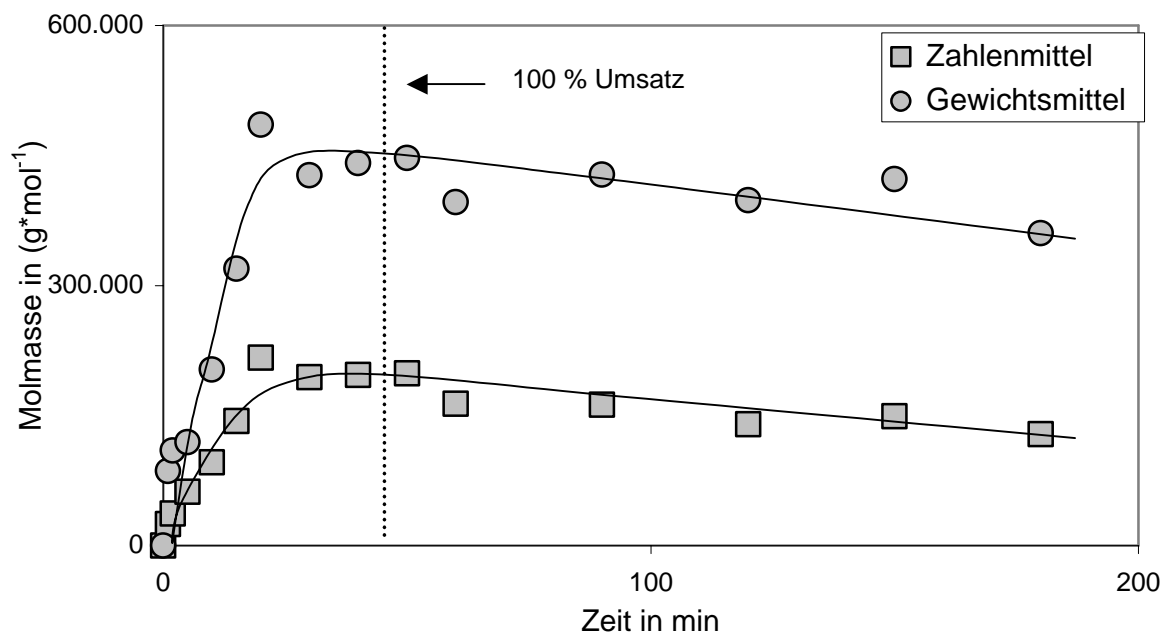


Abbildung 5.9: Abhängigkeit der Molmasse von der Reaktionszeit. Reaktionsbedingungen:
Hexan: 35 mL, Isobuten: 42 mmol, CMP: 1 mmol, DEAC: 7,5 mmol, T = - 80 °C.

Am Anfang ist ein starker Anstieg der mittleren Molmasse zu beobachten, die im weiteren Verlauf der Reaktion wieder abnimmt. Dies entspricht den Erwartungen an eine kationische Polymerisation, wo hohe Molmassen zuerst gebildet werden und später der Ansatz an Monomer verarmt. Interessant ist in dem hier vorliegenden Fall jedoch, dass die Abnahme der Molmasse erst nach quantitativem Monomerumsatz erfolgte. Dies wird besonders deutlich bei der Auftragung der Molmasse gegen den Umsatz (vgl. Abb. 5.10). Diese Beobachtung steht nicht mehr im Einklang mit einer „normalen“ kationischen Polymerisation. Der Rückgang der Molmasse ist so ausgeprägt, dass er auf eine Abbaureaktion zurückgeführt werden muss.

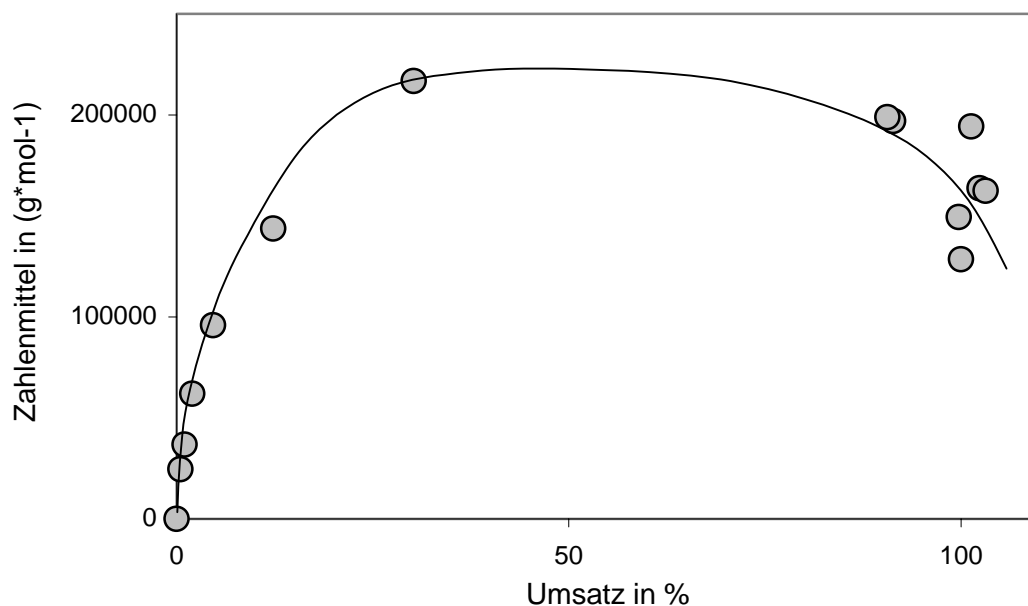


Abbildung 5.10: Auftragung des Zahlenmittels gegen den Umsatz. Reaktionsbedingungen:
Hexan: 35 mL, Isobuten: 42 mmol, CMP: 1 mmol, DEAC: 7,5 mmol, T = - 80 °C.

Es hat den Anschein, dass es neben der Wachstumsreaktion noch eine zweite Reaktion gab, die zum Molmassenabbau führte. Diese Reaktion war aber langsam, so dass sie erst nach vollständigem Monomerumsatz ins Gewicht fiel. Eine mögliche Nebenreaktion soll im Weiteren diskutiert werden.

Bei der ionischen Copolymerisation ist im Gegensatz zur radikalischen Copolymerisation in den seltensten Fällen mit einer statistischen Verteilung der Comonomeren zu rechnen, da die wachsenden Enden weniger reaktiv als radikalische Kettenenden und damit selektiver sind.

Zuerst wurde Allylchlorid mit Isobuten copolymerisiert. Da Isobuten deutlich reaktiver als das Allylchlorid war, entstanden Gradientenpolymere, die erst am Ende der Kette Einheiten des Inimeren

enthielten. Diese Einheiten konnten mit DEAC¹⁶ reagieren, wobei eine Chloridgruppe abstrahiert wurde (vgl. Abb. 5.11).

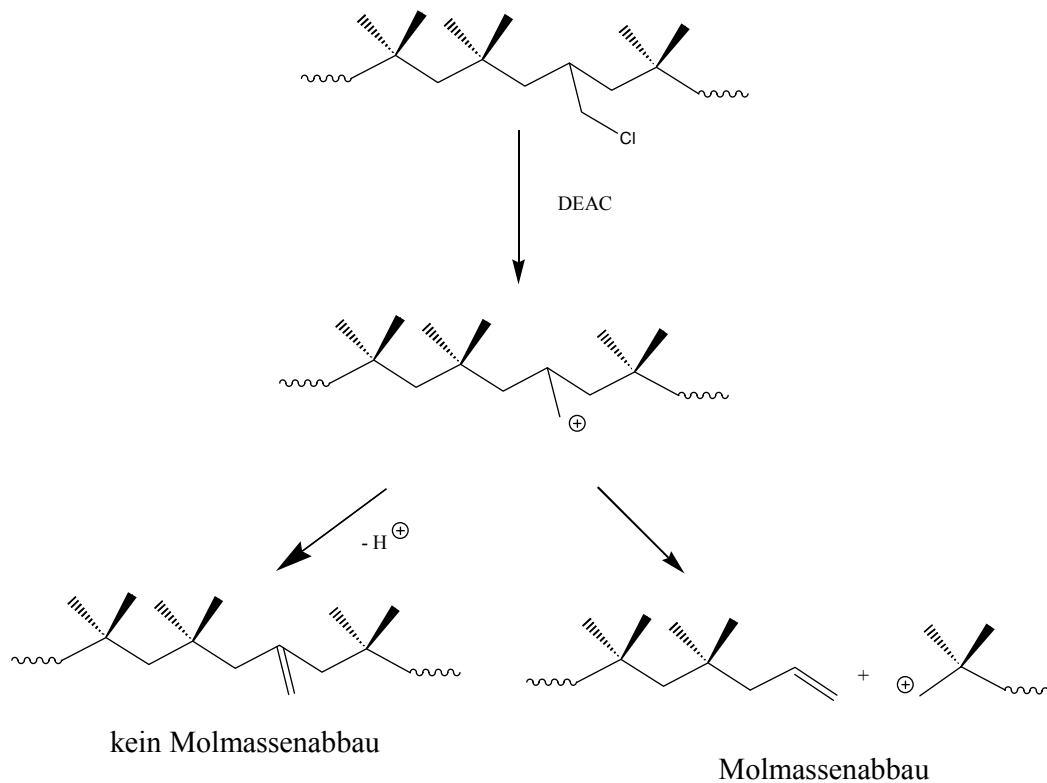


Abbildung 5.11: Schematische Darstellung einer Nebenreaktion, die zum Molmassenabbau des Polymeren führt.

Die Bildung einer kationischen Ladung in unmittelbarer Nähe zur Hauptkette könnte zur Freisetzung eines Protons führen, aber auch zum Kettenbruch durch Umlagerungsreaktionen.

Die vorgeschlagene Nebenreaktion erklärt den oben gezeigten Kurvenverlauf. Am Anfang dominierte das Kettenwachstum, so dass die mittlere Molmasse anstieg. Da CMP eine geringere Reaktivität als Isobuten besitzt, wurde es erst im weiteren Verlauf der Reaktion

¹⁶ DEAC sei hier stellvertretend für alle Lewis-Säuren genannt, die sich im Verlauf der Reaktion gebildet haben. Durch Ligandenaustausch waren auch andere Aluminiumalkylchloride vorhanden. Weiterhin enthielt sogar die frisch bezogene Stammlösung unterschiedliche Aluminiumalkylchloride.

eingebaut. Die Chloridfunktion des CMP wurde durch die Lewis-Säure abstrahiert, so dass geringe Verzweigungen durch Monomeranlagerungen entstanden. Aliphatische Chloride sind zwar schlechte Initiatoren, eine Reaktion kann im geringen Maße trotzdem erfolgen. Nachdem das Monomer vollständig verbraucht wurde, konnte im Falle des erneuten Abstrahierens einer Chloridgruppe keine neue Seitenkette wachsen. Daher stabilisierte sich das Polymer durch Abspaltung eines Protons, gegebenenfalls führten Umlagerungsreaktionen jedoch vorher zum Kettenbruch. Ähnliche Beobachtungen wurden auch bei der Verwendung von PVC oder CIIR als Makroinitiator gemacht [47]. Dieser Abbau wirkte sich auf Zahlen- und Gewichtsmittel gleichermaßen aus, so dass die Polydispersität nahezu konstant blieb. Außerdem ist verständlich, dass die Polymere nicht im starken Maße abgebaut wurden, da CMP erst spät eingebaut wurde.

Zusammenfassend ergibt sich aus der Untersuchung der kinetischen Daten und dem Vergleich mit CMS das folgende Bild:

Die Allylchloride AIC und CMP wirkten überwiegend als Initiatoren, IBol zeigte unter den gewählten Bedingungen keine Aktivität. Die Initiatoreffizienz war sehr gering, wie sich aus dem Vergleich von theoretischer und gemessener Molmasse ergab. Die Daten der GPC-LS und Viskosimetrie zeigten, dass bei Verwendung von AIC fast ausschließlich lineare Polymere gebildet wurden. Bei Verwendung von CMP konnte es zu einer geringen Anzahl von Verzweigungen kommen. Die kinetischen Untersuchungen zeigten, dass CMP-Einheiten in das Polymer eingebaut wurden. Eine Ausbildung der kationischen Ladung führte unter den gewählten Bedingungen aber nicht im erwünschten Maße zu Verzweigungen. Nach vollständigem Monomerumsatz trat sogar eine Nebenreaktion auf, die zum Molmassenabbau führte. Copolymerisierte CMP-Einheiten wurden durch das Abstrahieren der

Chloridgruppe aktiviert. Da aber kein Monomer angelagert werden konnte, kam es durch Umlagerungsreaktionen zum Molmassenabbau.

Das Ziel weiterer Versuche muss nun sein, eine gleichmäßigere Verteilung von Allylchloriden innerhalb des Polymers zu erzielen. Zusätzlich sollte die Initiierung effizienter erfolgen. Aus den oben gewonnenen Erkenntnissen ergaben sich verschiedene Lösungsansätze: Zum einen könnte das System bezüglich Lösemittel, Temperatur, etc. variiert werden, so dass eine effektivere Copolymerisation eintritt. Weiterhin könnte ein Coinitiator gesucht werden, der schneller und effizienter mit den Allylchloriden initiiert, wodurch höhere Verzweigungen entstehen würden. Die Verwendung weiterer Allylchloride, die gegebenenfalls ein anderes Copolymerisationsverhalten zeigen, ist eine dritte Möglichkeit.

5.4.4. Austausch des Polymerisationssystems

Die Eignung von Allylchloriden als Inimere wurde auch in anderen Polymerisationssystemen untersucht (vgl. Tabelle 5.7). Im ersten Ansatz wurde Hexan durch eine Lösemittelmischung ausgetauscht, als Coinitiator wurde TiCl_4 verwendet. Der zweite Ansatz war das bereits im Kapitel 4 vorgestellte Living-System.

Der Austausch von Lösemittel und Coinitiator führten nicht zu dem gewünschten Ergebnis. Der Umsatz war deutlich geringer als im Hexan-System. In dem System mit der Lösemittelmischung wurden Umsätze bis 65 % erzielt. Diese waren aber auf den Coinitiator TiCl_4 zurückzuführen, der in Kombination mit Restfeuchte initiierte. Durch Zugabe einer Protonenfalle, wie dies im Living-System der Fall war, wurde die Polymerisation weitestgehend unterdrückt. Der Coinitiator TiCl_4 reagierte nur äußerst schlecht mit chloridischen Initiatoren. Der niedrige PDI lässt bereits vermuten, dass die Polymere nicht

hochverzweigt waren. Ein weiteres Indiz ergab sich aus den ähnlichen experimentellen Werten von MBC und CMS bezüglich Molmasse und Polydispersität. Daraus lässt sich schließen, dass selbst CMS unter diesen Bedingungen nicht als Inimer wirkte¹⁷.

Tabelle 5.7: Variation des Polymerisationssystems.

Initiator	System	Umsatz %	\bar{M}_n g/mol	PDI	Ubbelohde η in (mL*g ⁻¹)	GPC-Viskosimetrie η in (mL*g ⁻¹)
MBC	Mischung	22,2	59.000	2,7	-	-
CMS	Mischung	66,6	60.000	2,4	42,7	49,3
AIC	Mischung	43,2	163.000	2,0	94,3	102,1
IBol	Mischung	65,2	12.000	1,4	13,5	15,9
CMP	Mischung	19,4	130.000	1,8	77,6	85,7
MBC	Living	1,6	35.000	1,5	-	-
CMS	Living	3,7	44.000	2,3	-	-
AIC	Living	7,5	150.000	1,3	-	-
IBol	Living	7,6	12.000	1,4	-	-
CMP	Living	19,0	116.000	1,2	-	-

System Mischung: Hexan: 20 mL; Dichlormethan: 12 mL; Initiator: 1 mmol; IB: 42 mmol; TiCl₄: 3 mmol
 System Living: Hexan: 23 mL; Dichlormethan: 9 mL; Initiator: 1 mmol; IB: 42 mmol; TiCl₄: 2,3 mmol;
 DMAc: 1 mmol; DTBP: 31 μ mol

Ein Vergleich der Verzweigungseigenschaften von Allylchloriden in der Lösemittelmischung und dem Hexan-System kann den viskosimetrischen Daten entnommen werden. Es zeigte sich, dass die Werte teilweise um 10 % voneinander abwichen. Dies waren größere Differenzen als im Hexan-System, daher könnte also ein höheres Maß an Verzweigungen vorliegen. Allerdings muss berücksichtigt werden, dass die erreichten Molmassen zwar mit den Molmassen im Hexan-System vergleichbar waren, der Umsatz jedoch geringer war und eine

¹⁷ Dieses Verhalten wurde ausgenutzt, um auf kationischem Wege Makroinitiatoren herzustellen, die Benzylchlorideinheiten enthalten.

überwiegend protische Initiierung vorlag. Weiterhin ist nicht sicher, ob der höhere Verzweigungsgrad nur auf das Zusammenspiel von Coinitiator und Allylchlorid zurückzuführen ist. Bei der protischen Initiierung könnte es ebenfalls zu Verzweigungen im Polymer kommen.

5.4.5. Einsatz weiterer Allylchloride

Die Untersuchung der Allylchloride AIC und CMP zeigte, dass CMP eine höhere Initiatoreffizienz besaß und besser eingebaut werden konnte. Die Ursache dafür lag im positiven induktiven Effekt der Methylgruppe begründet. Um diese These zu untermauern wurden noch zwei weitere Allylchloride untersucht. Crotylchlorid (CC) hat ebenfalls eine zusätzliche Methylgruppe, die sich aufgrund des trans-Effektes stärker auswirken sollte. Auf der anderen Seite ist zu erwarten, dass 3-Chlor-2-chlormethyl-1-propen (CCMP) aufgrund der zweiten Chlormethylgruppe weniger reaktiv ist. Dieses postulierte Verhalten von CC und CCMP zeigte sich bereits bei der Homopolymerisation. CC konnte mit DEAC homopolymerisiert werden, CCMP reagierte als einziges Allylchlorid weder mit DEAC noch mit MAO.

Ein Vergleich von Molmasse und Initiatoreffizienz aller Allylchloride bestätigte die oben formulierte Erwartung (vgl. Abb. 5.12). CC zeigte die höchste Initiatoreffizienz, sie war ca. sechs mal höher verglichen mit CMP. Dementsprechend war auch die Molmasse geringer. CCMP zeigte die geringste Initiatoreffizienz. Außerdem war die Initiierungsgeschwindigkeit so gering, dass der Umsatz bei der Verwendung von CCMP innerhalb einer Stunde nur bei 24 % lag, während alle anderen Allylchloride bereits zum vollständigen Umsatz führten.

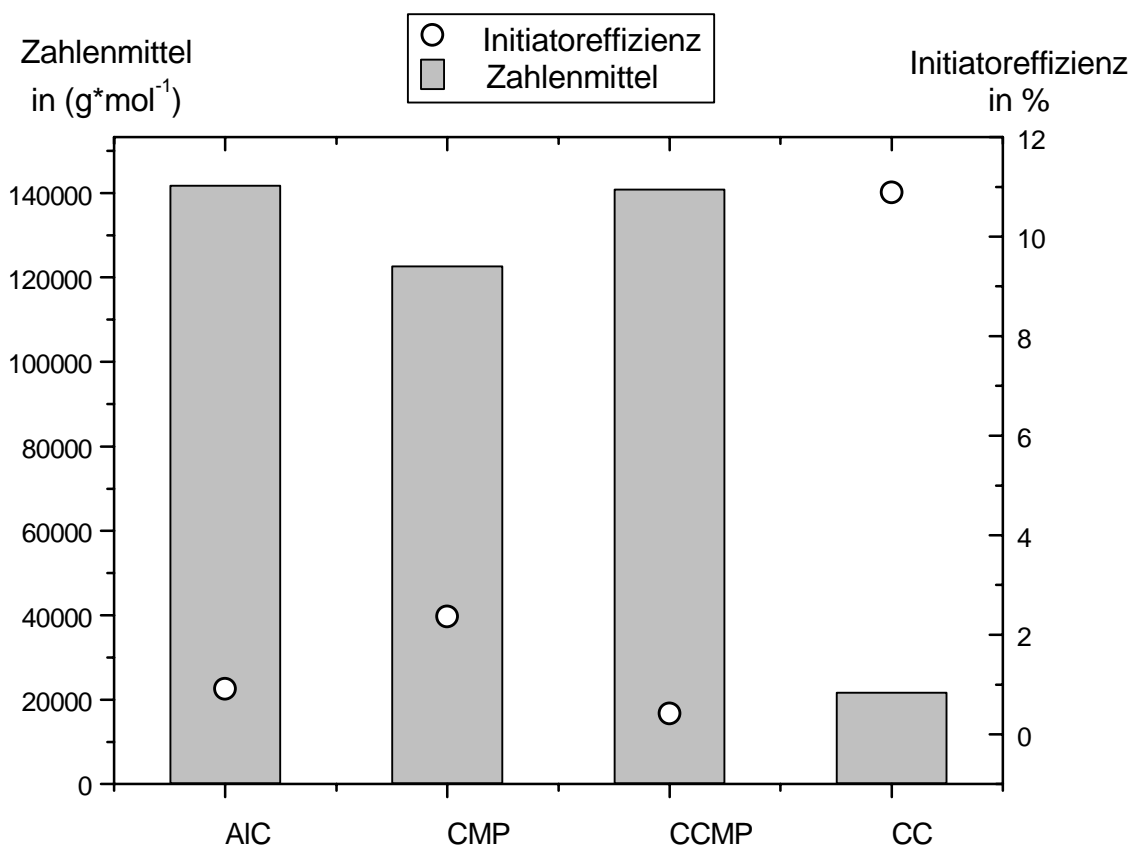


Abbildung 5.12: Vergleich von Molmasse und Initiator-effizienz bei verschiedenen Allylchloriden. Der Umsatz war bei AIC, CMP und CC innerhalb einer Stunde quantitativ. Bei der Verwendung von CCMP betrug er 24 %.

Interessant waren die Elugramme der GPC für die Polymere, die mit den neuen Allylchloriden gestartet wurden. Das erste Elugramm zeigt das Polymer, was mit Hilfe von CCMP gestartet wurde (vgl. Abb. 5.13). Im RI-Kanal ist eine schmale Verteilung zu erkennen, während die Verteilung, die sich im UV-Kanal zeigt, deutlich breiter ist. Außerdem sind dort eine hoch- und eine niedermolekulare Schulter zu sehen. Homopolyisobuten ist nicht UV-aktiv. Das deutlich unterschiedliche Erscheinungsbild der beiden Elugramme deutet auf Inhomogenitäten innerhalb der Probe hin, wobei einige Fraktionen UV-aktiver als die anderen sind.

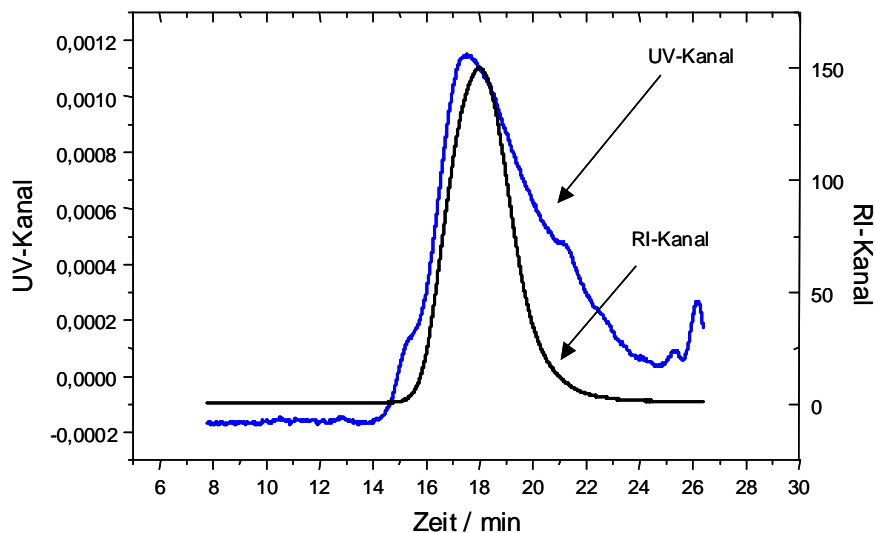


Abbildung 5.13: Eluogramm von PIB, initiiert mit CCMP und DEAC.

Die beiden Eluogramme können wie folgt erklärt werden:

1.) Der erste Initiierungsschritt erfolgte über das System CCMP/DEAC. Dieses System war äußerst ineffizient, es stellte zum Beginn der Reaktion aber die einzige Initiierungsmöglichkeit dar. Der Hauptpeak resultierte aus dieser Initiierung (Nr. 1 in Abb. 5.14). Eine Copolymerisation von CCMP fand kaum statt, da die Doppelbindungen nicht elektronenreich genug waren. Die Kopfgruppe besaß jedoch eine weitere Initiatorfunktion, die nun elektronisch bevorzugt, aber sterisch benachteiligt war.

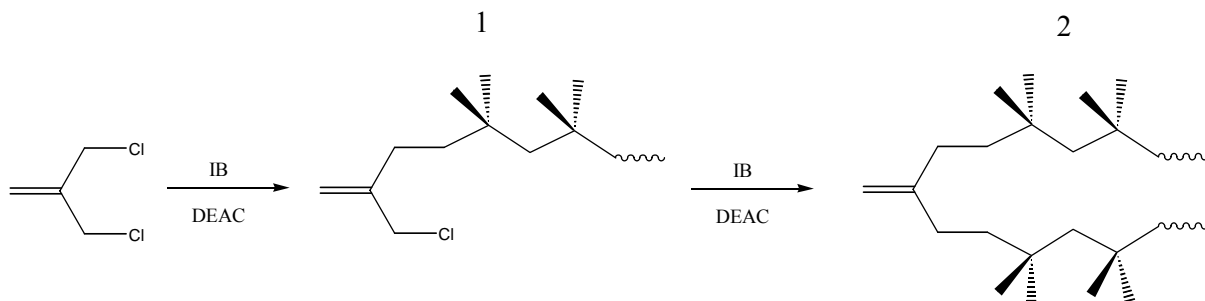


Abbildung 5.14: Einfach- und Doppelinitiierung ausgehend von CCMP.

Die zweite Initiatorfunktion konnte ebenfalls die Polymerisation von Isobuten initiieren, was zu Produkten mit höherer Molmasse führte (Nr. 2 in Abb. 5.14). Die Betrachtung erklärt die Bildung von zwei Produkten, jedoch nicht, warum sich das hochmolekulare Produkt besonders auf die UV-Detektion auswirkte.

2.) Der zweite Lösungsansatz ist im ersten Schritt mit dem ersten Ansatz identisch: Die Initiierung mit CCMP/DEAC führte zum Hauptpeak. Die Kopfgruppe war nun copolymerisierbar, wie die Experimente mit CMP zeigen. Ein wachsendes Kettenende konnte mit der Kopfgruppe der Hauptfraktion reagieren. In diesem Fall entstand ein Polymer mit ungefähr doppelter Molmasse.

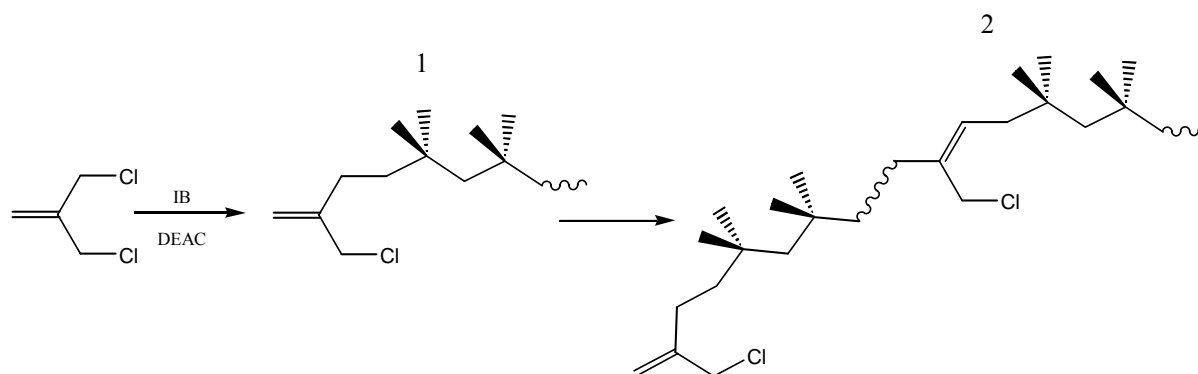


Abbildung 5.15: Einfachinitiierung und Clusterwachstum ausgehend von CCMP. Die zweite Doppelbindung entsteht durch Eliminierung eines Protons.

Für den zweiten Ansatz spricht, dass das hochmolekulare Produkt aufgrund der zusätzlichen Doppelbindung stärker UV-aktiv ist als das Produkt im Falle des ersten Erklärungsversuches. Außerdem zeigte die Analyse der GPC-Daten, dass die der hochmolekularen Schulter zugehörige Molmasse in etwa die doppelte Molmasse der Hauptfraktion besaß, was der Kombination von zwei Ketten entspräche. Verglichen wurden die Peakmaxima. Aus den bereits angesprochenen Gründen ist ein Vergleich von verzweigten und linearen Produkten äußerst

schwierig. Daher soll das zweite Argument auch nur als Indiz für diesen Erklärungsansatz dienen.

Die niedermolekulare Schulter ist ebenfalls stärker UV-aktiv. Die Bildung dieses Signals ist allerdings nicht eindeutig zuzuordnen. Es kann sich um eine Nebenreaktion handeln oder um eine zeitlich verzögerte Initiierung. Für die angesprochene Fragestellung ist dies ohne Relevanz und wurde daher nicht genauer untersucht.

Interessant ist auch das GPC-Eluogramm von den Polymeren, die mit CC gestartet wurden (vgl. Abb. 5.16).

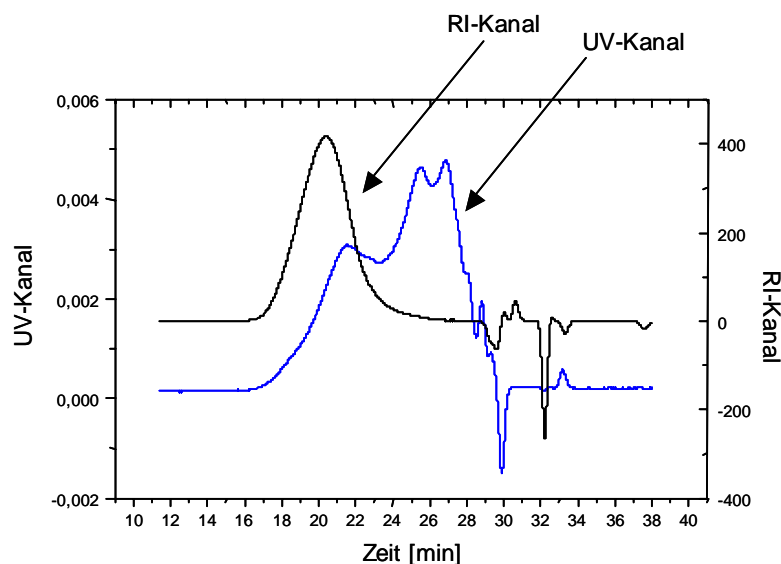


Abbildung 5.16: Eluogramm von PIB, initiiert mit CC und DEAC.

UV- und RI-Kanal zeigten beide als Hauptsignal das Polymer, das aus der Initiierung CC/DEAC entsteht. Im niedermolekularen Bereich zeigten sich weitere Fraktionen, die UV- jedoch nicht RI-aktiv waren. Bei diesen Fraktionen handelte es sich um Homooligomere des CC und um CC-reiche Copolymere mit Isobuten. CC war das einzige untersuchte Allylchlorid, das unter den gewählten Bedingungen homopolymerisierte.

5.4.6. Copolymerisation

Die Copolymerisation von Isobuten mit konjugierten Dienen führte unter den in Kapitel 3 beschriebenen Bedingungen im Vergleich zur Homopolymerisation zu anderen Ergebnissen bezüglich Molmasse, Verteilung und Reaktionsmechanismus. Über die Kombination von Allylchloriden mit Isobuten und Comonomeren im Hexan-System wurden bisher keine Untersuchungen durchgeführt. In der vorliegenden Arbeit wurden die Comonomere Isopren, 2,5-Dimethylhexa-2,4-dien (D1144) und MeCp untersucht. Die Motivation für diese Versuche bestand u. a. in Hinweisen auf hohe Verzweigungen bei der Copolymerisation von Isobuten und Isopren bei der Initiierung mit Allylchloriden [196]. Eine mögliche Ursache für dieses Verhalten könnte im ersten Propagationsschritt liegen. Nach der Initiierung kann entweder Isobuten oder das Comonomer – als Beispiel sei hier Isopren gewählt – addiert werden (vgl. Abb. 5.17).

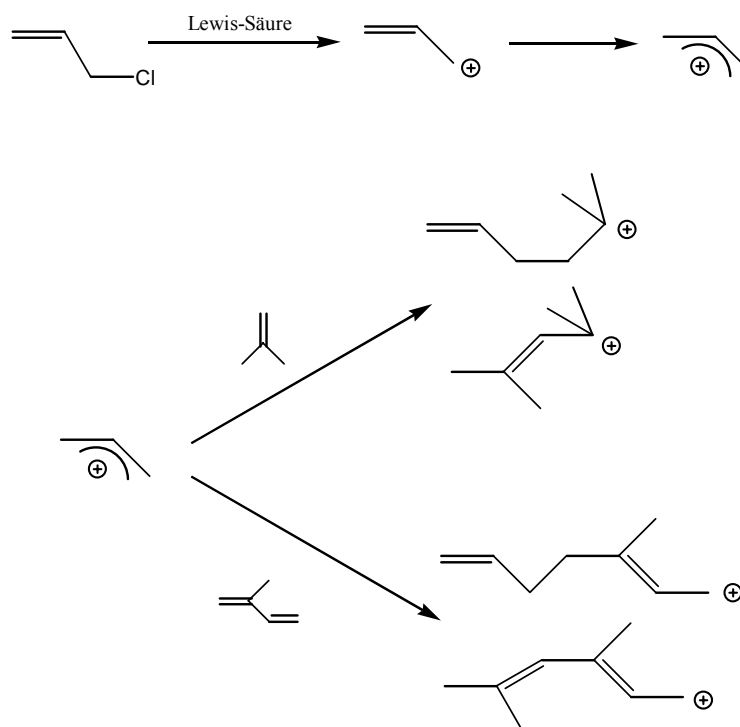


Abbildung 5.17: Möglichkeiten für den ersten Propagationsschritt bei der Copolymerisation von Isobuten und Isopren, gestartet durch AIC.

Aufgrund der delokalisierten Ladung ergeben sich zwei Möglichkeiten, wie das Kettenwachstum starten kann. Der elektrophile Angriff auf die Doppelbindung kann von dem ersten oder dem zweiten Kohlenstoffatom aus erfolgen. Dies kann im zweiten Fall zur Umlagerung der Doppelbindung führen. Falls Isobuten addiert wird, ist dieser Gedankengang unerheblich. Wenn aber zuerst ein Dien addiert wird, kann es zur Ausbildung einer konjugierten Doppelbindung kommen. Diese kann wiederum copolymerisiert werden, so dass verzweigte Strukturen entstehen. Selbst sterisch anspruchsvolle konjugierte Doppelbindungen können noch eingebaut werden, wie das Beispiel der Copolymerisation von D1144 zeigte.

Die experimentellen Daten zeigen, dass eine Copolymerisation nicht den erhofften Molmassenzuwachs erbrachte (vgl. Tab. 5.8).

Tabelle 5.8: Copolymerisation von Isobuten mit Isopren, D1144 bzw. MeCp. Initiierung durch verschiedene Allylchloride.

Inimer	Dien	\bar{M}_n g/mol	Umsatz %	Anteil Comonomer Mol-%
AIC	-	142.000	100	-
CMP	-	122.800	100	-
CC	-	21.800	100	-
AIC	Isopren	28.200	7	3,0
CMP	Isopren	24.900	21	4,4
CC	Isopren	6.700	96	4,3
AIC	D1144	103.000	80	3,0
CMP	D1144	75.700	100	5,2
CC	D1144	10.400	95	5,3
AIC	MeCp	42.500	20	25,2
CMP	MeCp	43.200	26	9,8

Reaktionsbedingungen: Hexan: 35 mL, IB: 42 mmol, Initiator: 1 mmol, Dien: 9,5 mmol, DEAC: 7,5 mmol, t = 1 h, T = -80 °C

Die Molmassen sanken zum Teil beträchtlich ab, was auf eine hohe Zahl an Übertragungsreaktionen hinweist. Weiterhin war auffällig, dass der Umsatz teilweise stark zurückging. MeCp wurde von allen Comonomeren am stärksten eingebaut, was auf die direkte Initiierung zurückzuführen ist (vgl. Abb. 5.18). Es muss allerdings erwähnt werden, dass die Copolymere einen Anteil von bis zu 20 Mol-% MeCp zeigten und dementsprechend spröde waren.

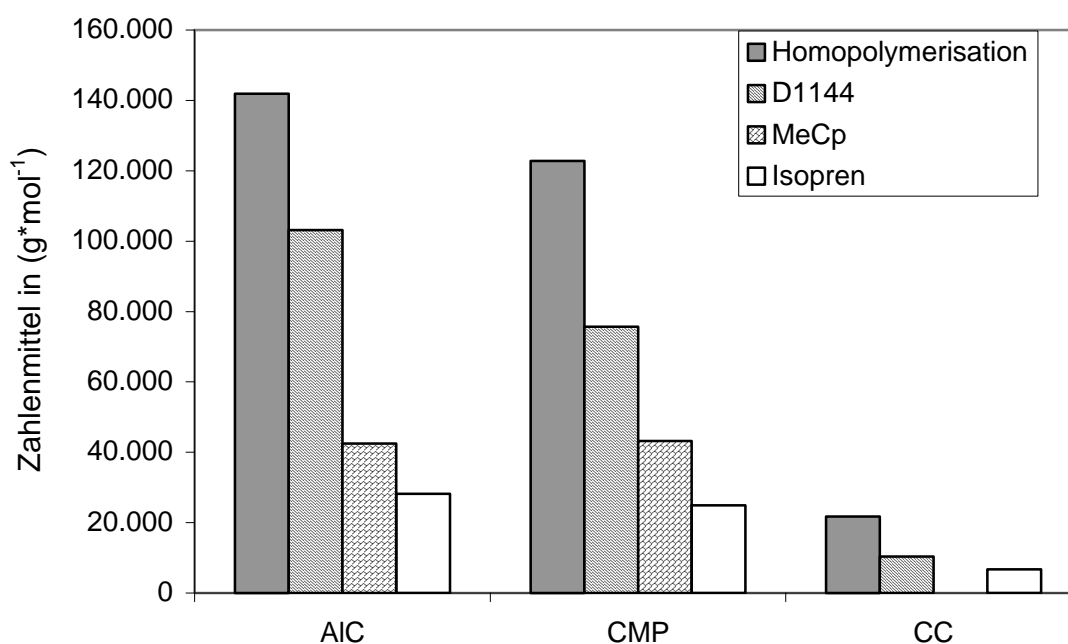


Abbildung 5.18: Copolymerisation von Isobuten in Abhängigkeit von Comonomer und Allylchlorid.

5.5. Experimente mit Methylaluminoxan (MAO)

Die Copolymerisation von Isobuten mit verschiedenen Comonomeren hatte nicht zum erwünschten Erfolg geführt. Erfolgsversprechender könnte der Austausch des Coinitiators sein. Mit Hilfe von MAO gelang bereits die Homopolymerisation der Allylchloride. Die weiteren Experimente bauten auf diesem Ergebnis auf.

5.5.1. Untersuchung von Verzweigungsreaktionen

MAO ist eine aluminiumorganische Verbindung, die formal die in Abbildung 5.19 gezeigte Strukturformel besitzt.

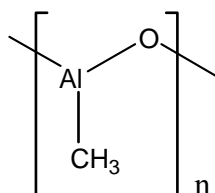


Abbildung 5.19: Formale Strukturformel von MAO, $n \approx 6$.

Analog zu den Experimenten mit DEAC wurden zunächst Versuche zur Homopolymerisation von Isobuten mit dem Initiatorsystem Allylchlorid/MAO durchgeführt (vgl. Tab. 5.9).

Tabelle 5.9: Homopolymerisation von Isobuten.

Allylchlorid	\bar{M}_w g/mol	PDI	Umsatz %
AIC	160.000	6,7	100
CMP	185.000	5,5	100
CC	89.000	4,9	100

Allylchlorid: 1 mmol, Isobuten: 42 mmol, MAO (10 Gew.-%ige Lösung in Toluol) 1 mL, Hexan: 30 mL
T = -80 °C, t = 2 Stunden

Es waren zwei Unterschiede zur Initiierung mit DEAC festzustellen. Zum Einen war das Gewichtsmittel der Molmasse deutlich niedriger, zum Anderen war der Polydispersitätsindex wesentlich höher. Er lag im Bereich des Initiatorsystems CMS/DEAC. Dies kann als ein Indiz für Verzweigungen gewertet werden. Es wurde daher auch in diesem System der zeitliche Verlauf verschiedener Parameter untersucht (vgl. Tab. 5.10).

Tabelle 5.10: Kinetische Daten des Systems CMP/MAO.

Zeit min	\bar{M}_n g/mol	PDI	Umsatz %
5	17.000	4,5	11
30	28.000	6,9	25
60	33.000	6,1	53
90	29.000	5,7	98
120	31.000	6,5	100
150	33.000	6,0	100
360	33.000	5,8	100
240	35.000	5,8	100
300	34.000	6,2	100

CMP: 1 mmol, Isobuten: 42 mmol, MAO (10 Gew.-%ige Lösung in Toluol) 1 mL,
Hexan: 30 mL, T= -80 °C

Die Auswertung der kinetischen Untersuchungen zeigte verschiedene Aspekte.

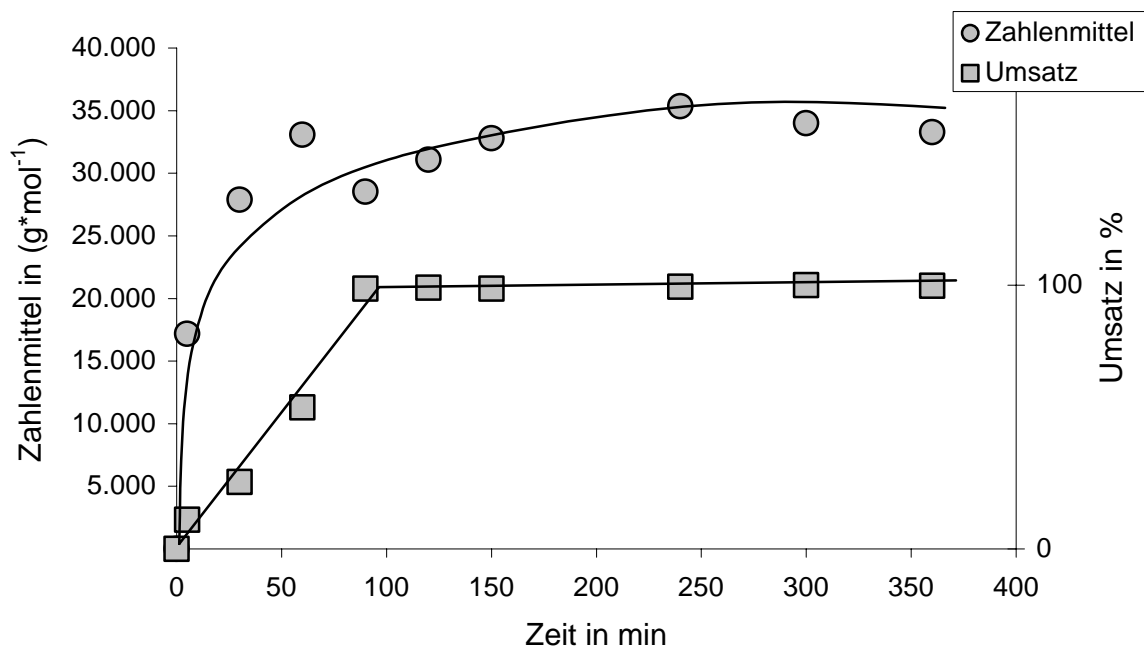


Abbildung 5.20: Kinetische Untersuchung der Polymerisation von Isobuten unter Verwendung des Initiatorsystems CMP/MAO.

Es fällt auf, dass sich die Molmasse des Polymers nach vollständigem Isobutenumsatz nicht mehr veränderte. Der Molmassenabbau, der bei der Verwendung des Cointiators DEAC zu beobachten war, lag hier also nicht mehr vor. Die Polydispersität der Proben war von Anfang an sehr hoch. Im Verlauf der Reaktion blieb sie konstant und veränderte sich auch nach quantitativem Umsatz nicht mehr. Die Abhängigkeit des Umsatzes von der Zeit war für die kationische Polymerisation eher ungewöhnlich: Es handelte sich um einen linearen Anstieg. Ein linearer Anstieg entspricht einer Reaktion nullter Ordnung. Für die protische Initiierung ist gewöhnlich eine Reaktion erster Ordnung, für Cointiierung ein Reaktion höherer Ordnung bezüglich des Monomeren zu beobachten [191]. Eine Reaktion nullter Ordnung konnte bereits für die Polymerisation von Vinylethern in Hexan beobachtet werden. Verschiedene Forschergruppen diskutierten dort als Ursache eine Komplexierung des Monomeren durch Iodid [192-194]. Eine andere Theorie, die das oben gezeigte Verhalten besser erklärt, ist die, dass die Ionisierung des Kettenendes der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Sobald das Kettenende aktiv wird, erfolgt die Addition von Monomeren äußerst schnell. Dadurch hat das Monomer keinen Einfluss mehr auf die Reaktionsordnung. Dies wurde bei der Verwendung apolarer Lösemittel beobachtet [195].

Die breite Verteilung der Proben und der nicht beobachtete Molmassenabbau nach quantitativen Umsatz lassen sich durch die Annahme von Verzweigungsreaktionen erklären. Falls CMP copolymerisiert wurde und die copolymerisierten Einheiten weiterhin als Initiatoren wirkten, entstanden schneller Verzweigungen, als dass ein Molmassenabbau durch Umlagerungsreaktionen erfolgte (vgl. Abb. 5.21). Für diese Annahme spricht neben den Daten der kinetischen Untersuchung auch die Tatsache, dass die Homopolymerisation von CMP mit MAO möglich war.

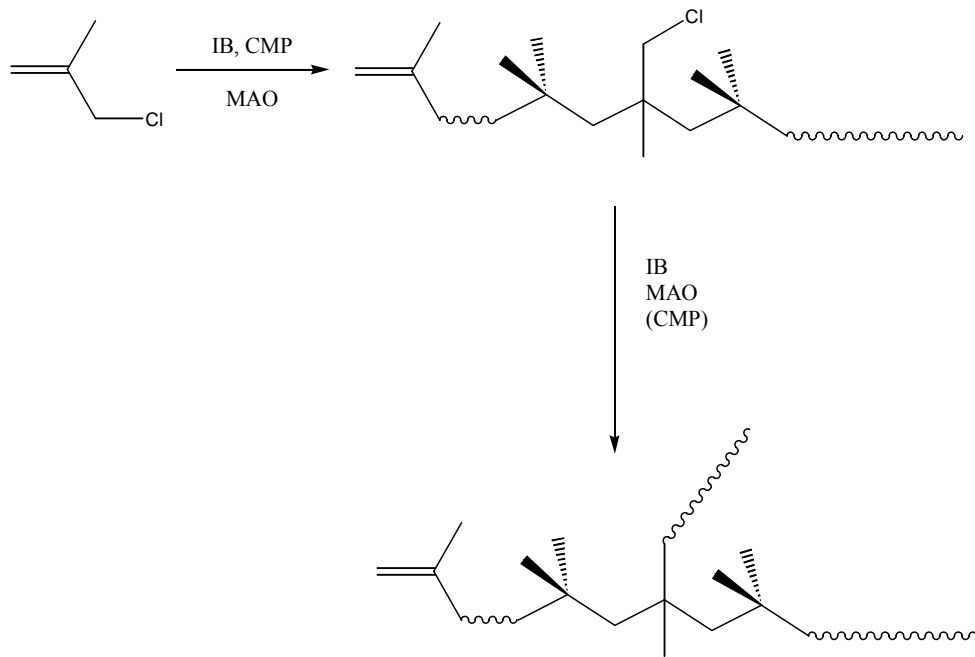


Abbildung 5.21: Schematische Darstellung der Verzweigungsreaktion bei Verwendung von CMP und MAO.

Das System CMP/MAO hat im Vergleich zum System CMS/DEAC den Nachteil, dass die erzielten Molmassen trotz der Verzweigungsreaktionen niedrig waren. Es hat jedoch den Vorteil, dass keine Vergelung beobachtet werden konnte.

5.5.2. Variation des Verhältnisses Coinitiator/Inimer

Die Struktur eines Polymeren, vor allem der Verzweigungsgrad, wird bei der Inimerpolymerisation vom Verhältnis Coinitiator/Inimer beeinflusst. Der Einfluss der MAO-Konzentration auf die Produktstruktur bei konstanter Inimerkonzentration wurde daher genauer untersucht (vgl. Abb. 5.22).

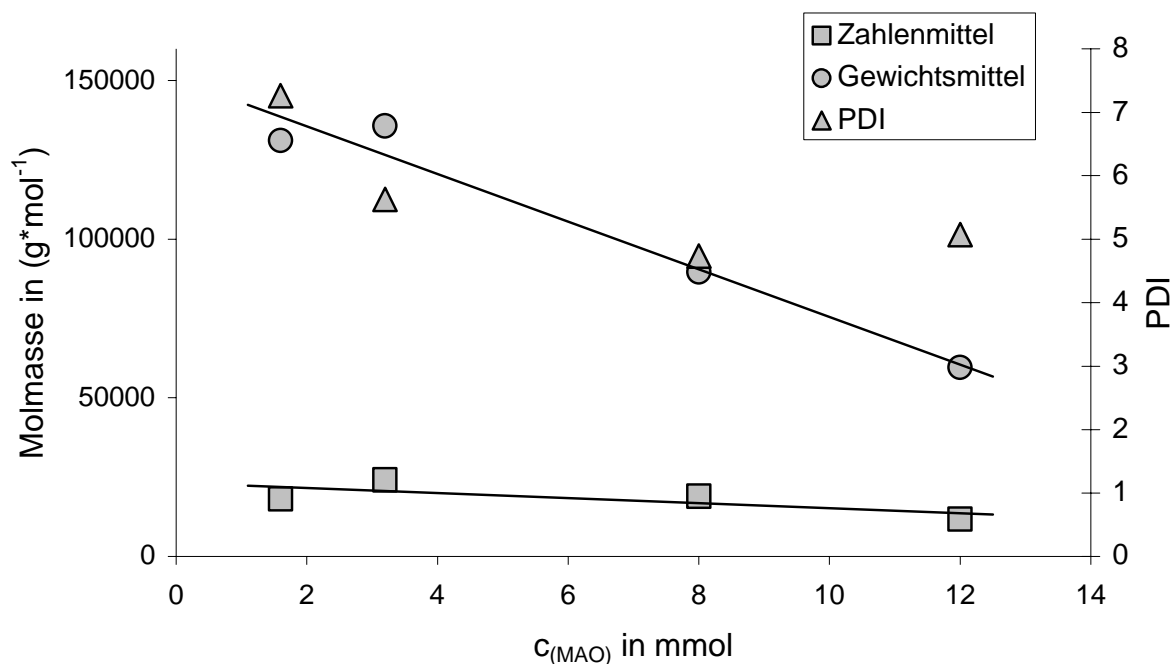


Abbildung 5.22: Abhängigkeit der Molmasse und der Polydispersität vom Coinitiator/Inimer-Verhältnis. CMP: 1mmol, IB: 45 mmol, Hexan: 30 mL, T = -80 °C, t = 2 h.

Es zeigte sich, dass die Molmasse und die Polydispersität mit abnehmenden Coinitiator- zu Inimerverhältnis (C/I-Verhältnis) stiegen. Dies ist auf zwei Effekte zurückzuführen. Zum einen stieg die Molmasse, da weniger Ketten gleichzeitig gestartet wurden. Weiterhin lagen bei kleineren Coinitiatorkonzentrationen häufiger „freie“ Inimere vor. Diese konnten besser copolymerisiert werden, als die komplexierten Strukturen, da die Elektronendichte der Doppelbindung höher war. Bei einem geringeren C/I-Verhältnis wurden folglich die Inimere häufiger copolymerisiert und konnten aus der Kette heraus neu initiieren. Die resultierenden Polymere waren verzweigter und die Polydispersität stieg. In Experimenten, die bei einer Arbeitsgruppe der BAYER AG durchgeführt wurden, konnte beobachtet werden, dass bei einem C/I-Verhältnis < 1 und dem Einsatz des Comonomeren Isopren Vergelung auftrat [196]. Bei der Homopolymerisation von Isobuten mit Allylchlorid wurden gelfreie, hochmolekulare Produkte erhalten. Diese Befunde stimmen mit den oben gezeigten Daten und der

zugrundeliegenden Theorie überein. Die Beobachtungen, die bei der BAYER AG bezüglich der Copolymerisation gemacht wurden, konnten im Verlauf dieser Arbeit nicht bestätigt werden. Allerdings unterscheidet sich der apparative Aufbau beträchtlich. Ein Problem bestand eventuell in der geringeren Dimension der in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Versuche. Die relative Kontaktfläche mit der Apparatur wird beim Verkleinern der Versuche größer. Dadurch kam es zu stärkeren Störungen des Systems, die sich bei den sehr geringen Cointiatorkonzentrationen bemerkbar machten.

5.5.3. Copolymerisation

Die nächsten Untersuchungen beschäftigten sich mit der Copolymerisation von Isobuten und den Comonomeren Isopren und MeCp. Als erstes wurde die Copolymerisation von Isobuten mit Isopren in Abhängigkeit von der Art des Allylchlorides untersucht (vgl. Tab. 5.11).

Die Copolymere besaßen in allen Fällen eine geringere mittlere Molmasse als die Homopolymere. Dies ist auf die regelnde Wirkung des Isoprens zurückzuführen. Weiterhin fällt auf, dass die Polydispersität der Copolymere deutlich geringer war als bei den Homopolymeren. Die Polymere waren aufgrund der regelnden Wirkung des Comonomeren von geringerer Kettenlänge, weshalb auch die Anzahl von verzweigungsfähigen Einheiten kleiner war. Das führte dazu, dass der Verzweigungsgrad, der durch die Inimerpolymerisation verursacht wurde, und auch die Polydispersität der Copolymere geringer war. Dieser Trend zeigte sich auch, als der Anteil an Comonomer erhöht wurde.

Tabelle 5.11: Copolymerisation von Isobuten und Isopren initiiert durch verschiedene Allylchloride und cointiiert durch MAO.

	AIC		CMP		CC		CCMP	
	HP ^a	CP ^b	HP	CP	HP	CP	HP	CP
\bar{M}_n g/mol	39.000	9.300	33.100	9.300	22.000	5.400	36.000	8.500
\bar{M}_w g/mol	227.000	29.000	162.000	21.000	122.000	13.000	187.000	22.000
PDI	5,8	3,1	4,9	2,3	5,4	2,3	5,1	2,5
Umsatz %	95	50	100	100	100	100	42	11

a: Homopolymer

b: Copolymer

Hexan: 30 mL, Inimer: 1mmol, IB: 42 mmol, Isopren: 4 mmol, MAO (30 Gew.-%ige Lösung in Toluol): 0,5 mL, T = - 80 °C, t = 180 min

Die Daten zur Copolymerisation von Isobuten und Isopren sind in Abbildung 5.23 dargestellt. Ihr kann entnommen werden, dass die Molmasse der Polymere sank, wenn die Comonomerkonzentration erhöht wurde. Die Polydispersität war nahezu konstant und deutlich kleiner als bei dem Homopolymer. Die ¹H-NMR-Analytik zeigte, dass ca. 70 % des eingesetzten Isoprens in das Polymer eingebaut wurden.

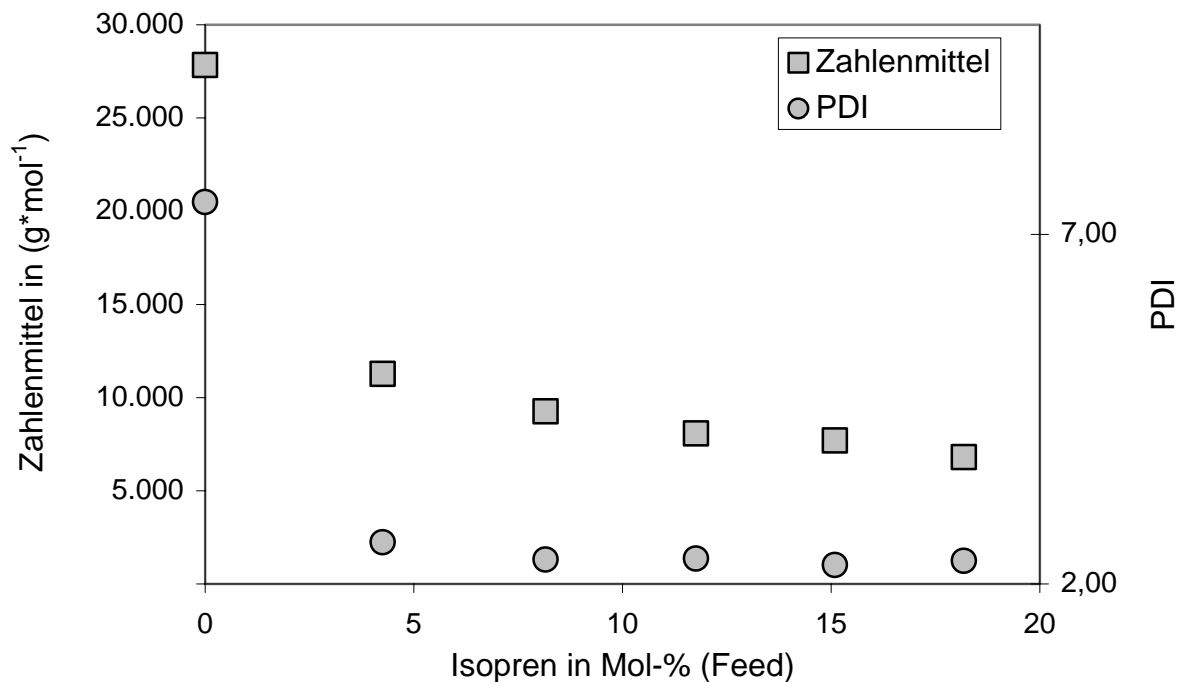


Abbildung 5.23: Abhängigkeit der Molmasse von der Isoprenkonzentration im Feed.

AIC: 1 mmol, IB: 42 mmol, MAO (30 %-ig): 0,5 mL, Hexan: 35 mL, Isopren: 2 – 10 mmol, T = -80 °C, t = 180 min.

Die Auswertung der kinetischen Untersuchung zeigte, dass es bei der Copolymerisation wieder zu Nebenreaktionen kam, die einen leichten Molmassenabbau verursachten (vgl. Abb. 5.24). Solche Nebenreaktionen waren schon bei den Versuchen mit DEAC beobachtet worden, konnten aber durch den Einsatz von MAO unterdrückt werden. Die Zugabe des Comonomeren Isopren scheint das Zusammenspiel von Allylchlorid und Coinitiator zu stören, so dass es erneut zum Kettenbruch kam. Eine mögliche Ursache für dieses Verhalten könnte in der langsameren Reaktionsgeschwindigkeit liegen. Die Copolymerisation von Isobuten mit Isopren verlief unter den hier gewählten Bedingungen deutlich langsamer als die Homopolymerisation.

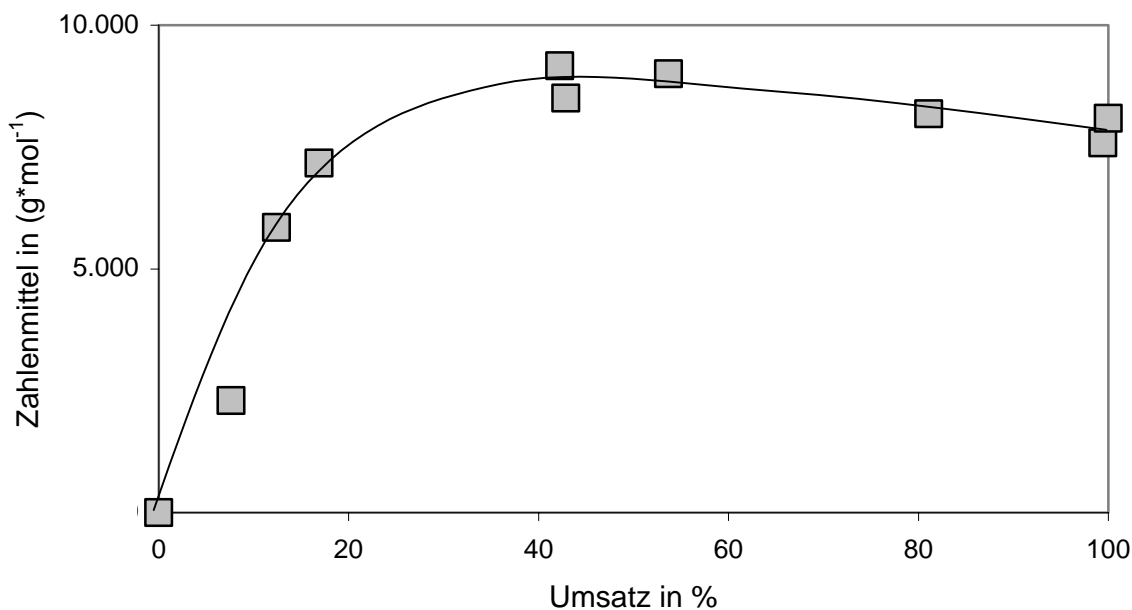


Abbildung 5.24: Kinetische Untersuchung der Copolymerisation von Isobuten und Isopren.
Reaktionsbedingungen: CMP: 1 mmol, IB: 42 mmol, MAO (30 %-ig): 0,5 mL,
Hexan: 35 mL, Isopren: 4 mmol, T = -80 °C, t = 180 min.

Die Auftragung der Molmasse gegen die Zeit wurde hier nicht dargestellt, ein quantitativer Umsatz konnte erst nach 180 min festgestellt werden. Die Reaktion war also nur halb so schnell wie die Homopolymerisation. Dieses Ergebnis gilt qualitativ auch für die anderen Allylchloride. Wenn nun bei bereits eingebauten Inimeren Chlorid abstrahiert wurde, konkurrierten die Addition von neuen Monomeren und die Abbaureaktion. Da die Reaktionsgeschwindigkeit im Falle der Copolymerisation erniedrigt war, machte sich ab einem Umsatz von ca. 60 % die molmassenabbauende Nebenreaktion bemerkbar.

Im Falle von Methylcyclopentadien als Comonomer wurden bereits in vorangegangenen Experimenten unterschiedlichen Resultaten als bei dem Einsatz von Isopren erhalten. Daher wurde ebenfalls das System Allylchlorid/Isobuten/MeCp genauer untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.12 zusammengefasst.

Tabelle 5.12: Copolymerisation von Isobuten und MeCp mit dem Initiatorsystem Allylchlorid/MAO.

	AIC	CMP	CC	CCMP
\bar{M}_n g/mol	19.200	19.000	11.000	15.000
\bar{M}_w g/mol	71.000	69.000	47.000	32.000
PDI	3,7	3,6	4,3	2,2
MeCp Mol-%	3,7	6,5	4,6	38,6
Umsatz %	69	100	100	30

Hexan: 30 mL, Allylchlorid: 1 mmol, Isobuten: 42 mmol, MAO (10 Gew.-%ige Lösung in Toulol): 2 mL, MeCp: 4 mmol, T = -80 °C, t = 180 min

Im Falle von MeCp konnte man feststellen, dass die übertragenden Eigenschaften des Comonomeren überwogen. Die unterschiedlichen Initiatoreffizienzen führten – analog zur Homopolymerisation – zu unterschiedlichen Polymerisationsgraden.

Die Polymere, die mit CCMP initiiert wurden, hatten den höchsten Anteil an MeCp. Dies ist im Zusammenhang mit dem niedrigen Umsatz zu sehen. Das im Vergleich zum Isobuten deutlich reaktivere MeCp wurde bevorzugt eingebaut, weshalb bei niedrigen Umsätzen ein hoher MeCp-Anteil im Polymeren festgestellt werden konnte. Die Polydispersität der Copolymere lag zwischen den Polydispersitäten der Homopolymere und denen der isoprenhaltigen Copolymere. Dies könnte darauf hinweisen, dass die Proben wiederum einen höheren Verzweigungsgrad hatten. Die kinetischen Daten sprachen ebenfalls für diese Theorie (vgl. Abb. 5.25).

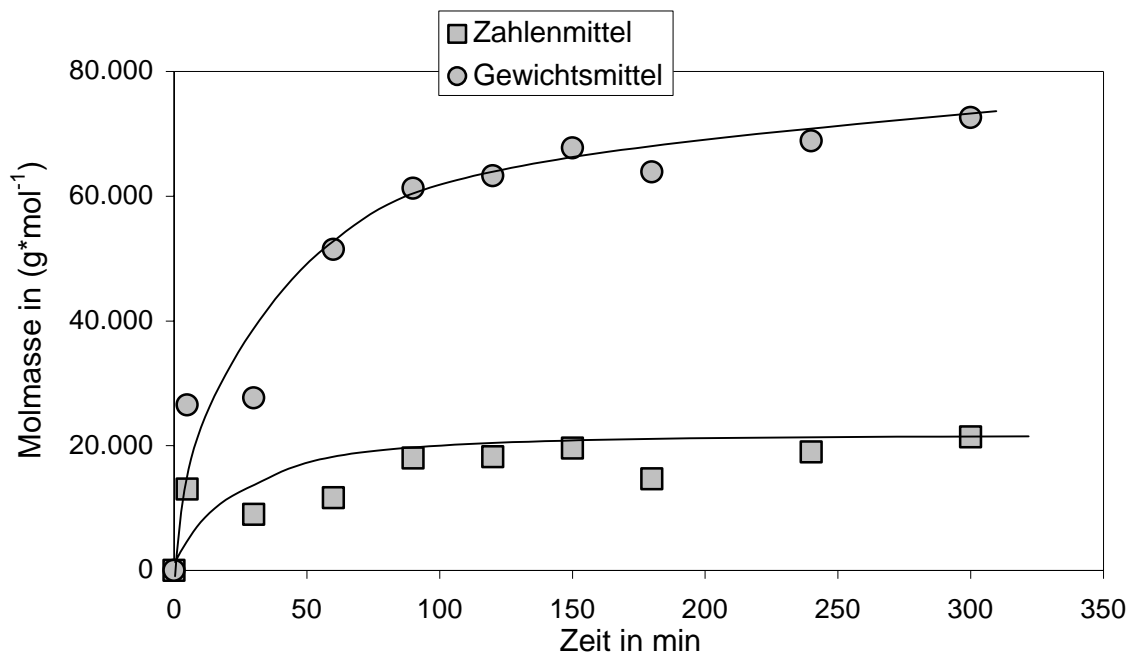


Abbildung 5.25: Auftragung der kinetischen Daten. Hexan: 30 mL, CMP: 1 mmol, IB: 42 mmol, MeCp: 4 mmol, MAO (10 Gew.-%ige Lösung in Toluol): 2 mL.

Die Analyse der kinetischen Daten zeigt, dass nach quantitativen Monomerumsatz keine Nebenreaktionen auftraten, die zum Abbau der Molmasse führten. Es ist daher anzunehmen, dass eingebaute Allylchlorideinheiten mit weiterem Monomer reagierten und zu Verzweigungen führten. Es muss aber festgehalten werden, dass die regelnden Eigenschaften des Comonomeren überwogen, so dass die mittlere Molmasse niedriger als bei den Homopolymeren war.

5.6. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden Allylchloride hinsichtlich ihrer Wirkungsweise als Inimere untersucht und beschrieben. Es fand ein Vergleich mit Chlormethylstyrol (CMS) statt, einem Inimer auf Styrolbasis, das bereits detailliert von *Grasmüller* untersucht wurde. Es konnte gezeigt werden, dass Allylchloride im Hexan-System partiell in das Polymer eingebaut wurden, es kam jedoch nur geringfügig zu Verzweigungen. Aufgrund der unterschiedlichen Reaktivität von Isobuten und den Allylchloriden entstanden überwiegend Gradientenco-

polymere. Nach quantitativem Umsatz des Monomeren kam es zum Abbau des Polymeren durch Nebenreaktionen, die sich auf eingebaute Allylchloride zurückführen ließen.

Die Untersuchungen zur Homopolymerisation von Allylchloriden ergaben, dass Methylaluminumoxan (MAO) der geeignetere Coinitiator sein könnte. Die Verwendung von MAO führte zu höheren Verzweigungsgraden und höherer Polydispersität der Polymere. Eine Molmassenverringering war auch nach quantitativem Monomerumsatz nicht mehr festzustellen. Dies wurde auf eine effektivere Initiierung zurückgeführt. Der Verzweigungsgrad war höher als bei der Verwendung von Diethylaluminiumchlorid, eine Vergelung der Produkte wurde aber nicht beobachtet.

Zusätzlich zu den oben beschriebenen Experimenten wurde auch die Copolymerisation untersucht. Die resultierenden Produkte waren alle von geringerer Molmasse als die entsprechenden Homopolymere. Ein elektrophiler Angriff wachsender Ketten auf die Doppelbindung konnte nicht beobachtet werden.

Kapitel 6

Zusammenfassung und Potenzialabschätzung

6.1. Zusammenfassung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Darstellung von hochmolekularen und verzweigten Polyisobutenen unter Berücksichtigung industriell relevanter Fragestellungen. Dazu gehörten die Berücksichtigung von Verfügbarkeit und Preis der Comonomeren und Initiatoren, die Verwendung von Hexan als Lösemittel, sowie die Synthese der hochmolekularen Polyisobutene bei hoher Temperatur.

Ausgehend von vorangegangenen Arbeiten wurden drei Konzepte weitergeführt und miteinander verglichen. Im Einzelnen waren dies das Makroinitiator-konzept, der Einsatz von cyclischen Dienen und das Initiatormonomerkonzept.

Zuerst wurde der Einsatz von Makroinitiatoren untersucht. Mit Hilfe des DPE-Systems gelang es, neuartige Makroinitiatoren herzustellen. Die kontrollierte radikalische Polymerisation konnte gezielt eingesetzt werden, um neue und definierte Strukturen zu synthetisieren. Es gelang, definierte Block- und statistische Copolymere mit Chlormethylstyroleinheiten herzustellen, welche wiederum als Initiatorfunktionen

für die Graftcopolymerisation von Isobuten verwendet werden konnten. So gelang beispielsweise die Synthese von P(MMA-b-St-co-CMS). Die benzylchloridischen Gruppen ermöglichten den Einsatz von Aluminiumorganen wie Diethylaluminiumchlorid oder Methylaluminoxan als Coinitiator. Diese hatten den Vorteil, dass sie nicht mit kaum zu vermeidenden Wasserspuren im Lösemittel reagierten und keine unerwünschte protische Initiierung auslösten. Eine Homopolymerisation fand daher nur statt, wenn es zu Übertragungsreaktionen kam. Diese Übertragungsreaktionen konnten durch den Einsatz interner Elektronendonoren wie MMA oder Acrylnitril erfolgreich unterdrückt werden. Hochmolekulare Graftcopolymere aus Polyisobuten mit Polychlormethylstyrol als Rückgrat wurden bis zu Temperaturen von -40 °C hergestellt. Es zeigte sich, dass zwei Nebenreaktionen auftraten, die die Zusammensetzung des Polymeren maßgeblich beeinflussten. Zum Einen entstand Homopolymer durch Übertragungsreaktionen. Zum Anderen kam es zur Bildung unlöslicher Anteile. Vergelte Produkte entstanden durch Clusterwachstum, das durch Friedel-Crafts-Alkylierung wachsender Ketten an das styrolhaltige Rückgrat anderer Graftcopolymere ausgelöst wurde.

Mit dem zweiten Konzept wurde die Synthese hochmolekularer und ozonresistenter Polyisobutene in einem einzigen Schritt durch den Einsatz cyclischer Diene verfolgt. Die resultierenden Copolymere erwiesen sich als ozonresistent, jedoch oxidationsempfindlich. Es konnte gezeigt werden, dass an der Doppelbindung Verzweigungsreaktionen auftraten, die in Optimierungsversuchen geringfügig gesteigert werden konnten. Sie kompensierten aber nicht die gleichzeitig auftretende regelnde Wirkung des Methylcyclopentadiens, so dass die Copolymere grundsätzlich von niedrigerer Molmasse als die analogen Homopolymere waren. In diesem Zusammenhang gelang es jedoch ein neues Polymerisationssystem zu entwickeln, das keine halogenierte

Verbindungen enthält. Die Effizienz dieses neuen Systems wurde noch nicht untersucht.

Im dritten Ansatz wurde der Einsatz von Allylchloriden als Inimere behandelt. Es konnte gezeigt werden, dass durch Kombination von Allylchloriden als Initiatormonomer und Methylaluminoxan als Coinitiator die Darstellung hochmolekularer und verzweigter Polyisobutene möglich ist. Die Molmassen waren zwar geringer als bei der Verwendung von Chlormethylstyrol, dafür wurde aber keine Bildung von Gelen beobachtet. Die Copolymerisation mit Dienen war ebenfalls möglich. Die Copolymere besaßen aufgrund der regelnden Wirkung der Comonomere jedoch eine niedrigere mittlere Molmasse und waren von geringerer Polydispersität.

6.2. Potenzialabschätzung

In der vorliegenden Arbeit wurden drei Lösungsansätze zur Darstellung hochmolekularer Polyisobutene vorgestellt. Die Ansätze waren sehr unterschiedlich, ein Vergleich gestaltet sich demnach schwierig. Es kann aber das Potenzial der Lösungsansätze hinsichtlich akademischer und industrieller Fragestellungen abgeschätzt werden (siehe Tabelle, nächste Seite).

Die höchsten Molmassen konnten durch den Einsatz von Makroinitiatoren erreicht werden. Bei dem Einsatz von MeCp dominierten die Übertragungsreaktionen. Die Verwendung von Allylchloriden führte ebenfalls zu hochmolekularen Polyisobutenen, die verglichen mit den Polyisobutenen aus der Makroinitiator-technik von geringerer Molmasse waren.

Tabelle 6.1: Potenzialabschätzung.

	Makroinitiatoren ¹⁸	Methylcyclopentadien	Allylchloride
Hohe Molmasse	+++	-	++
Verzweigungen	+++	+	++
Hochtemperaturverfahren	+++	-	?
Nicht chlorierte Lösemittel	+	++	++
Verfahrensschritte	-	+	+++
Verfahrenskosten	-	+	+++
Veränderung der Produkteigenschaften	-	-	++
Toleranz gegenüber Comonomeren und Initiatoren	+++	-	-
Potentielle Anwendungen	Spezialpolymere, akademisch	Neues Initiatorsystem	Butylkautschuk

Die erwünschten Verzweigungen konnten bei allen drei Ansätzen festgestellt werden. Bei der Verwendung von Makroinitiatoren war die Ausbildung von Verzweigungen am effektivsten. Der Einsatz von MeCp führte ebenfalls zu Verzweigungen, die aber nicht ausreichend waren, um die regelnde Wirkung des Comonomeren zu kompensieren. Allylchloride wirkten im Hexan-System mit DEAC als Coinitiator hauptsächlich als Initiatoren, mit MAO als Coinitiator eher wie Inimere. Der Verzweigungsgrad war daher in der Kombination Allylchlorid/MAO höher.

Die Möglichkeit zur Darstellung von hochmolekularen Polyisobutenen bei höheren Temperaturen (bis - 40 °C) wurde nur für Makroinitia-

¹⁸ Die Bezeichnung „Makroinitiatoren“ und die nachfolgenden Einstufungen beziehen sich nur auf die in dieser Arbeit verwendeten Polymere.

toren und den Einsatz konjugierter Diene untersucht. In beiden Fällen sank die Molmasse. Es war aber mit Hilfe der Makroinitiatoren weiterhin möglich, hohe Molmassen zu erhalten, während bei dem Einsatz von konjugierten Dienen der gegenteilige Effekt beobachtet wurde.

Hexan wurde als nicht chloriertes Lösemittel eingesetzt. Prinzipiell konnten alle drei Ansätze im Hexan-System durchgeführt werden. Bei den Makroinitiatoren wurden jedoch bessere Ergebnisse beobachtet, wenn eine Lösemittelmischung verwendet wurde. Die Ursache lag in der Unlöslichkeit des Polystyrolerivates in Hexan, sowie in der schlechten Stabilisierung des wachsenden Kettenendes.

Nachteilig bei dem Makroinitiatorverfahren war, dass zusätzliche Verfahrensschritte durchgeführt werden mussten. Zuerst wurde der Makroinitiator hergestellt, der danach sorgfältig gereinigt werden musste. Lösemittel oder Monomerreste hätten die nachfolgende Polymerisation erheblich behindert. Die Verwendung von Allylchloriden oder MeCp war in dieser Hinsicht weniger anfällig. Bei der Verwendung von MeCp ist jedoch zu berücksichtigen, dass vorher das Dimer gecrackt werden musste.

Die Änderung der Verfahrenskosten hängt im starken Maße von der Zahl der Verfahrensschritte ab. Zusätzliche Verfahrensschritte erhöhen die Prozesskosten. Die Monomerkosten (Allylchloride, MeCp, Styrol, CMS) fallen in diesem Zusammenhang wahrscheinlich nicht so stark ins Gewicht, so dass die Einstufung der Verfahrenskosten analog zu der Einstufung zusätzlicher Verfahrensschritte ist.

Alle drei Lösungsansätze veränderten die Produkteigenschaften von Butylkautschuk. Die Verwendung von Allylchloriden war unter diesem

Gesichtspunkt am wenigsten problematisch, da sie nur in geringen Mengen eingesetzt wurden. Polymere, die MeCp enthielten, erwiesen sich als oxidationsempfindlich, das Produkt verfärbte sich innerhalb weniger Stunden bräunlich. Wenn der Anteil an MeCp im Polymer zu hoch wurde, wurde das Produkt außerdem spröde. Der Einsatz von Makroinitiatoren könnte ebenfalls die Eigenschaften des Produktes z. B. durch Mikrophasenseparation beeinflussen.

Der letzte Punkt der Potenzialabschätzung beschäftigt sich mit der Möglichkeit zur Variation von Comonomeren und Initiatoren. Diese war bei der Verwendung von MeCp und Allylchloriden schon von der Zielsetzung her nicht gegeben. Der Einsatz von Makroinitiatoren erschloss – vor allem im sogenannten DPE-System – eine Vielzahl neuer Synthesen und Kombinationen. Die gezielte Synthese von Graft-, Block-, und statistischen Copolymeren war möglich.

Abschließend soll ein möglicher Einsatzbereich der drei hier vorgestellten Lösungsansätze evaluiert werden:

1.) Der Einsatz des DPE-Systems zur Darstellung neuer Makroinitiatoren ist insbesondere aus akademischer Sicht sehr reizvoll. Die resultierenden Polymere sind etwas teurer und ein technischer Einsatz ist daher nur im Bereich der Spezialpolymere denkbar. Es besteht z. B. die Möglichkeit, schlagzähmodifizierte Polymere herzustellen. Außerdem könnten die benzylchloridischen Einheiten auch für andere Zwecke (ATRP, grafting-onto, polymeranaloge Umsetzungen, etc.) genutzt werden.

2.) Der Einsatz von MeCp verbesserte die Produkteigenschaften nicht, es war sogar ein zusätzlicher Verfahrensschritt nötig. Interessant ist jedoch, dass die Kombination von MeCp und MAO im Hexan-System

die Polymerisation von Isobuten ermöglichte. Es ist daher denkbar, ein vollständig halogenfreies System zur Polymerisation von Isobuten zu entwickeln. Effizienz und Leistungsstärke dieses Systems wurden aber nicht untersucht.

3.) Der Einsatz von Allylchloriden führte zu verzweigten Polyisobutenen, ohne dass zusätzliche Verfahrensschritte notwendig waren. Dieser Ansatz zur Darstellung hochmolekularer Polyisobutene ist aus industrieller Sicht vielleicht der interessanteste.

Kapitel 7

Experimenteller Teil

7.1. Allgemeiner Teil

7.1.1. Geräte und Hilfsmittel

¹ H-NMR	Fa. Bruker ARX 300 (300 MHz) 300 K CDCl ₃
¹³ C-NMR	Fa. Bruker ARX 300 (75,5 MHz) 300 K CDCl ₃
FT-IR	Fa. Bruker IFS 55
GPC	Pumpe: Waters 510 Säulen: Waters Ultrastyrigel 500, 1000, 10.000 und 100.000 Å UV-Detektor: Waters 486 (254 nm) RI-Detektor: Waters 410 Eluent: CHCl ₃ oder THF

Glove Box	MBraun Labmaster 130 Argonatmosphäre $O_2 < 5$ ppm $H_2O < 1$ ppm Kühleinheit: Heptan (Zur Entfernung von Sauerstoff über BTS-Katalysatorpellets (Fa. BASF) und zur Entfernung des Wassers über Molsieb geleitet.)
Zentrifuge	Hettich Zentrifugen Universal 32 R
Ozonisator	Fischer technology Ozon-Generator 502

7.1.2. Chemikalien und Lösemittel

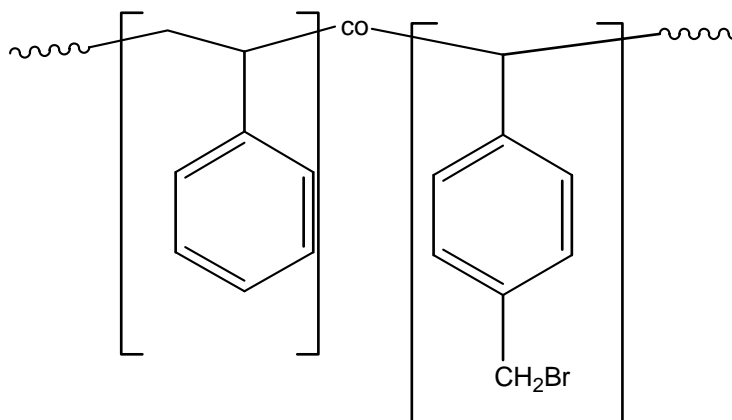
Sämtliche organischen Lösemittel wurden über eine 2 m lange Füllkörperkolonne rektifiziert (Rücklaufverhältnis 4:1). Hexan wurde über Kalium getrocknet, Dichlormethan über Calciumhydrid getrocknet und über Molsieb gelagert. Toluol wurde durch dreimalige „freeze, pump and thaw“ Zyklen von Sauerstoff befreit.

MAO wurde als 10 und als 30 Gew.-%ige Lösung in Toluol von Crompton, Isobuten in 99,95 %-iger Reinheit von Linde bezogen. Zur Entfernung von Wasserspuren und olefinischen Verunreinigungen wurde Isobuten durch eine Säule mit hochdisperssem Kalium auf Aktivkohle und durch eine Säule mit Molsieb geleitet und in der Glove Box kondensiert. Die restlichen Chemikalien wurden von Aldrich und Fluka bezogen. CMS, Isopren, D1144 wurden über ein Säule aus basischem Aluminiumoxid geleitet. Cp und MeCp wurden über CaH_2 getrocknet und anschließend gecrackt.

7.2. Darstellung der Makroinitiatoren

Poly(Styrol-co-4-Brommethylstyrol)

P(St-co-BMS)



1.) Synthese von Poly(Styrol-co-4-Methylstyrol)

2 mL (17 mmol) Styrol und 2 mL (15 mmol) 4-Methylstyrol werden in 80 mL Toluol gelöst und auf 50 °C erwärmt. Die Polymerisation wird durch Zugabe von 0,15 mL (0,24 mmol) n-BuLi (1,6 molare Lösung in Hexan) gestartet. Nach 1,5 Stunden wird die Reaktion durch Zugabe von 5 mL Methanol gestoppt. Das Polymer wird aus Methanol ausgefällt, in Toluol aufgenommen, erneut aus Methanol ausgefällt und bis zur Gewichtskonstanz im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 2,5 g (69 % d. Th.)

GPC: Molmasse: $\bar{M}_n = 12.600$ g/mol, $\bar{M}_w = 14.000$ g/mol, PDI = 1,11

$^1\text{H-NMR}$: 6,48 – 7,07 ppm (arom.), 2,26 ppm (CH_3), 1,83 ppm (CH), 1,39 ppm (CH_2)

2.) Synthese von Poly(Styrol-co-4-Brommethylstyrol)

2,33 g (10,5 mmol) Poly(Styrol-co-4-Methylstyrol), 1,9 g (10,7 mmol) N-Bromsuccinimid (NBS) und 0,26 g (1,6 mmol) AIBN werden in 80 ml

CCl_4 auf $90\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Nach 3 Stunden wird die Reaktion auf Raumtemperatur abgekühlt und aus Methanol ausgefällt. Danach wird das Rohprodukt 2 mal in Toluol aufgenommen, aus Methanol ausgefällt und im Feinvakuum getrocknet.

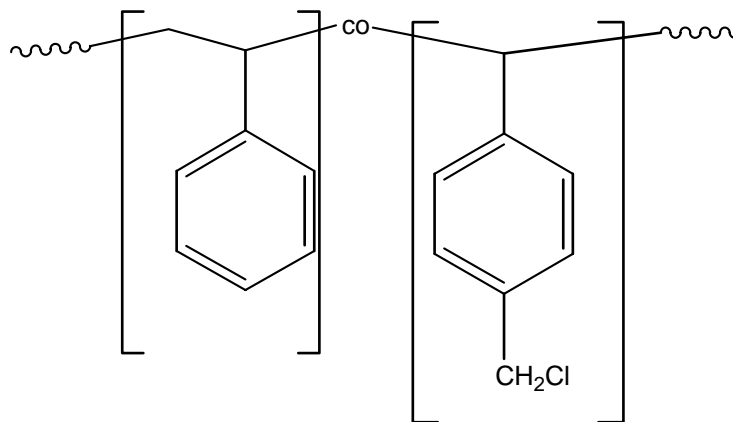
Ausbeute: 1,4 g (58 % d. Th.)

GPC: Molmasse: $\bar{M}_n = 12.600\text{ g/mol}$, $\bar{M}_w = 14.400\text{ g/mol}$, PDI = 1,15

$^1\text{H-NMR}$: 6,48 – 7,17 ppm (arom.), 4,41 (CH_2Cl), 2,27 ppm (CH_3), 1,76 ppm (CH), 1,40 ppm (CH_2)

Poly(Styrol-co-4-Chlormethylstyrol)

(P(St-co-CMS))



3 mL (26 mmol) Styrol, 1 mL (7 mmol) 4-Chlormethylstyrol und 10 mg (0,06 mmol) AIBN werden in 20 mL Toluol gelöst und auf $80\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Nach 5 Stunden Reaktionszeit wird das Polymerisat aus Methanol ausgefällt, in Toluol aufgenommen und erneut aus Methanol ausgefällt. Das Produkt wird zweimal aus Benzol gefriergetrocknet.

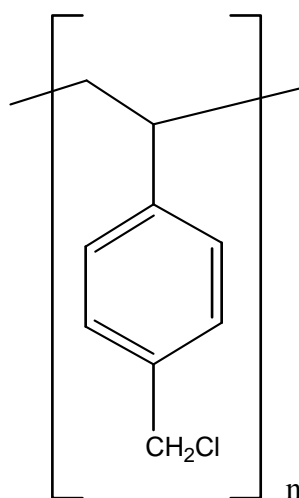
Ausbeute: 2,2 g (58 % d. Th.)

GPC: Molmasse: $\bar{M}_n = 5.200\text{ g/mol}$, $\bar{M}_w = 7.500\text{ g/mol}$, PDI = 1,4

$^1\text{H-NMR}$: 6,48 – 7,17 ppm (arom.), 4,45 (CH_2Cl), 1,76 ppm (CH), 1,40 ppm (CH_2)

Poly(4-Chlormethylstyrol)

PCMS



10 mL (70,96 mmol) 4-Chlormethylstyrol, 38,17 mg (0,21 mmol) 1,1-Diphenylethen und 34,5 mg (0,21 mmol) AIBN werden in 25,5 mL Toluol auf 80 °C erwärmt. Nach 14 Stunden Reaktionszeit wird das Produkt aus Methanol ausgefällt, in Dichlormethan aufgenommen und erneut aus Methanol ausgefällt. Anschließend wird das Polymer gefriergetrocknet.

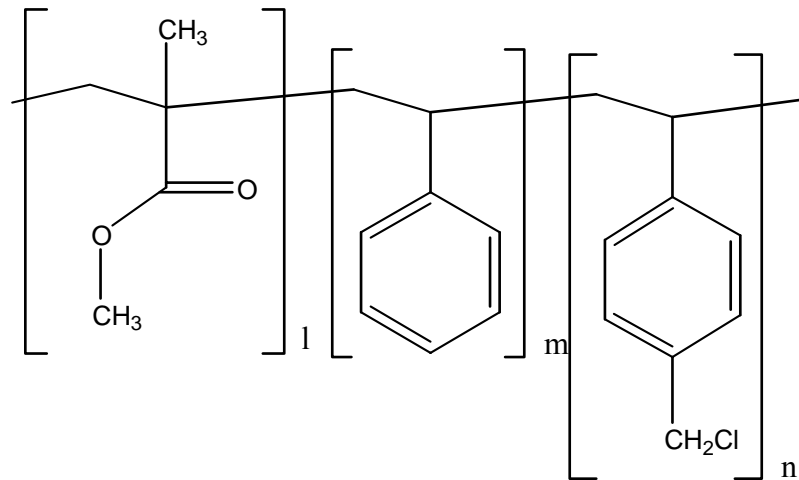
Ausbeute: 4,75 g (44 % d. Th.)

GPC: Molmasse: $\bar{M}_n = 22.800$ g/mol, $\bar{M}_w = 50.000$ g/mol, PDI = 2,19

$^1\text{H-NMR}$: 7,2 - 6,3 (arom.), 4,6 - 4,4 (CH_2Cl) 1,8 - 1,6 (CH), 1,4-1,2 (CH_2)

IR (KBr): (cm^{-1}) 3023 (Ar-H), 2921 ($-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$), 1611, 1511, 1443, 1421 (Ar), 1265 ($\text{CH}_2\text{-Cl}$) 824 (Ar), 745 (Ar), 674 (Ar)

Poly(Methylmethacrylat-block-Styrol-co-4-Chlormethylstyrol)
P(MMA-b-St-co-CMS)



1.) Synthese von PMMA

15 mL (131,28 mmol) Methylmethacrylat werden durch dreimalige „freeze, pump and thaw“ Zyklen entgast. 70 mg (0.3 mol-%) AIBN und 112,0 μ L (0.45 mol-%) 1,1-Diphenylethylen werden zu dem Monomer gegeben und die Mischung für 2 Stunden auf 80 °C erwärmt. Das Polymer wird aus 300 mL Hexan ausgefällt und zweimal in CHCl_3 aufgenommen und in 300 mL Hexan gefällt.

Ausbeute: 4,2 g (30 % d. Th.)

GPC: Molmasse: $\bar{M}_n = 18.600$ g/mol, $\bar{M}_w = 29.000$ g/mol, PDI = 1,5

$^1\text{H-NMR}$: 3,5 – 3,6 ppm (OCH_3), 1,5 – 2,1 (CH_2), 0,9 – 1,2 ppm (CH_3)

2.) Synthese von P(MMA-b-St-co-CMS)

270 mg (0,015 mmol) PMMA, 2 mL (17 mmol) Styrol und 2 mL (14 mmol) 4-Chloromethylstyrol werden in 80 mL Toluol gelöst. Die Polymerisation wird gestartet, indem die Mischung auf 85 °C erhitzt wird. Nach 3 Stunden wird die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Polymer wird aus 300 mL Cyclohexan ausgefällt,

zweimal in CHCl_3 aufgenommen und aus 300 mL Cyclohexan ausgefällt und anschließend gefriergetrocknet.

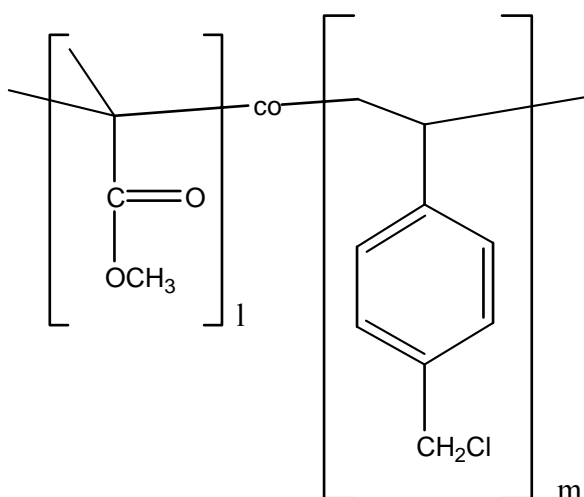
Ausbeute: 380 mg (9 % d. Th.)

GPC: Molmasse: $\bar{M}_n = 27.000$ g/mol, $\bar{M}_w = 42.000$ g/mol, PDI = 1,6

$^1\text{H-NMR}$: 6,3 – 7,2 ppm (arom.), 4,4 – 4,6 (CH_2Cl), 3,6 (CH_3), 0,7 – 2,1 (aliph.), 1,8 ppm (CH (St)), 1,4 (CH_2 (St)),

Poly(Methylmethacrylat-co-4-Chlormethylstyrol)

P(MMA-co-CMS)



3,0 mL (21,29 mmol) 4-Chlormethylstyrol, 2,5 mL (21,29 mmol) Methylmethacrylat, 21,8 mg (0,13 mmol) AIBN und 23,4 μL (0,3 mol-%) 1,1-Diphenylethen werden in 16 mL Toluol gelöst und auf 80 °C erwärmt. Nach 14,5 Stunden wird das Polymer aus Methanol ausgefällt, in Toluol aufgenommen und erneut aus Methanol ausgefällt. Anschließend wird das Polymer gefriergetrocknet.

Ausbeute: 2,2 g (40 % d. Th.)

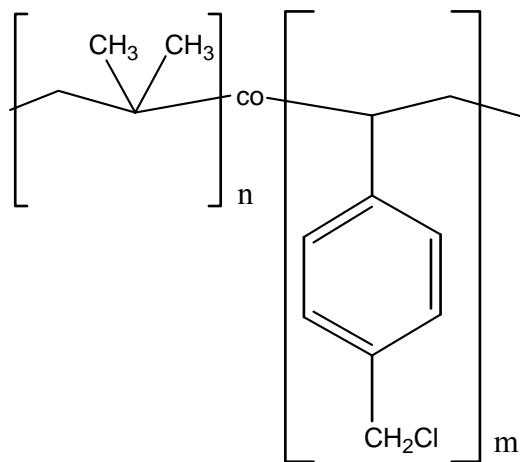
GPC: Molmasse: $\bar{M}_n = 24.000$ g/mol, $\bar{M}_w = 46.000$ g/mol, PDI = 1,9

$^1\text{H-NMR}$: 6,3 – 7,2 ppm (arom.), 4,4 – 4,6 (CH₂Cl), 0,7 – 3,5 (aliph.).

Triadensignale teilweise zugeordnet.

Poly(Isobuten-co-4-Chlormethylstyrol)

P(IB-co-CMS)



30 mL Isobuten und 8,5 mL 4-Chlormethylstyrol werden in 800 mL Dichlormethan gelöst und auf -80 °C abgekühlt. Die Reaktion wird durch Zugabe von 0,9 mL Titan-tetrachlorid gestartet. Nach 1 Stunde wird die Polymerisation durch Zugabe von 60 mL Methanol abgebrochen. Die Lösung wird filtriert und das Polymer aus Methanol ausgefällt, in Hexan aufgenommen und wieder aus Methanol ausgefällt. Anschließend wird das Polymer dreimal mit Benzol gefriergetrocknet.

Ausbeute: 10,7 g (60 % d. Th.)

GPC: Molmasse: $\bar{M}_n = 14.000$ g/mol, $\bar{M}_w = 57.000$ g/mol, PDI = 4,07

$^1\text{H-NMR}$: 6,3 – 7,2 ppm (arom.), 4,5 (CH₂Cl), 1,4 ppm (CH₂), 1,1 ppm (CH₃)

7.3. Pfropfungsexperimente

Ausgehend von den oben dargestellten Makroinitiatoren wurden Pfropfungsexperimente durchgeführt, bei denen verschiedene Systemgrößen (Lösemittel, Coinitiator, Comonomer, Temperatur, etc.) verändert wurden. Alle Experimente zur kationischen Graftcopolymerisation von Isobuten wurden in einer Glovebox durchgeführt. Alle verwendeten Geräte wurden vor dem Einschleusen in einem Vakuumtrockenschrank (2.000 Pa) bei 80 °C ausgeheizt. Ein Standardansatz für die Graftpolymerisation wird wie folgt durchgeführt:

In Testtubes werden die Experimente mit einem Ansatzvolumen von ca. 40 mL durchgeführt. Testtubes sind Reagenzgläser, die mit einem Deckel mit Teflondichtung verschließbar sind und ein Gesamtvolumen von ca. 60 mL fassen. Diese werden in der Glovebox mit Lösemittel, Initiator und Comonomer befüllt, mit einem Vortex-Rührer gemischt und auf Reaktionstemperatur gebracht¹. Anschließend wird das Monomer, sowie der Coinitiator zugegeben und die Mischung erneut durchmischt. Ein kontinuierliches Rühren der Reaktion ist unter den gegebenen Versuchsbedingungen nicht möglich. Daher wird der Ansatz erst alle 5 Minuten, danach alle 10 Minuten durchmischt.

Die Polymerisation wird durch Zugabe von 3 mL gekühltem Methanol abgebrochen, die Tubes werden ausgeschleust und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Das Polymer wird aus Methanol ausgefällt, zentrifugiert und unter Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Gelhaltige Polymere werden vor dem Ausfällen filtriert. Der unlösliche Anteil und der Umsatz werden gravimetrisch bestimmt und bezüglich des Coinitiators korrigiert. Die Proben für die GPC-Analytik werden

¹ Initiator und Comonomer werden einer Stammlösung entnommen. Bei den Makroinitiatoren auf Styrolbasis ist als Lösemittel Dichlormethan zu wählen, da sich der Makroinitiator in Hexan nicht löst.

direkt entnommen, die Proben für die ^1H -NMR-Analytik werden vorher nochmals in Hexan gelöst und aus Methanol ausgefällt.

Experimente, die miteinander verglichen wurden, sind parallel zueinander durchgeführt worden. Es wurden jeweils dasselbe Lösemittel und dieselben Stammlösungen verwendet.

Tabelle 7.1: Beispielexperimente zur kationischen Pfropfung von Isobuten auf Makroinitiatoren.

Nr.	Hexan mL	Dichlormethan mL	Initiator	IB mL	Dien (1 molar) mL	BCl_3 (1 molar) mL	DEAC (1 molar) mL
1	-	25	A4	4	-	5	-
2	-	21	A4	4	D2	5	-
3	-	21	A4	4	D1144	5	-
4	-	21	A4	4	MeCp	5	-
5	10	15	A4	4	-	-	5
6	10	11	A4	4	D2	-	5
7	10	11	A4	4	D1144	-	5
8	10	11	A4	4	MeCp	-	5
9	25	-	A4	4	-	-	5
10	21	-	A4	4	D2	-	5
11	21	-	A4	4	D1144	-	5
12	21	-	A4	4	MeCp	-	5
13	25	-	K1	4	-	-	5
14	21	-	K1	4	D2	-	5
15	21	-	K1	4	D1144	-	5
16	21	-	K1	4	MeCp	-	5

A4: P(BMS-co-St)

K1: P(IB-co-CMS)

7.4. Versuche mit Isobuten und Methylcyclopentadien

7.4.1. Copolymerisation

Die Versuche zur Copolymerisation von Isobuten und Methylcyclopentadien wurden im Hexan-System und im Living-System durchgeführt. Standardansätze für beide Systeme wurden wie folgt durchgeführt:

1.) Hexan-System

Lösungsmittel: Hexan

Initiator: 4-Methylbenzylchlorid (MBC)

Comonomer: Methylcyclopentadien (MeCp)

Monomer: Isobuten (IB)

Coinitiator: Diethylaluminiumchlorid (DEAC)

Das Gesamtvolumen der Ansätze beträgt 40 mL. Alle Ansätze werden in verschraubbaren Glastubes in einer Glove Box durchgeführt. Als Kühlmittel dient ein Heptanbad, das mit flüssigem Stickstoff auf - 80 °C gekühlt wird. Als Abbruchreagens wird wasserfreies Methanol verwendet, das über Molsieb gelagert wird. Die Zugabe der Substanzen entspricht der oben gezeigten Reihenfolge, die Reaktion wird mit Hilfe des Coinitiators DEAC gestartet.

Das Polymer wird nach Beendigung der Reaktion durch Zugabe des Abbruchreagens aus Methanol ausgefällt, zentrifugiert und getrocknet. Die Umsatzbestimmung erfolgt zu diesem Zeitpunkt gravimetrisch, die Werte entsprechend dem Coinitiator korrigiert. Anschließend wird das Polymer in Hexan gelöst und wieder aus Methanol ausgefällt.

Tabelle 7.2: Kinetische Untersuchungen zur Copolymerisation von Isobuten mit MeCp im Hexan-System.

Nr.	Hexan mL	MBC (1 molar) mL	DEAC (1 molar) mL	IB mL	MeCp (1 molar) mL	t min
1	27,5	1	7,5	4	-	60
2	23,5	1	7,5	4	4	1
3	23,5	1	7,5	4	4	2
4	23,5	1	7,5	4	4	5
5	23,5	1	7,5	4	4	10
6	23,5	1	7,5	4	4	15
7	23,5	1	7,5	4	4	20
8	23,5	1	7,5	4	4	30
9	23,5	1	7,5	4	4	60
10	23,5	1	7,5	4	4	120
11	23,5	1	7,5	4	4	180

2.) Living-System

Lösungsmittel: Hexan/Dichlormethan 60:40

Comonomer: MeCp

Elektronendonator: Dimethylacetamid (DMAc)

Protonenfalle: Di.-*tert.*-Butylpyridin (DtBP)

Initiator: Cumylhydroxid (CumOH)

Coinitiator: Titan-tetrachlorid (TiCl₄)

Das Gesamtvolumen der Ansätze beträgt 44 mL. Die Zugabereihenfolge entspricht der oben gezeigten Reihenfolge. Für CumOH, DMAc, DtBP und TiCl₄ werden Stammlösungen in Dichlormethan angesetzt. Für MeCp wird eine Stammlösung in Hexan angesetzt.

Das Polymer wird nach Zugabe des Abbruchreagens mit ca. 100 mL Hexan versetzt und mit einer 5 %-igen Salzsäurelösung

ausgeschüttelt. Danach wird das Polymer aus Methanol ausgefällt, in Hexan aufgenommen und wieder aus Methanol ausgefällt.

Tabelle 7.3: Kinetische Untersuchungen zur Copolymerisation von Isobuten mit MeCp im Living-System.

Nr.	Hexan mL	CH ₂ Cl ₂ mL	CumOH (1 molar) mL	DMAc (1 molar) mL	DtBP (2 g/L) mL	IB mL	TiCl ₄ (143 g/L) mL	MeCp (1 molar) mL	Zeit min
1	20	8	1	1	3	4	3	4	1
2	20	8	1	1	3	4	3	4	2
3	20	8	1	1	3	4	3	4	5
4	20	8	1	1	3	4	3	4	10
5	20	8	1	1	3	4	3	4	15
6	20	8	1	1	3	4	3	4	20
7	20	8	1	1	3	4	3	4	30
8	20	8	1	1	3	4	3	4	40
9	20	8	1	1	3	4	3	4	50
10	20	8	1	1	3	4	3	4	60
11	20	8	1	1	3	4	3	4	120
12	20	8	1	1	3	4	3	4	180

7.4.2. Ozonolyse

200 mg P(IB-co-MeCp) werden in 80 mL Hexan gelöst und auf -78 °C gekühlt. Ein leichter Ozonstrom wird durch die Lösung geleitet. Die Lösung färbt sich nach ca. 10 Minuten blau, danach wird weitere 30 Minuten Ozon durch die Lösung geleitet. Überschüssiges Ozon wird anschließend durch einen Sauerstoffstrom ausgetrieben (ca. 30 min.). Die Lösung wird auf Raumtemperatur erwärmt, anschließend werden 20 mg Triphenylphosphin zugegeben. Das Polymer wird aus Methanol ausgefällt, in Hexan aufgenommen und wieder aus Methanol ausgefällt.

7.4.3. Homopolymerisation von MeCp mittels heterogener Katalyse

7.4.3.1. Allgemeines

Die Darstellung der Katalysatoren $[\text{Mo}_2(\text{OAc})_2(\text{MeCN})_6](\text{BF}_4)_2$, $[\text{Mo}_2(\text{dppa})_2(\text{OAc})_2(\text{MeCN})_2](\text{BF}_4)_2$ und $[\text{Mo}_2(\text{MeCN})_{10}](\text{BF}_4)_2$ erfolgte im Arbeitskreis *Kühn* (Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München). Die Immobilisierung der Katalysatoren auf mesoporen Silicapartikel (MCM-41) erfolgte durch Porenvolumen-impregnierung aus einer Lösung des Komplexes in Acetonitril. Die Polymerisation von MeCp findet unter Inertgasatmosphäre statt. Die Experimente sind angelehnt an Vorschriften von *Schön* [141].

7.4.3.2. Polymerisation:

7,2 g (0,9 mol) MeCp in 20 mL Dichlormethan werden zu einer Suspension von 0,0242 g (2,94 μmol aktiver Katalysator) $[\text{Mo}_2(\text{MeCN})_{10}](\text{BF}_4)_2$ in 20 mL Dichlormethan gegeben. Die Suspension wird 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit 3 mL Methanol versetzt. Die Lösung wird aus Methanol ausgefällt und vakuumgetrocknet.

Tabelle 7.4: Polymerisation von MeCp unter Verwendung verschiedener Katalysatoren.

Katalysator	Einwaage		Umsatz %
	mg	μmol^{a}	
$[\text{Mo}_2(\text{MeCN})_{10}](\text{BF}_4)_2$	24,2	2,94	7,7
$[\text{Mo}_2(\text{MeCN})_{10}](\text{BF}_4)_2$	47,8	5,88	11,8
$[\text{Mo}_2(\text{dppa})_2(\text{OAc})_2(\text{MeCN})_2](\text{BF}_4)_2$	22,2	2,56	0,5
$[\text{Mo}_2(\text{OAc})_2(\text{MeCN})_6](\text{BF}_4)_2$	13,0	2,45	7,2

a: aktiver Katalysator

7.4.3.3. Kontrollexperiment zum Nachweis der heterogenen Katalyse

Zwei 100 mL Rundkolben werden jeweils mit einer Suspension von 0,013 g (2,45 μmol aktiver Katalysator) $[\text{Mo}_2(\text{OAc})_2(\text{MeCN})_6](\text{BF}_4)_2$ in 20 mL Dichlormethan befüllt. Zur ersten Suspension werden 6 g (0,9 mol) Cp in 20 mL Dichlormethan zugefügt; beide Ansätze werden 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der erste Ansatz wird mit 3 mL Methanol versetzt, der zweite Ansatz wird zum Entfernen des heterogenen Katalysators mikrofiltriert und anschließend mit 6 g (0,9 mol) Cp in 20 mL Dichlormethan versetzt. Nach einer Reaktionszeit von 72 Stunden werden 3 mL Methanol zu der Lösung gegeben und das Lösemittel abgezogen.

Ausbeute: Versuch 1: 71 mg (1,2 % d. Th.)

Versuch 2: keine Reaktion

7.5. Versuche mit Allylchloriden

Die Versuche zur Inimerpolymerisation mit Allylchloriden wurden in Testtubes innerhalb einer Glove Box durchgeführt. Das Standardverfahren entspricht dem Verfahren, das unter 7.3 beschrieben wurde. Die jeweiligen Bedingungen sind an den entsprechenden Stellen im fünften Kapitel angegeben.

Als Beispielreaktion werden in Tabelle 7.4 Ansätze über kinetische Untersuchungen aufgeführt. Die Copolymerisation von Isobuten mit MeCp und dem Initiatorsystem CMP/MAO wurde parallel durchgeführt, damit die einzelnen Experimente ausreichend genau miteinander verglichen werden können.

Tabelle 7.5: Kinetische Untersuchungen zur Polymerisation von Isobuten initiiert mit CMP. Vergleich mit der Initiierung durch andere Allylchloride.

Nr.	Hexan mL	CMP (1 molar) mL	IB mL	MAO 10% mL	MeCp (1 molar) mL	t min
1	29,00	1	4	2,00	4	5
2	29,00	1	4	2,00	4	30
3	29,00	1	4	2,00	4	60
4	29,00	1	4	2,00	4	90
5	29,00	1	4	2,00	4	120
6	29,00	1	4	2,00	4	150
7	29,00	1	4	2,00	4	180
8	29,00	1	4	2,00	4	240
9	29,00	1	4	2,00	4	300
10	29,00	2	4	4,00	4	180
11	29,00	4	4	8,00	4	180
12	29,00	0,5	4	1,00	4	180
13	29,00	1 (AIC)	4	2,00	4	180
14	29,00	1 (CC)	4	2,00	4	180
15	29,00	1 (CCMP)	4	2,00	4	180

Literatur

- [1] DIN 53 501
- [2] Fuller, S., Frosch, C. J., Pape, H. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1940**, 62, 1950.
- [3] Butlerov, A., Goryaniov, V., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1873**, 6, 561.
- [4] Lebedew, S. W., Filonenko, E. P., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1925**, 58, 163.
- [5] Lebedew, S. W., Kobliansky, G. G., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1930**, 63, 103.
- [6] US 2356127 (JASCO), Thomas, R. M., Sparks, W. J., **1937**, Chem. Abstr. 39:1133, 1944.
- [7] US 2131196 (Standard Oil Development Co.), Schneider, H. G., **1938**, Chem. Abstr. 32:64758, 1938.
- [8] Thomas, R. M., Sparks, W. J., Frohlich, P. K., Otto, M., Mueller-Cunradi, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1940**, 62, 276.
- [9] Flory, P. J., „*Principles of Polymer Chemistry*“, Cornell Univ. Press, Ithaca, New York, **1953**.
- [10] Obenaus, F., Droste W., Neumeister, J., „Butenes“ in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, (Gerhartz W., Hrsg.), VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, **1992**, A4, 487.
- [11] Kennedy, J. P., „Polyisobuten and Butyl Ruber“ in *High Polymers*, Interscience Publishers, John Wiley & Sons, **1968**, Vol. 23, 291.
- [12] Kresge, E. N., Schatz, R. H., Wang, H. C., „Isobutylene Polymers“, in: *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Bd. 8, 2. Aufl., (Mark, H. F., Bikales, N. M., Overberger, C. G., Menges, G., Kroschwitz, J. I., Hrsg.), John Wiley & Sons, Inc., New York, **1987**, 423.
- [13] Wood, L. A., *Rubber Chem. Technol.*, **1976**, 49, 199.
- [14] Ohl, F., *Kunststoffe-Plastics*, **1958**, 5, 19.
- [15] Güterbock, H., „Polymerisation des Isobutylens“, in *Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie*, Bd. 14/1, 4. Aufl., (Müller, E., Hrsg.), Thieme Verlag, Stuttgart, **1961**, 622.

- [16] Wilski, H., „Heat Capacities of High Polymers, Part A: Experimental Curves“ in : *Polymer Handbook*, 3. Aufl., (Bandrup, J., Immergut, E. H., Hrsg.), John Wiley & Sons, New York, **1989**, VI/373.
- [17] Ackermann, J., Damrath, U., *Chemie in unserer Zeit*, **1989**, 23, 89.
- [18] Morrison, J., de Witt, K., *Phys. Rev.*, **1952**, 85, 708.
- [19] Echte, A.; *Handbuch der technischen Polymerchemie*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, **1993**, 614.
- [20] Immel, W., „Polyisobuten“, in: *Ullmann´s Enzyklopädie der Technischen Chemie*, Bd. 19, 4. Aufl., (Bartholomé, E., Biekert, E., Hellmann, H., Ley, H., Weigert, W. M., Weise, E., Hrsg.), VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, **1980**, 216.
- [21] Obrecht, W., „Rubber, 3. Synthetic“, in *Ullmann´s Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Bd. A23, 5. Aufl., (Evers, B., Hawkins, S., Russey, W., Schulz, G., Hrsg.), VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, **1993**, 335.
- [22] Dias, A. J., „Isobutylene Copolymers (Commercial)“ in: *Polymeric Materials Encyclopedia*, (Salamone, J. C., Hrsg.) CRC Press, Inc., Boca Raton, **1996**, 3484.
- [23] Fusco, J. V., Hous, P., *Rubber Technology*, 3rd edition, (Van Nostrand, R., Hrsg.), Chapman & Hall, New York, **1987**, Kap. 10.
- [24] Kennedy, J. P., Thomas, R. M., „*Polymerization and Polycondensation Processes, Advances in Chemistry Series 34*“ American Chemical Society, Washington DC, **1962**.
- [25] Elias, H. G., *Makromoleküle*, Bd. 2, 5. Aufl., Hüthig & Wepf, Basel, **1990**, 137.
- [26] Kennedy, J. P., „Polyisobuten and Butyl Ruber“ in: *High Polymers*, Interscience Publishers, John Wiley & Sons, **1968**, Vol. 23, 316.
- [27] Dinges, K., „Kautschuk und Gummi“, in: *Polymere Werkstoffe*, Bd. 3, (Batzner, H., Hrsg.), Thieme Verlag, Stuttgart **1984**, 364.
- [28] Duvdevani, I., Gursky, L., Gardner, I. J., *Symposium of the Rubber Division*, American Chemical Society, Mexico City, **1989**.
- [29] Kaszas, G. and Puskas, J. E., Baade, W., *The Polymeric Materials Encyclopedia*© CRC, **1996**.

- [30] Dias, A. J., „Isobutylene Copolymers (Commercial)“ in: *Polymeric Materials Encyclopedia*, (Salamone J. C., Hrsg.) CRC Press, Inc., Boca Raton, **1996**, 3487.
- [31] Canadian Patent 1019095 (Erf.: Scherbakova, N. V.), **1977**, Chem Abstr. 88:63113, 1977.
- [32] Duffy, J., Wilson, G. J., „Syntheses of Butyl Rubber by Cationic Polymerization“, in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Bd. A23, 5. Aufl., (Evers, B., Hawkins, S., Russey, W., Schulz, G., Hrsg.), VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, **1993**, 288.
- [33] Morrissey, R. T., *Rubber World*, **1958**, 138, 725.
- [34] Baldwin, F. P., *Rubber Chem. and Technol.*, **1979**, 52, G73.
- [35] Baldwin, F. P., Buckley, D. J., Kuntz, I., Robinson, S. B., *Rubber and Plastic Age*, **1961**, 42, 500.
- [36] Sergeev, G. B., Seguchev, Y. A., Smirnov, V. V., *Usp. Khim.* 24, **1973**, 42, 1545.
- [37] Vukov, R., *Rubber Chemistry and Technology*, **1984**, 57, 275.
- [38] van Tangerloo, A., Vukov, R., *Proceedings of the International Rubber Conference, Venedig*, **1979**, 70.
- [39] Krentsel, L. B., Travin, S. O., Litmanovich, A. D., Yutujan, K. K., *Eur. Polym. J.*, **1985**, 21(4), 405.
- [40] Obrecht, W., „Hauptvalenznetzwerke und Vulkanisation“, Vorlesung TU München, **2000**.
- [41] EP 344021 (Exxon Chemical Patents, Inc., Ltd.), Powers, W. K., Wang, H. C., **1989**, Chem. Abstr., 112, 159181, 1990.
- [42] Kresge, E. N., Wang, H. C., „Butyl Rubber“, in : *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Bd. 8, 4. Aufl., (Kroschwitz, J. I., Howe-Grant, M., Hrsg.), VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim **1993**, 83.
- [43] Exxon Research and Engineering Co., *Informationsbroschüre zu Bromo XP-50*.
- [44] Vergleiche auch Sicherheitsdatenblätter zu Methylchlorid [74-87-3].
- [45] Digitaler Umweltatlas Hamburg, Umweltbehörde Hamburg, **2002**.
- [46] Plesch, P. H., *Chem. Ind.*, **1958**, 954.

- [47] Oziomek, J., Kennedy, J. P., *J. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp.*, **1977**, 30, 91.
- [48] Kennedy, J. P., Charles, J. J., *J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp.*, **1977**, 30, 119.
- [49] Sigwalt, P., Polton, A., Miskovic, M., *J. Polym. Sci.: Polym. Symp.*, **1976**, 56, 13.
- [50] Kennedy, J. P., Plamthottam, S. S., Ivan, B., *J. Macromol. Sci., Chem.*, **1982**, A17, 637.
- [51] Lubnin, A. V., Kennedy, J. P., *Pure Appl. Chem.*, **1994**, A31, 1943.
- [52] Kaszas, G., Puskas, J. E., Kennedy, J. P., *Polym. Bull.*, **1987**, 18, 123.
- [53] Kennedy, J. P., Ross, L. R., Lackey, J. E., Nuyken, O., *Polym. Bull.* **1981**, 4, 67.
- [54] Mishra, M. K., *Macromol. Symp.*, **1996**, 107, 243.
- [55] Percec, V., Guhaniyogi, S. C., Kennedy, J. P., Ivan, B., *Polym. Bull.*, **1982**, 8, 25.
- [56] Gadkari, A., Kennedy, J. P., *J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp.*, **1989**, 44(Int. Semin. Elastomers), 19.
- [57] Mishra, M. K., *Macromolecules*, **1996**, 29, 5228.
- [58] Jiang, Y., Frechet, J. M. J., *Polym. Prepr.*, **1989**, 30, 127.
- [59] Riederer, A., Dissertation, Universität Bayreuth, **1993**.
- [60] Donderer, M., Dissertation, TU München, **1996**.
- [61] Donderer, M., Schäfer, M., Langstein, G., Nuyken, O., *Polym. Bull.*, **2002**, 47, 509.
- [62] Puskas, J. E., Wilds, C. J., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **1998**, 36(1), 85.
- [63] Grasmüller M., Diplomarbeit, TU München, **1995**.
- [64] Grasmüller M., Doktorarbeit, TU München, **1998**.
- [65] Grasmüller, M., Schäfer, M., Langstein, G., Nuyken, O., *J. Macromol. Sci., Pure and Applied Chemistry*, **2002**, A39(1&2), 53.
- [66] Donderer, M., Grasmüller, M., Schäfer, M., Nuyken, O., „*Graftcopolymers with Polyisobutene Side arms*“, Polyisobuten Symposium, BASF AG, 26. – 29.05. **2001**.

- [67] Stoeckel, N., Schäfer, M., laufendes Projekt, **2002**.
- [68] Kondo, S., Toshiyuki, O., Kiyoshi, O., *J. Macromol. Sci., Chem.*, **1979**, A13, 767.
- [69] Arshady, R., Reddy, B. S. R., George, M. H., *Polymer*, **1984**, 25, 1161.
- [70] Kockelberg, G., Smets, G., *J. Polym. Sci.*, **1958**, 33, 227.
- [71] Hawker, C. J., Mecerreyes, D., Elce, E., Dao, J., Hedrick, J. L., Barakat, I., Dubois, P., Jerome, R., Volksen, I., *Macromol. Chem. Phys.*, **1997**, 198, 155.
- [72] Tsoukatos, T., Pispas, S., Hadjichristidis, N., *Macromolecules*, **2000**, 33, 9504.
- [73] Rueda-Sanchez, J., Ceroni Galloso, M., *Macromol. Rapid Commun.*, **2001**, 22, 859.
- [74] Zhang, Y. M., Luo, N., Ying, S. K., *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*, **1999**, 20, 492, Chem. Abstr. 131:45209.
- [75] Noel, C., Gangadhara, C., Chane, L. K., Maryanne, R., Daniele, K., *Macromol. Chem. Phys.*, **1997**, 198, 1665.
- [76] Grasmueller, M., Rueda-Sanchez, J., Voit, B., Nuyken, O., *Macromol. Symp.*, **1998**, 127(Rolduc Polymer Meeting 10: "Petro" Polymers vs. "Green" Polymers, 1997), 109.
- [77] Nuyken, O., Rueda-Sanchez, J., Voit, B., *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.*, **1997**, A34, 1261.
- [78] Pary, B., Tardi, M., Polton, A., Sigwalt, P., *Eur. Polym. J.*, **1985**, 21, 393.
- [79] Georges, M. K., Veregin, R. P., Kazmaier, P. M., Hamer, G. K., *Macromolecules*, **1993**, 26, 2987.
- [80] Matyjaszewski, K., *Chem. Eur. J.*, **1999**, 5, 3095.
- [81] Chiefari, J., Chong, Y. K. B., Ercole, F., Krstina, J., Jeffery, J., Le, T. P. T., Mayadunne, R. T. A., Meijs, G. F., Moad, C. L., Moad, G., Rizzardo, E., Thang, S. H., *Macromolecules*, **1998**, 31, 5559.
- [82] P. Wieland, Doktorarbeit, TU München, laufendes Projekt.
- [83] US 3037881 (E. I. Du Pont de Nemours & Co), McDowell, M. J., **1962**, Chem. Abstr. 57:49804, 1962.
- [84] GB 955258 (Standart Oil Co.), **1964**, Chem. Abstr. 61:47060.

- [85] US 3281267 (Lowe Paper Co.), Rice, J. C., **1966**, Chem. Abstr. 66:20162, 1966.
- [86] Freeman, C. R., FR 1443007 (Minnesota Mining and Manufg. Co.), **1966**, Chem. Abstr., 66:66495, 1966.
- [87] DE 2516618 (Sumitomo Chemical Co., Ltd., Japan), Hirooka, M., Fujii, Y., Hata, K., **1975**, Chem. Abstr. 84:75744, 1975.
- [88] JP 03220217 (Mitsubishi Rayon Co., Ltd., Japan), Konishi, T., Shinho, S., **1991**, Chem. Abstr. 116:8020, 1991.
- [89] Cunliffe, D., Lockley, J. E. Ebdon, J. R., Rimmer, S., Tabner B. J., *Macromolecules*, **2001**, 34, 3882.
- [90] Hong, S. C., Pakula, T., Matyjaszewski, K., *Abstr. Paper. – Am. Chem. Soc.*, **2001**, 221st, PMSE-420.
- [91] Hong, S. C., Teodorescu, M., Peter, J., Coca, S., Paik, H. J., Matyjaszewski, K., *Abstr. Paper. – Am. Chem. Soc.*, **2001**, 221st, PMSE-145.
- [92] Beers, K., Gaynor, S. G., Teodorescu, M., Peter, J., Coca, S., Paik, H. J., Matyjaszewski, K., *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **1999**, 40, 95.
- [93] Fonagy, T., Ivan, B., Szesztay, A., *Magy. Kem. Foly.*, **2000**, 106, 165.
- [94] Truelsen, J. H., Kops, J., Batsberg, W., *Macromol. Rapid Commun.*, **2000**, 21, 98.
- [95] Kops, J., Chen, X., Janakova, K., Truelsen, J. H., Batsberg, W., *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **1999**, 40, 374.
- [96] Fonagy, T., Ivan, B., Szesztay, A., *Annu. Tech. Conf. – Soc. Plast. Eng.*, **1999**, 57th, 1730.
- [97] Fonagy, T., Ivan, B., Szesztay, A., *Macromol. Rapid Commun.*, **1998**, 19, 479.
- [98] Gyor, M., Kitayama, T., Fujimoto, N., Nishiura, T., Hatada, K., *Polym. Bull.*, **1994**, 32, 155.
- [99] Feldthusen, J., Ivan, B., Müller, A. H. E., *ACS Symp. Ser.*, **1998**, 704, 121.
- [100] Feldthusen, J., Ivan, B., Müller, A. H. E., *Macromolecules*, **1998**, 31, 578.

- [101] Feldthusen, J., Ivan, B., Müller, A. H. E., *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **1997**, 76, 1.
- [102] Coca, S., Matyjaszewski, K., *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **1997**, 38, 693.
- [103] Mishra, M. K., *Macromolecules*, **1996**, 29, 5228.
- [104] Laschewsky, A., Arotcaréna, M., Baussard, F., Heise, B., Ishaya, S., Kotzev, A., „Complex and switchable polymers via controlled free radical polymerisation using radical addition fragmentation chain transfer“, Posterbeitrag, Makromolekulares Kolloquium Freiburg, 21.-23. Februar **2002**.
- [105] Pham, Q. T., Pétiand, R., Waton, H., Llauro-Darricades, M.-F., „*Proton and Carbon NMR Spectra of Polymers*“, **1991**, Vol. 2-3, 348.
- [106] Yuhong, M., Guanying, W., Wantai, Y., *Polym. Bull.*, **2002**, 47, 407.
- [107] Ismeier, J., Dissertation, TU München, **1999**.
- [108] Schäfer, M., Schön, D., Nuyken, O., Zhang, G., Kühn, F. E., Posterbeitrag, Makromolekulares Kolloquium Freiburg, **2001**.
- [109] Scherb, H., „*Cyclopenten und –pentadien*“ in Ullmann´s Enzyklopädie der Technischen Chemie, Bd. 9, 4. Aufl., (E. Bartholomé, E. Biekert, H. Hellmann, H. Ley, W.M. Weigert, W. Weise, Hrsg.), VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim **1980**, 699.
- [110] Keenan, M. J.; „*Cyclopentadiene and Dicyclopentadiene*“, in Encyclopedia of Chemical Technology, Bd. 7, 4. Aufl., (R.E. Kirk, D.F. Othmer, Hrsg.), VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim **1993**, 859.
- [111] Kronstein, K., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1902**, 35, 1094.
- [112] Staudinger, H., Rheiner, A., *Helv. Chim. Acta*, **1924**, 7, 26.
- [113] Staudinger, H., Bruson, H. A., *Liebigs Ann. Chem.* **1926**, 477, 97.
- [114] . Carmody, W. H, Sheenan, W., Kelly, H., *Ind. Eng. Chem.* **1938**, 30, 245.
- [115] Griesbaum, K., Hönicke, D., Olson, M., „*Cyclopentadiene and Cyclopentene*“, in Ullmann´s Encyclopedia of Industrial Chemistry, Bd. A8, 5. Aufl., (B. Elvers, S. Hawkins, W. Russey, G. Schulz, Hrsg.), VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim **1993**, 227.
- [116] Staudinger, H., Bruson, H. A., *Ind. Eng. Chem.*, **1926**, 18, 381.

- [117] Wassermann, A., Davies, A. G., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **1966**, 4, 1887.
- [118] Staudinger H., Bruson, H. A., *Liebigs Ann. Chem.*, **1926**, 477, 110.
- [119] Wassermann, A., French, P. V., *J. Chem. Soc.*, **1963**, 1044.
- [120] Vairon, J.-P., Sigwalt, P., *Bull. Soc. Chim. France*, **1964**, 31, 482.
- [121] Vairon, J.-P., Sigwalt, P., *Bull. Soc. Chim. France*, **1971**, 38, 559.
- [122] Vairon, J.-P., Sigwalt, P., *Bull. Soc. Chim. France*, **1971**, 38, 569.
- [123] Aso, C., Kunitake, T., Ishimoto, Y., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1967**, 40, 2894.
- [124] Aso, C., Kunitake, T., Ishimoto, Y., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **1968**, 6, 1175.
- [125] Imanishi, Y., Kohjiya, S., Okamura, S., *J. Macromol. Sci., Chem. A2*, **1968**, 471.
- [126] Imanishi, Y., Kohjiya, S., Higashimura, T., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **1971**, 9, 747.
- [127] Ger. 19729817 (BASF AG), Risse, W., Mehler, C., Conner, E., **1999**, Chem. Abstr. 130, 110748, 1999.
- [128] Aso, C., Ito, K., Kunitake, T., *Makromol. Chem.* **1966**, 97, 40.
- [129] Ger. (East) 126837, Heublein, G., Freitag, W., **1976**, Chem. Abstr. 88, 74896, 1978.
- [130] Heublein, G., Freitag, W., *J. Prakt. Chem.*, **1977**, 319, 968.
- [131] M. McCann, „Catalytic Application of Dimolybdenum and Ditungsten Complexes Containing Multiple Metal-Metal Bonds”, in *Catalysis by Di- and Polynuclear Metal Cluster Complexes*, (R. D. Adams, A. Cotton, Hrsg.), John Wiley & Sons, New York, **1998**, 145.
- [132] McCann, M., Guinan, P., *Polyhedron*, **1991**, 10, 2283.
- [133] McCann, M., Mac Giolla Coda, E., Maddock, K., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1994**, 1489.
- [134] McCann, M., Mac Giolla Coda, E., Maddock, K., *J. Mol. Catal.*, **1996**, 109, 99.
- [135] Henriques, R. T., Herdtweck, E., Kühn, F. E., Loper, A. D., Mink, J., Romao, C. C., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 1293.

- [136] Cotton, F. A., Daniels, L., Haefner, S. C., Kühn, F. E., *Inorg. Chim. Acta*, **1999**, 287, 159.
- [137] Cotton, F. A., Kühn, F. E., *Inorg. Chim. Acta*, **1996**, 252, 257.
- [138] Cotton, F. A., Kühn, F. E., Yokochi, A., *Inorg. Chim. Acta.*, **1996**, 252, 251.
- [139] Cotton, F. A., Kühn, F. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 5826.
- [140] Schön, D., Diplomarbeit, TU München, **1999**.
- [141] Schön, D., Dissertation, TU München, **2001**.
- [142] Kühn, F. E., Ismeier, J. R., Schön, D., Xue, W.-M., Zhang, G., Nuyken, O., *Macromol. Rapid. Comm.*, **1999**, 20, 555.
- [143] Kühn, F. E., Schön, D., Zhang, G., Nuyken, O., *J. Macromol. Sci., Chem.*, **2000**, A37, 971.
- [144] Pillinger, M., Goncalves, I. S., Ferreira, P., Rocha, J., Schäfer, M., Schön, D., Nuyken, O., Kühn, F. E., *Macromol. Rapid Comm.*, **2001**, 22, 1302.
- [145] Pillinger, M., Goncalves, I. S., Lopes, A. D., Ferreira, P., Rocha, J., Zhang, G., Schäfer, M., Nuyken, O., Kühn, F. E., *Chem. Phys. Phys. Chem.*, **2002**, 4, 696.
- [146] Vierle M., Doktorarbeit, TU München, laufendes Projekt.
- [147] Cheradame, H., Duchemin, F., Bennevault-Celton, V., Maceda, A., *Macromol. Chem. Phys.*, **1998**, 199, 2533.
- [148] Ismeier, J., persönliche Mitteilungen
- [149] Burton, T., Manners, I., persönliche Mitteilungen.
- [150] Kennedy, J. P., „*Cationic Polymerizations of Olefins: A Critical Inventory*“, A Wiley-Interscience publication, New York, London, Sydney, Toronto, **1975**, 117.
- [151] Dittmer, T., Dissertation, Technische Universität München, **1988**.
- [152] Olah, G. A., *Angew. Chem.*, **1995**, 107, 1519
- [153] Elias, H. G. „*An Introduction to Polymer Science*“ 1st edition, VCH Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokio, **1997**.
- [154] Plesch, P. H., „*The Chemistry of Cationic Polymerization*“, Ed. P. H. Plesch, Pergamon Press, Oxford, **1963**, 153.
- [155] Kennedy, J. P., Thomas, R. M., *J. Polym. Sci.*, **1961**, 55, 311.

- [156] Fodor, Z., Bae, Y. C., Faust, R., *Macromolecules*, **1998**, 31, 4439.
- [157] Storey, R. F., Choate Jr., K. R., *Macromolecules*, **1997**, 30, 4799.
- [158] Jacob, S., Pi, Z., Kennedy, J. P., *Polym. Bull.*, **1998**, 41, 503.
- [159] Deák, G., Pernecker, T., Kennedy, J. P., *Polym. Bull.*, **1994**, 33, 259.
- [160] Echte, A., „*Handbuch der technischen Polymerchemie*“, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, **1993**, 616.
- [161] Kennedy, J. P. „*Cationic Polymerizations of Olefins: A Critical Inventory*“, A Wiley-Interscience publication, New York, London, Sydney, Toronto, **1975**.
- [162] Faust, R., Kennedy, J. P., *Polym. Bull.*, **1986**, 15, 317.
- [163] Nagy, A., Faust, R., Kennedy, J. P., *Polym. Bull.*, **1986**, 15, 411.
- [164] Wang, B., Mishra, M. K., Kennedy, J. P., *Polym. Bull.*, **1987**, 17, 213.
- [165] Puskas, J. E., Antony, P., Kwon, Y., Paulo, C., Kovar, M., Norton, P. R., Kaszas, G., Altstadt, V., *Macromol. Mat. Eng.*, **2001**, 286, 565.
- [166] Ingrisch, S., Nuyken, O., Mishra, M. K., “Star-shaped polymers via living cationic polymerization.” *Plast. Eng. (N. Y.)* **1999**, 53(Star and Hyperbranched Polymers), 77.
- [167] Kennedy, J. P., *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **1990**, 32(Invited Lect. Int. Symp. Cationic Polym. Relat. Ionic Processes, 9th, 1989), 119.
- [168] Tomalia, D. A., Naylor, A. M., Goddard III, W. A., *Angew. Chem.*, **1990**, 102, 119.
- [169] Frechet, J. M. J., Hawker, C. J., Gitsov, I., Leon, J. W., *Pure Appl. Chem.*, **1996**, A33, 1399.
- [170] Voit, B. I., Turner, S. R., *Angew. Makromol. Chem.*, **1994**, 223, 13.
- [171] Flory, P. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, 74, 2718.
- [172] SciFinder, Scholar 2000, American Chemical Society.
- [173] WO 9840415 (Carnegie Mellon University), Matyjaszewski, K., Gaynor, S. G., Coca, S., **1998**, Chem. Abstr. 129:261036, 1998.
- [174] WO 9718247 (Carnegie Mellon University), Matyjaszewski, K., Gaynor, S. G., Coca, S., Gresza, D., Patten, T. E., Wang, J., Xia, J., **1996**, Chem. Abstr. 127:51141, 1997.
- [175] US 4327201 (University of Akron), Kennedy, J. P., Frisch, K. C., **1982**, Chem. Abstr.: 97, 7637z.

- [176] Walter, M., Dissertation, Technische Universität München, **1984**.
- [177] Nuyken, O., Gruber, F., Pask, S. D., Riederer, A., Walter, M., *Makromol. Chem.*, **1993**, 194, 3415.
- [178] Christophe, P., Puskas, J. E., *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 221st Poly-305.
- [179] Paulo, C., Puskas, J. E., *Macromolecules*, **2001**, 34, 734.
- [180] Christophe, P., Paulo, C., Puskas, J. E., *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **2001**, 42, 337.
- [181] Kennedy, J. P. „*Cationic Polymerization of Olefins: A Critical Inventory*“ Wiley-Interscience, New York, London, Sydney, Toronto, **1975**, 116.
- [182] US 3560458 (Esso Research and Engineering Co.), Kennedy, J. P., Baldwin, F. P., **1968**, Chem. Abstr. 74:65286, 1971.
- [183] Kennedy, J. P., Huang, S. Y., Feinberg, S. C., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **1977**, 15, 2869.
- [184] JP 06087914 (Kanegafuchi Chemical Ind, Japan), Ando, H., Fujisawa, H., Noda, K., Yonezawa, K., **1992**, Chem. Abstr. 121:206336, 1994.
- [185] JP 06087915 (Kanegafuchi Chemical Ind, Japan), Ando, H., Fujisawa, H., Noda, K., Yonezawa, K., **1992**, Chem. Abstr. 121:158418, 1994.
- [186] Kennedy, J. P. „*Cationic Copolymerisations*“ in: „High Polymers“, Bd. 18, (G. E. Ham, Hrsg.), Interscience Publishers, New York **1964**, 283.
- [187] Zilberman, E. N., Kulikova, A. E., Pinchuk, N. M., Slonim, I. Y., Mochalova, O. A., *Tr. Khim. Khim. Tekhnol.*, **1971**, 1, 159, Chem. Abstr. 77:165139.
- [188] Davidson, E. B., *Int. Symp. Macromol. Chem., Prepr.*, **1969**, 1, 355.
- [189] Murahashi, S., Nozakura, S., Hatada, K., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **1961**, 34, 631.
- [190] : Marek, M., Roman, M., Doscocilova, D., Pokorny, S., *Makromol. Chem.*, **1986**, 187, 2337.
- [191] Suzuki, Y., Minoura, Y., Nishikawa, S., Kishimoto, H., *Kogyo Kagaku Zasshi*, **1967**, 70, 746, Chem. Abstr. .
- [192] Ropp, W. S., Gould, C. W., Engelmann, H. M., Hulse, G. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, 73, 3024.

- [193] Elias, H. G., „*An Introduction to Polymer Science*“ 1. ed. Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, VCH, **1997**, 203.
- [194] Tieke, B., „*Makromolekulare Chemie*“ Weinheim, VCH, **1997**, 220.
- [195] Matyjaszewski, K. „*Cationic Polymerizations: Mechanisms, Synthesis, and Applications*“, Marcel Dekker, Inc., New York, **1996**, 173.
- [196] Kojima, K., Sawamoto, M., Higashimura, T., *Macromolecules*, **1989**, 22, 1552.
- [197] Cho, C. G., McGrath, J., *J. Macromol. Sci., Chem.*, **1987**, A29, 639.
- [198] Szwarc, M., Beylen, M. V., „*Ionic Polymerization and Living Polymers, Chapman Hill*“, New York, **1993**.
- [199] Matyjaszewski, K., *New Polym. Mater.*, **1990**, 2, 115.
- [200] Langstein, G., persönliche Mitteilungen.

Abkürzungsverzeichnis

Chemische Verbindungen

1,3-CHD	Cyclohexa-1,3-dien
1,5-HD	Hexa-1,5-dien
5V2N	5-Vinyl-2-norbornen
AIC	Allylchlorid
AlCl ₃	Aluminiumtrichlorid
BCl ₃	Bortrichlorid
BF ₃	Bortrifluorid
BIIR	Bromobutylkautschuk
BMS	Brommethylstyrol
CC	1-Chlor-2-buten (Crotylchlorid)
CCMP	3-Chlor-2-chlormethyl-1-propen
CIIR	Chlorobutylkautschuk
CMP	3-Chlor-2-methyl-1-propen (Methallylchlorid)
CMS	4-Chlormethylstyrol
CN	Nitril
Cp	Cyclopentadien
CumOH	2-Phenyl-2-propanol
D1144	2,5-Dimethylhexa-2,4-dien
D2	Isopren
D24	2-Mehtylpenta-1,3-dien
DEAC	Diethylaluminiumchlorid
DMAc	Dimethylacetamid
DPE	1,1'-Diphenylethen
DtBP	Di- <i>tert.</i> -Butylpyridin
IB	Isobuten
IBol	Isobutenol
IIR	Butylkautschuk
MAO	Methylaluminoxan

MBC	4-Methylbenzylchlorid
MeCp	Methylcyclopentadien
MMA	Methylmethacrylat
NBS	N-Bromsuccinimid
NR	Naturkautschuk
PCp	Polycyclopentadien
PIB	Polyisobuten
PVC	Polyvinylchlorid
SBR	Styrol-Butadien-Kautschuk
St	Styrol
TEMPO	2,2,4,4-Tetramethylpiperidin-N-oxyl

Weitere Abkürzungen

α	Verzweigungskoeffizient
ATRP	Atom Transfer Radical Polymerization
b	Block
g	Graft
GPC	Gelpermeationschromatographie
Inimer	Initiatormonomer
k	Konstante
m'	meso
\bar{M}_n	Zahlenmittel der Molmasse
\bar{M}_w	Gewichtsmittel der Molmasse
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
PDI	Polydispersitätsindex
r'	racemisch
RAFT	Reversible Addition Fragmentation Transfer
t	Reaktionszeit
T	Temperatur
t/h	Tonnen pro Stunde