



Martin-Luther-Universität
Halle Wittenberg

DISSERTATION

Copolymerisation von Isobutylen mit polaren Monomeren für die Darstellung von supramolekularen wasserstoffbrücken- gebundenen Netzwerken

Zur Erlangung des akademischen Grades
Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt der

Naturwissenschaftlichen Fakultät II – Chemie, Physik und Mathematik
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von

Katharina Hackethal

geb. am 16. Juli 1982 in Halle/Saale

ausgeführt unter der Leitung von

Prof. Dr. Wolfgang H. Binder
Professor für Makromolekulare Chemie
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

Gutachter:

1. Prof. Dr. Wolfgang H. Binder
2. Prof. Dr. A. Laschewsky

Verteidigungstermin: 09.08.2012

Halle/Saale, den 10.08.2012

Danksagung

Mein erster Dank gebührt an dieser Stelle meinem sehr verehrten Doktorvater Prof. Dr. Wolfgang H. Binder für das interessante und herausfordernde Thema und für die stetige Unterstützung bei kleinen und größeren Problemen. Weiterhin bedanke ich mich herzlich für die Möglichkeit dieses Thema in seiner Arbeitsgruppe bearbeiten zu können.

Ich danke Herrn Dr. Klaus Schröter für die Anfertigung der ersten oszillations-rheologischen Messungen sowie für zahlreichen Diskussionen der Auswertung und seine ständige Hilfsbereitschaft und Unterstützung bei Problemen.

Herrn Dr. Sebastian Seiffert danke ich für seine fortwährende Bereitschaft der Problemdiskussion sowie die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten für PIB ($M_n = 3000 \text{ g/mol}$) mittels FRAP-Messungen.

Für die Aufnahme sämtlicher NMR-Spektren danke ich Dr. D. Ströhl, Frau R. Flächsenhaar und Frau Y. Schiller.

Auch bei allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe möchte ich mich für das angenehme Arbeitsklima und für die fortwährende Diskussions- und Hilfsbereitschaft bedanken. Insbesondere bei Frau Susanne Tanner für die Anfertigung der MALDI-TOF MS Messungen und Herrn Norman Schneider für die Durchführung der GPC-Messungen. Ich möchte mich weiterhin bei MSc. Diana Döhler sowie DC. Marlen Malke für deren zuverlässige synthetische Arbeit bedanken. Weiterhin danke ich DC Florian Herbst für zahlreiche Diskussionen, Motivationen und der mir immer entgegengebrachten Hilfsbereitschaft. Bei Frau Anke Hassi bedanke ich mich für die wesentliche Unterstützung bei zahlreichen organisatorischen Problemen.

Mein Dank gilt auch allen nicht Genannten, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Nicht zuletzt möchte ich mich bei meiner Familie und meinen Freunden, die mich während meines Studiums und meiner Arbeit unterstützt haben, bedanken.

Ganz besonderer Dank gilt Dipl.-Ing. Daniel Heidenreich für seine unendliche Geduld und immerwährende Diskussions- und Hilfsbereitschaft sowie liebevolle Unterstützung und Motivation.

Abstract/Kurzzusammenfassung

Ziel der Arbeit ist die direkte Copolymerisation von Isobutylen (IB) mit polaren Styrolmonomeren über lebende karbokationische Polymerisation unter Verwendung von $\text{TiCl}_4/\text{TMPCl}$ als Initiator. Damit ist die direkte Einführung polarer Gruppen in die PIB-Ketten möglich. Die untersuchten p-substituierten Styrolmonomere beinhalten Pyridin-, Collidin-, Thymin-, Triazoleinheiten und Chlorid-, Azid- sowie Alkine-Gruppen für anschließende Funktionalisierungsreaktionen. Die Copolymerisation von IB mit Pyridin-, Azid- und Trimethylsilan (TMS)-geschützten Alkin-Monomeren erfolgte in einer lebenden Polymerisation, wobei Einbauraten der Comonomere von $\geq 1 \text{ mol\%}$ in die PIB-Kette erreicht wurden (mittels MALDI-TOS MS und NMR-Spektroskopie nachgewiesen). Kinetische inline-ATR-FTIR Messungen des Monomerumsatzes zeigten einen starken Einfluss der Comonomerstrukturen, insbesondere der Triazol-funktionalisierten Comonomere und Additive, auf die Kinetik der Polymerisationen. Die Zugabe dieser nichtpolymerisierbaren Additive zeigt einen signifikanten Effekt des Substituenten (Rest (R) = Butyl, Phenyl, p-Methoxyphenyl, p-Methylphenyl, p-Chlorophenyl) auf das Polymerisationsverhalten in der Reihenfolge steigender Wachstumskonstanten (k_p) von $k_p(\text{IB}) = \text{Butyl-} < \text{p-Chlorophenyl-} < \text{p-Methylphenyl-} < \text{Phenyl-} < \text{p-Methoxyphenyl-}$. Die Untersuchung des Verhältnisses der Wachstumskonstante zur Geschwindigkeitskonstante der Desaktivierung (k_p/k_t) für das phenylfunktionalisierte Triazol-Additiv zeigt einen deutlichen Unterschied im Vergleich zur herkömmlichen lebenden IB-Polymerisation unter gleichen Reaktionsbedingungen. Dadurch wird der Einfluss der Triazol-Gruppe auf das Polymerisationsgleichgewicht nachgewiesen. Die nachträglichen Azid/Alkin-„Click“-Reaktionen ermöglichen die Funktionalisierung der Azide- und Alkin- PIB-Copolymere mit Thymin- und 2,6-Diaminotriazin.

Rheologischen Untersuchungen mittels Oszillationsviskosimetrie von supramolekularen PIB mit statistisch verteilten H-Brückenbindungseinheiten ermöglichen Aussagen über die Formation und Dynamik der entstandenen supramolekularen Netzwerke. Zwei verschiedene H-Brückenbindungseinheiten, die (schwache) Pyridin/Pyridinium-Wechselwirkung und die (mittelstarke) Thymin/2,6-Diaminotriazin-Wechselwirkung, wurden in PIB eingebracht. Die Ausbildung eines Plateaus (= Kautschukplateau) für verhältnismäßig geringe Molekulargewichte (2800 g/mol – 19000 g/mol) und dessen Abhängigkeit vom Molekulargewicht beweist die Wirksamkeit der dargestellten supramolekularen Netzwerke (PIB-Pyridin/Pyridinium-Wechselwirkung sowie nach der 1/1-Blendmischung die Thymin/2,6-Diaminotriazin-Wechselwirkung). Die Dynamik der H-Brückenbindungen in der Schmelze wurde über die Bestimmung der effektiven Lebensdauer (τ_b^*) untersucht. Es zeigte sich ein deutlicher Unterschied zwischen den (schwachen) Pyridin/Pyridinium-Wechselwirkung ($\tau_b^* \sim 1 \text{ s}$) und den (mittelstarken) Thymin/2,6-Diaminotriazin-Wechselwirkung ($\tau_b^* \sim 100 \text{ s}$), die eine Beurteilung der Dynamiken in

einem supramolekularen Netzwerk möglich machen. Die dargestellten supramolekularen Netzwerke ermöglichen einen denkbaren Einsatz als selbstheilende Polymere, für die eine entsprechende Dynamik, der in dieser Arbeit verwendeten Polymere, eine wesentliche Rolle spielt.

Aim of this work was the direct copolymerization of polar styrene-monomers with isobutylene (IB) using living cationic polymerization with $\text{TiCl}_4/\text{TMPCl}$ as initiators to introduce polar moieties in a direct copolymerization approach into PIB-polymers. The investigated p-functionalized styrene monomers contain pyridine-, collidine-, thymine-, triazole-moieties and functional chloride-, azide- and TMS-protected alkyne- groups for graft reactions. Copolymerization with styrene monomers containing pyridine-, azide- and TMS-protected alkyne- groups proceeded under living mechanism and incorporation of the comonomer (≥ 1 mol%) into the PIB-polymer (as proven by MALDI-TOF MS and NMR-spectroscopy) were achieved. Kinetic inline-ATR-FTIR measurements of the monomer consumption demonstrated strong effects of the monomer-structure on the polymerization kinetics especially for the triazole containing comonomers and additives. The addition of these nonpolymerizable additives revealed a strong dependency on the attached residue R (R = butyl, phenyl, p-methoxyphenyl, p-methyl-phenyl, p-chlorophenyl), with an increasing rate constant of polymerization (k_p) in the order of $k_p(\text{IB}) = \text{butyl-} < \text{p-chlorophenyl-} < \text{p-methyl-phenyl-} < \text{phenyl-} < \text{p-methoxyphenyl-}$. Measurements of the ratio of the rate constant of propagation to rate constant of deactivation (k_p/k_{-1}) (for phenyl-attached triazol additive) displayed significant changes with respect to the homopolymerization of IB under the same conditions, proving that ion-equilibria are disturbed by addition of triazol species during the IB-polymerization. The subsequent azide/alkyne-"click"-chemistry enabled the attachment of 2,6-diaminotriazine- and thymine-moieties to azide- and alkyne functionalized PIB.

The melt-rheology of the supramolecular PIBs bearing statistically distributed hydrogen-bonding moieties is reported, aiming at understanding the formation and dynamics of the underlying supramolecular networks. Two different hydrogen bonds were incorporated into a PIB-copolymer, a (weak) pyridinium/pyridine-interaction and a (stronger) 2,6-diaminotriazine/thymine-interaction. The true presence of a supramolecular network in PIB-pyridinium/pyridine-interaction as well as with 1/1-blends of PIBs interacting via the 2,6-diaminotriazine/thymine-interaction was proven via the increasing plateau-modulus (rubbery plateau) with increasing molecular weights (2800 g/mol – 19000 g/mol). Dynamics of the hydrogen bonds in the melt-state were investigated by determining the effective lifetime (τ_b^*). A clear difference in the (weaker) pyridinium/pyridine interaction ($\tau_b^* \sim 1$ s) to the (stronger) 2,6-diaminotriazine/thymine-interaction ($\tau_b^* \sim 100$ s) is observed, allowing adjustment of dynamics within a supramolecular network. The so generated materials will be useful as a basis for self-healing polymers, as dynamics plays a major role in such polymers.

Abkürzungsverzeichnis

A	Akzeptor	MALDI-TOF	Matrix-unterstützte Laser-Desorption/ Ionisation mit Flugzeitanalysator (Matrix-assisted Laser Desorption Time- of-Flight)
APT-NMR	Attached Proton Test-NMR	MCHx	Methylcyclohexan
ATMS	Allyltrimethylsilan	MeCl	Methylchlorid
ATR	abgeschwächte Totalreflexion	MMA	Methylmethacrylat
ATRP	Atom-Transfer Radikalische Polymerisation	M_n	zahlenmittleres Molekulargewicht
COSY-NMR	correlation spectroscopy-NMR	MS	Massenspektroskopie
D	Donor	M_w	massenmittleres Molekulargewicht
DC	diffusion clock (Methode)	NMP	Nitroxid-vermittelte Polymerisation
DCC	Dicumylchlorid = bis(2-Chloro-2- propyl)benzol	NMR	Kernspinresonanz (nuclear magnetic resonance)
DCC	N,N-Dicyclohexylcarbodiimid	p-Cl-S	p-Chlorostyrol
DCM	Dichlormethan	PDI	Polydispersitätsindex
DIPA	N,N-Diisopropylamin	PEG	Polyethylenglykol
DIPEA	N,N-Diisopropylethylamin	PEK	Polyetherketon
DMA	Dynamisch-Mechanische Analyse	PEO	Polyethylenoxid
DMA	N,N-Dimethylacetamid	PIB	Polyisobutylene
DMF	Dimethylformamid	PS	Polystyrol
DMP	Dimethylpyridin	PVP	Polyvinylpyridin
DtBP	Di- <i>tert</i> -Butylpyridin	RN	Run number
EA	Ethylacetat	RMC	rapid monomer consumption
ED	Elektronendonoren(en)	ROMP	Ringöffnungsmethatesepolymerisation
EO	Ethylenoxid	R_p	Polymerisationsrate
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarot	RT	Raumtemperatur
FRAP	„Fluorescence recovery after photobleaching“-Technik	S	Styrol
GPC	Gelpermeationschromatographie	SAXS	Kleinwinkel-Röntgenstreuung (small angle x-ray scattering)
H-Brücken	Wasserstoffbrücken	TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
HMDS	Hexamethyldisilazan	TBTA	Tris-[(1-Benzyl-1 <i>H</i> -1,2,3-triazol-4- yl)methyl]amin
IB	Isobutylene	TCC	Tricumylchlorid (= 1,3,5-tris(2-Chloro-2- propyl)benzol)
IBVE	Isobutylvinylether	T_{cr}	kritische Temperatur ($T > T_{cr}$... alle H- Brücken gelöst)
IR	Infrarot	TLC	(=DC) Dünnschichtchromatographie
ISC	Ionen-Spezies Konzentration (Methode)	TMPCI	2-Chloro-2,4,4-trimethylpentan
ITC	isotherme Titrationskalorimetrie	TMS	Trimethylsilan
k_{app}	apparente Wachstumskonstante	TPE	Thermoplastisches Elastomer
k_p	Wachstumskonstante	VE	Vinylether
k_p^+	Wachstumskonstante freier Ionen	wt. %	Gewichtsprozent
k_p^\pm	Wachstumskonstante Ionenpaaren		
k_i	Geschwindigkeitskonstante Initiation		
k_{-i}	Geschwindigkeitskonstante Desaktivierung		
K	Gleichgewichtskonstante		
LA	Lewis Säure		
MA	Methacrylat		

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	- 1 -
1.1	Lebende karbokationische Polymerisation	- 1 -
1.1.1	Grundlagen der lebenden karbokationischen Polymerisation	- 2 -
1.1.2	Bestimmungsmethoden der Wachstumskonstante k_p	- 5 -
1.1.3	Die Rolle von Additiven in der lebenden Karbokationischen Polymerisation.....	- 7 -
1.1.4	Monomere	- 9 -
1.1.5	Initiatorsysteme der lebenden kationischen Polymerisation von Isobutylen	- 21 -
1.1.6	Quencher und Quenchmethoden der lebenden PIB-Kette.....	- 24 -
1.2	Karbokationische PIB-Copolymere	- 27 -
1.2.1	Sternförmige PIB Copolymere.....	- 31 -
1.2.2	Blockcopolymere durch Kombination der lebenden PIB-Kette mit anderen Polymerisationsmethoden	- 32 -
1.3	Supramolekulare Wasserstoffbrück-gebundene Netzwerke	- 33 -
1.3.1	Dynamik von Wasserstoffbrückenbindungen und deren Bestimmung	- 34 -
1.3.2	Rheologische Charakterisierung supramolekularer Netzwerke.....	- 38 -
2	Konzept.....	- 40 -
3	Allgemeiner Teil.....	- 42 -
3.1	Darstellung von Copolymeren auf der Basis von Polyisobutylen.....	- 42 -
3.1.1	Darstellung der Comonomere.....	- 42 -
3.1.2	Copolymerisation von IB mit dargestellten Styrolderivaten	- 45 -
3.2	Funktionalisierung der Copolymere PIB- 5 und PIB- 6 mit Wasserstoffbrückenbindungs- Donoren und Akzeptoren	- 67 -
3.3	Rheologische Charakterisierung der supramolekularen Netzwerke.....	- 71 -
3.3.1	Untersuchung von PIB- 1a	- 73 -
3.3.2	Untersuchung von PIB- 7 , PIB- 8 und PIB- 7+PIB-8	- 80 -
4	Experimenteller Teil	- 88 -
4.1	Materialien	- 88 -
4.2	Instrumentarisierung und Messmethoden.....	- 88 -
4.3	Synthesen	- 90 -
4.3.1	(4-Pyridylethyl)-4-vinylbenzol 1a	- 91 -
4.3.2	(4-(2,6-Di-methylpyridylethyl))-4-vinylbenzol 1b und 1-(2-(4,6-di-methylpyridylethyl))- 4-vinylbenzol 1c	- 92 -
4.3.3	4-Vinylbenzylazid 5 und (Azidomethyl)-benzol 12	- 93 -

Inhaltverzeichnis

4.3.4	1-(Prop-2-ynyl)-5-methylpyrimidin-2,4(1H, 3H)dion 13c und 6-(4-Ethynylbenzyl)-1,3,5-triazin-2,4-diamin 15	- 94 -
4.3.5	Generelles Verfahren für die Darstellung von 2a – 2c sowie 3a – 3e	- 95 -
4.3.6	Allgemeine Durchführung der Polymerisation von IB.....	- 98 -
4.3.7	Graft-Reaktion von PIB- 5 zu PIB- 7 und PIB- 8	- 99 -
4.3.8	Graft-Reaktion von PIB- 6 zu PIB- 10	- 100 -
5	Zusammenfassung.....	- 102 -
6	Literaturverzeichnis.....	- 105 -
7	Anhang.....	I
7.1	Detaillierte Initiatorstrukturen.....	I
7.1.1	Halogenide	I
7.1.2	Ether	II
7.1.3	Ester.....	III
7.1.4	Alkohole.....	IV
7.2	NMR-Spektren	V
7.2.1	(4-Pyridylethyl)-4-vinylbenzol 1a	V
7.2.2	(4-(2,6-Dimethylpyridylethyl))-4-vinylbenzol) 1b und 1-(2-(4,6-Dimethyl-pyridylethyl))-4-vinylbenzol 1c	VI
7.2.3	4-Butyl-1-(4-vinylbenzyl)-1H-1,2,3-triazol 2a	VII
7.2.4	4-Phenyl-1-(4-vinylbenzyl)-1H-1,2,3-triazol 2b	VIII
7.2.5	1-(1-(4-vinylbenzyl)-1H-1,2,3-triazol-4-yl)-5-methylpyrimidin-2H(1H, 3H)-dion 2c	IX
7.2.6	1-Benzyl-4-butyl-1H-1,2,3-triazol 3a	X
7.2.7	1-Benzyl-4-phenyl-1H-1,2,3-triazol 3b	XI
7.2.8	1-Benzyl-4-(4-methoxyphenyl)-1H-1,2,3-triazol 3c	XII
7.2.9	1-Benzyl-4-p-tolyl-1H-1,2,3-triazol 3d	XIII
7.2.10	1-Benzyl-4-(4-chlorophenyl)-1H-1,2,3-triazol 3e	XIV
7.2.11	Azid- bzw. Alkin-funktionalisierte Copolymere PIB- 5 und PIB- 6	XV
7.2.12	Thymin-funktionalisiertes Copolymer PIB- 7	XV

1 Einleitung

1.1 Lebende karbokationische Polymerisation

Noch 1975 galt es für nahezu unmöglich eine lebende karbokationische Polymerisation durchführen zu können, was vor allem auf die hohe Reaktivität von Karbokationen zurückgeführt wurde¹. Im Wesentlichen wird diese hohe Reaktivität auf vier Gesichtspunkte zurückgeführt². Erstens treten vermehrt Kettentransferreaktionen auf, insbesondere β -Protonenübertragung, da nur etwa 20% der partiellen Ladung am Carbeniumion lokalisiert sind und sich der Rest der Ladung auf die Substituenten verteilt. Diese Substituenten stabilisieren das Kohlenstoffzentrum mittels Resonanz-, induktiven und Hyperkonjugationseffekten. Je nach Substituenten sind $\geq 10\%$ der partiellen positiven Ladung auf den β -Protonen lokalisierbar, welche dadurch sehr leicht von Nukleophilen bzw. basischen Verunreinigungen angegriffen und abstrahiert werden können. Weiterhin zeigen karbokationische Polymerisationen eine hohe Wachstumskonstante k_p und damit hohe Reaktionswärmen, die eine lebende Polymerisation behindern. Ein weiteres Problem für die Kontrolle von kationischen Polymerisationen ist die Vielzahl an nebeneinander bestehenden, aktiven Spezies, wie zum Beispiel freie Karbokationen und deren entsprechende Gegenionen, ionische Aggregationen, Oniumionen und kovalente Spezies. Als vierter Gesichtspunkt für die hohe Reaktivität von Karbokationen ist die Initiationsreaktion von wesentlicher Bedeutung, da erst die Verwendung von Initiatoren in Verbindung mit Coinitiatoren (Lewis Säuren (LA)), sogenannten binären Initiatorsysteme, eine Kontrolle der Initiationsreaktion sowie der Anzahl der Ketten möglich machte.² Die Kriterien einer lebenden Polymerisation wurden zunächst für die anionische Polymerisation von Szwarc³⁻⁴ definiert und später unter anderem von Matyjaszewski⁵⁻⁶ für die Polymerisationssysteme auf Basis einer Gleichgewichtsreaktion zwischen schlafender und aktiver Spezies (z. B. lebende karbokationische Polymerisation) diskutiert.

Für lebende Polymerisationen gelten folgende Kriterien^{2-3,5,7}:

- ✓ einstellbares Molekulargewicht (kein Kettenabbruch, kein Kettentransfer)
- ✓ schmale Molekulargewichtsverteilung (kein Kettenabbruch, kein Kettentransfer)
- ✓ schnelle Initiierung (schneller als Wachstumsreaktion)
- ✓ der Austausch zwischen Spezies unterschiedlicher Reaktivitäten ist schneller als die Wachstumsreaktion
- ✓ kontrollierte Funktionalität (der Endgruppen)
- ✓ sequenzielle Blockcopolymerisationen möglich

Die Kontrolle des Molekulargewichtes wird über das Verhältnis von verbrauchtem Monomer zum Initiator (siehe Gleichung 1) definiert.

$$M_n \left[\frac{g}{mol} \right] = \frac{\Delta M [g]}{I [mol]} \quad (1)$$

Hierbei stellt ΔM die Masse an Monomer dar, die im Polymer umgesetzt wurde. I ist die Stoffmenge an eingesetztem Initiator. Nach der klassischen Definition von Szwarc³ gilt, dass das Molekulargewicht M_n linear mit dem Umsatz bei einer lebenden Polymerisation steigt und im Fall der unmittelbaren Initiierung die Molekulargewichtsverteilung (M_w/M_n) mittels einer Poisson-Verteilung beschrieben werden kann, sofern die Polymerisation in einem Batchreaktor durchgeführt wurde (siehe Gleichung 2).

$$\frac{M_w}{M_n} = \frac{DP_w}{DP_n} = 1 + \frac{1}{DP_n} \quad (2)$$

Hierbei sind M_n und DP_n bzw. M_w und DP_w die zahlenmittleren bzw. gewichtsmittleren Molmassen und Polymerisationsgrade (DP).⁸

Diese Eigenschaften der lebenden Polymerisation führen, wie bereits erwähnt, zu kontrollierbaren physikalische Eigenschaften der Makromoleküle, wie zum Beispiel Molekulargewicht (M_n), Molekulargewichtsverteilung (M_w/M_n), Endgruppenfunktionalität, Stereochemie, Blocksequenzen und Blockzusammensetzungen. Das bringt eine Vielzahl an Vorteilen für makromolekulare Konstruktionen (Engineering) mit sich, aber auch der Bereich der Polymerphysik macht sich lebende kationische Polymerisation zur Untersuchung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen zunutze.

1.1.1 Grundlagen der lebenden karbokationischen Polymerisation

Für die Weiterentwicklung der lebenden karbokationischen Polymerisation⁹, ist das vollständige Verständnis des Mechanismus von grundlegender Bedeutung und erfordert die Kenntnis der Wachstums- und Gleichgewichtskonstanten, die im Polymerisationsmechanismus involviert sind.¹⁰ Einige wesentliche Unterschiede und Einflüsse der kinetischen Teilreaktionen im Vergleich zum ideal lebenden System (ILS) sind in Tabelle 1 aufgeführt.²

Tabelle 1 Einflüsse von der Teilreaktionen auf die Kinetik, Molekulargewicht und Molekulargewichtsverteilung im Vergleich zu ideal lebenden Systemen (ILS)²

	Anteil	Molekulargewicht	Molmassenverteilung
langsame Initiierung	langsamer als bei ILS (aber mit Beschleunigen)	anfangs höher, aber erreicht ILS	< 1.35
Abbruch	langsamer als ILS (mit Verzögerung)	keinen Einfluss (begrenzter Umsatz)	breiter als ILS
Transfer	kein Einfluss	geringer als ILS	breiter als ILS
langsamer Austausch	kein Einfluss	kann größer sein als bei ILS	kann breiter sein, kann polymodal sein

Kinetiken von lebenden Systemen werden normalerweise unter der Annahme diskutiert, dass die absolute Konzentration an aktiven Zentren der Konzentration des Initiators entspricht.¹¹ Allerdings kann man nicht immer eindeutig zuordnen, welche Art an aktiven Spezies während der

Polymerisation vorliegt, da diese sowohl aus Ionenpaaren, freien Ionen als auch Kontaktionen bestehen können. Der Reaktivitätsunterschied zwischen ungepaarten Ionen und Ionenpaaren in den karbokationischen Polymerisationen ist wesentlich kleiner als zum Beispiel in der anionischen Polymerisationen.¹¹ Das begründet sich in dem wesentlich größeren Abstand zwischen den Ionen eines Ionenpaares in der karbokationischen Polymerisation und demzufolge ist der Wechsel in einen Übergangszustand wesentlich vereinfacht. Der Unterschied zwischen der Wachstumskonstante der freien Ionen k_p^+ und der Wachstumskonstante der Ionenpaare k_p^\ddagger in der karbokationischen Polymerisation mit voluminösen Anionen wird in einer Größenordnung von maximal 10 erwartet¹¹ und im Fall von Isobutylen wiesen sowohl Faust et al.¹² als auch Mayr et al.¹³ nach, dass die Werte für k_p^+ und k_p^\ddagger gleich sind und damit keine Unterscheidung der beiden Spezies notwendig ist. Für andere Formen von aktiven Spezies wird angenommen, dass deren Reaktivität entweder sehr gering ist oder sie komplett inaktiv sind. Sie können allerdings aktiviert werden und entsprechen demzufolge der schlafenden Spezies.^{11,14}

Neben den aktiven Zentren sind auch die Kettentransferreaktionen für kinetische Untersuchungen von Bedeutung. Hierbei gibt es die Unterscheidung in Kettentransfer erster Ordnung zum Monomer oder nullter Ordnung zum Monomer. Von einem Kettentransfer erster Ordnung spricht man, wenn das aktive Zentrum direkt zum Monomer übergeht oder wenn das Monomer direkten Einfluss auf den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt hat. Der Kettentransfer nullter Ordnung beschreibt einen Protonentransfer zu einem Gegenanion (oder einem Transferagent), der geschwindigkeitsbestimmend ist und dem eine Protonierung eines Monomers folgt. Für die Polymerisation von IB ist die Kettentransferreaktion erster Ordnung vernachlässigbar, allerdings spielt die Kettentransferreaktion nullter Ordnung eine entscheidende Rolle, da diese in Form der β -Protoneneliminierung spontan auftreten kann und somit auch „spontane Kettentransferreaktion“ genannt wird.¹⁵

Die ersten lebenden Polymerisationen basierten auf dem Mechanismus der anionischen Polymerisation mit nichtpolaren Monomeren wie Styrol und Dienen, mit denen hohe Molmassen und schmale Molmassenverteilungen erreicht wurden.² Historisch gesehen bezeichnet die *inifer*-Technik von Kennedy¹⁶⁻¹⁷, die 1979/1980 eingeführt wurde, einen wesentlichen Schritt in Richtung kontrollierter/lebender kationischer Polymerisation. Die *inifer*-Technik basiert auf der Zugabe eines *Initiator-Transfer Agent*, welche die Synthese von gut definierten telechelen Polymeren, allerdings mit zum Teil noch breiten Molekulargewichtverteilungen (≥ 2), möglich machte.

Sawamoto und Higashimura¹⁸⁻¹⁹ machten 1984 die Entdeckung, dass mit binären Initiatorsystemen wie HI/I₂ die lebende Polymerisation von Vinylethern möglich ist. 1986 veröffentlichten Kennedy und Faust²⁰⁻²¹ die kontrollierte/lebende Polymerisation von Isobutylen mit organischen *tert*-

Konzentration vorliegen. Die schlafenden Spezies (z.B. *tert*-Chlorid Endgruppen) werden mit einer Lewis-Säure (z.B. TiCl_4 , BCl_3) zu den entsprechenden (*tert*-)Carbeniumionen aktiviert. Diese Carbeniumionen in Konjugation mit der LA in Form von freien Ionenpaaren oder Kontaktionenpaaren entsprechen der aktiven Spezies^{24,41-42} und sind demzufolge in einer sehr geringen Konzentration vorhanden.⁴³ Die Lage des Gleichgewichtes wird von der Temperatur, der Polarität der Lösungsmittel und besonders durch die Konzentration der Lewis Säure beeinflusst.⁴²

Der Nachweis eines lebenden Polymerisationsverlaufes kann mittels sequenzieller Monomierzugabe und gleichbleibender Molekulargewichtszunahme (bzw. einem linearen Zusammenhang zwischen Molekulargewicht und Umsatz) sowie einem linearer Zusammenhang der semilogarithmischen Auftragung von Monomerverbrauch $\ln([M]_0/[M]_t)$ gegen die Zeit erbracht werden. Durch diese Zusammenhänge wird nachgewiesen, dass die Anzahl an aktiven Zentren (keine Abbruchreaktion) sowie die Anzahl der Ketten (keine Übertragungsreaktionen) konstant ist.

Karbokationische Polymerisationen, die die wesentlichen Kriterien der lebenden Polymerisation erfüllen, werden in der Literatur meist nicht als „lebend“ sondern als „pseudo-kationisch“, „kontrolliert“ oder „quasilebend“ bezeichnet⁸, was auf unterschiedliche kinetische Definitionen der allgemeinen „lebenden“ Polymerisation zurückzuführen ist.

1.1.2 Bestimmungsmethoden der Wachstumskonstante k_p

Die Wachstumskonstante in der lebenden karbokationischen Polymerisation kann im Wesentlichen über zwei Methoden bestimmt werden.

„Diffusion-clock“ Methode (DC-Methode): Hierbei werden miteinander konkurrierende Reaktionen zwischen Monomerwachstum- und Abbruchreaktion mit einem anderen Nukleophil N genutzt, um k_p bestimmen zu können. Voraussetzung hierbei ist, dass die Abbruchreaktion (mit starkem Nukleophil) diffusionskontrolliert ist.¹¹ Die Bestimmung von k_p für lebende Systeme in denen ein Salzeffekt zu einer konstanten Anzahl an Ionenpaaren während des Wachstums führt, erfolgt in ähnlichen Lösungsmitteln (CH_2Cl_2 , CH_3Cl und in Mischungen mit Kohlenwasserstoffen) wie die Polymerisation selber, bei Temperaturen von -70 bis -80°C . Als Initiatoren dienen vorwiegend Halogenide, welche in Gegenwart von verschiedenen Elektronen Donoren mit Lewis Säure aktiviert werden.¹¹ Die hauptsächlichen Ergebnisse, die mit Isobutylen erzielt wurden, führten zu einem Wert (in der Größenordnung) für $k_p = (4 - 7) \times 10^8 \text{ L}/(\text{mol s})$.^{12,24-25,44} Die Wachstumskonstante k_p für Isobutylen und Styrol liegt hierbei nahe am Diffusionslimit.^{24,45} Weiterhin setzten einige Protonenfänger bzw. –donoren die Geschwindigkeitskonstante der IB-Polymerisation herab.⁴⁶ Das ist in Übereinstimmung mit frühen Untersuchungen, bei denen sowohl in Masse als auch in Lösung von Methylenchlorid für die mit γ -Strahlung initiiert Polymerisation eine Größenordnung für $k_p^\pm = 1.5 - 1.8 \times 10^8 \text{ L}/(\text{mol s})$ bestimmt wurden.⁴⁷⁻⁴⁸

Ionen-Spezies (Karbokationen) Konzentration Methode (ISC-Methode): In Polymerisationen, bei denen die Konzentration an aktiver Spezies konstant ist und der Wachstumsprozess einer ersten Ordnung folgt, ist folgender Zusammenhang für die Kinetik gültig (siehe Gleichung 3 und 4).

$$R_p = \frac{-d[M]}{dt} = k_p [P_n^*][M] \quad (3)$$

Und damit gilt:

$$\ln\left(\frac{[M]_0}{[M]_t}\right) = k_p [P_n^*]t = k_{app}t \quad (4)$$

Wenn das Monomer eine erste Ordnung für die lebende Polymerisation aufweist und gleichfalls die Wachstumsreaktion eine Reaktion zweiter Ordnung ist, kann aus dem Anstieg von $\ln\left(\frac{[M]_0}{[M]_t}\right)$ gegen die Zeit (t) $k_{app} = k_p [P_n^*] \cong \frac{k_p}{k_{-i}} k_i [I]_0 [TiCl_4]^2$ bestimmt werden⁴⁹ (k_i ... Gleichgewichtskonstante der Initiierung; k_{-i} ... Gleichgewichtskonstante der Desaktivierung). In sofern $[P_n]$ bekannt ist, kann k_p ohne Ungenauigkeit oder Doppeldeutigkeit über diese Methode ermittelt werden.¹¹

Im Fall von PIB wurde nachgewiesen, dass IB einer ersten Reaktionsordnung in der lebenden Polymerisation (in Bezug auf die Initiatorkonzentration von DCC) folgt.⁵⁰ Gleichfalls kann davon ausgegangen werden, dass die Konzentration an aktiven Spezies für den Verlauf der Polymerisation konstant bleibt (siehe Kriterien einer lebenden Polymerisation Seite 1).

Müller et al.⁵¹ zeigten, dass es einen Zusammenhang zwischen unterschiedlichen Molekulargewichtsverteilungen in Verbindung mit unterschiedlichen Umsätzen χ gibt, der zu folgender Gleichung 5 führt.

$$\frac{M_w}{M_n} = 1 + \frac{1}{\beta} \left(\frac{2}{x} - 1\right) \quad (5)$$

Mittels der Auftragung der Molmassenverteilung gegen den Umsatz kann der Wert β bestimmt werden, der definiert ist als $\beta = \frac{k_{-i}}{k_p [I]_0}$, wobei $[I]_0$ die Initiatorkonzentration darstellt. Gleichung (4) ist zulässig, wenn der Anteil der Kettenenden $[P^+LA_nCl]/[I]_0 \leq 10^{-2}$ ist und $\beta \geq 10$. Wenn der Austausch nicht bedeutend langsamer verläuft, d.h. der Anteil an aktiven Ketten ist im Gleichgewicht ($\beta \gg \alpha$, α ist ein Faktor für das Gleichgewicht), so führt das zu einer Gleichung $P_w \approx 1 + \gamma(1 + 1/\beta)$ mit $\gamma = \beta/\alpha$ und demzufolge ist der Zusammenhang der Molmassenverteilung bei einem Umsatz von $\chi = 1$

$$\frac{M_w}{M_n} \approx 1 + \frac{1}{\beta} = 1 + \frac{k_p [I]_0}{k_{-i}} \quad (6)$$

unter der weiteren Voraussetzung, dass der Polymerisationsgrad $P_n \gg 1$ ist.

Ein ähnlicher Zusammenhang kann durch mathematisches Umformen der von Puskas et al.⁵² entwickelten Gleichungen erhalten werden.²⁵

Es ist weiterhin möglich das Verhältnis von k_p/k_{-i} über den sogenannten „schnellen Monomerverbrauch“ (rapid monomer consumption = RMC) zu Beginn der Polymerisation für aromatische Initiatorsysteme (der Form Cumylchlorid) zu bestimmen. Diese Reaktion verläuft stark exotherm⁴⁵ und wurde für unterschiedliche Monomere nachgewiesen.^{49,53} Aus dem Anstieg der graphischen Darstellung von $\ln[M]_0/[M]_t$ gegen die Zeit (t) (kinetische Darstellung erster Ordnung) ergeben sich für diese Polymerisationen zwei Bereiche. Der erste liegt von wenigen Sekunden bis zu maximal etwa 100 s und wird als RMC bezeichnet

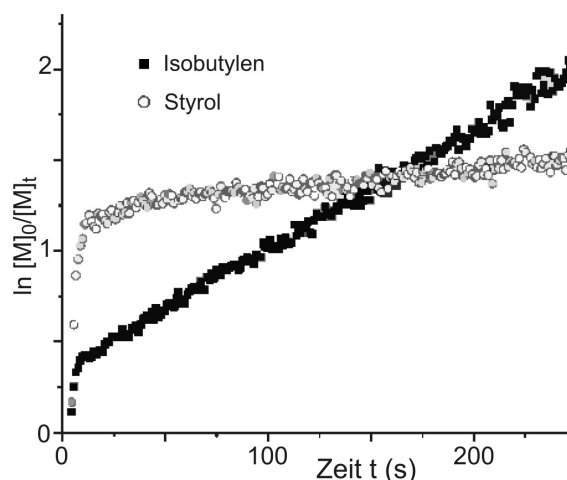


Abb. 1 kinetische Darstellung erster Ordnung der lebenden karbokationischen Polymerisation von IB und S mit 5-tert-Bu-DCC/TiCl₄ nach Storey et al.⁴⁹

(siehe Abb. 1). Aus dem Anstieg in diesem Bereich kann k_p/k_{-i} über die Gleichung 7 bestimmen werden,

$$\frac{k_p}{k_{-i}} = \frac{1}{[I]_0} \ln \left(\frac{[M]_0}{[M]_r} \right); \quad (7)$$

wobei $[M]_r = [M]_0 - [M]_{\text{RMC}}$ ist⁴⁹.

Aus den so bestimmten k_p/k_{-i} -Werten lassen sich sogenannte „Run Numbers“ (RN) mittels Gleichung 8 berechnen.⁵² Die RN werden definiert als die Anzahl an Monomereinheiten, die während eines Wachstumszyklus an die Polymerkette angelagert werden können, bevor sich das Gleichgewicht wieder auf Seiten der schlafenden Spezies verschiebt.

$$RN = \frac{k_p[P_n][M]}{k_{-i}[P_n]} = \frac{k_p}{k_{-i}}[M] \quad (8)$$

1.1.3 Die Rolle von Additiven in der lebenden Karbokationischen Polymerisation

Allgemein wird angenommen, dass die Polymerisationen die in Gegenwart von Elektronendonoren (ED) Additiven durchgeführt werden, sich durch Molekulargewichtskontrolle, schmale Molmassenverteilungen und statistisch nicht-auftretenden Kettenabbruch- und Kettentransferreaktionen auszeichnen⁵⁴⁻⁵⁵. Nach den Untersuchungen von Faust et al.³⁶ sind sowohl der Polymerisationsgrad, das Molekulargewicht als auch die Molekulargewichtsverteilung weitgehend unabhängig von der Konzentration an ED Additiven (im Besonderen von di-tert-Butylpyridin (DtBP) bei der Polymerisation von IB in Verbindung mit TiCl₄ als Coinitiator).

Es gibt verschiedene Theorien bzw. Annahmen zum Mechanismus der lebenden karbokationischen Polymerisation und der mechanistischen Rolle von Additiven. Eines der ersten Konzepte wird als „Karbokationen-Stabilisierung“ bezeichnet,^{9,37-38,56} wobei davon ausgegangen wird, dass die

wachsenden Kettenenden mit den Lewis Basen (ED) bzw. mit deren Komplexen mit der Lewis Säure wechselwirken und dadurch die „Kationenreaktivität“ herabsetzt oder das Karbokationen durch die entsprechende Wechselwirkung stabilisiert wird. Das führt zu einem entscheidenden Absinken des Polymerisationsgrades, was wiederum Kettenübertragungs- und Abbruchreaktionen unterdrückt und somit in schmalen Molmassenverteilungen resultiert. Untersuchungen der Polymerisation von IB mit TMPCl/TiCl_4 in Gegenwart einer Vielzahl verschiedensten ED, zeigte deren generell positiven Einfluss auf schmale Molmassenverteilungen.³² Es wurde weiterhin beobachtet, dass einige gewählte Komplexe unter den Polymerisationsbedingungen (-40°C in Methylchlorid/n-Hexan) ausfallen, sodass die Rolle der Löslichkeit der TiCl_4/ED -Komplexe nicht geklärt werden konnte.

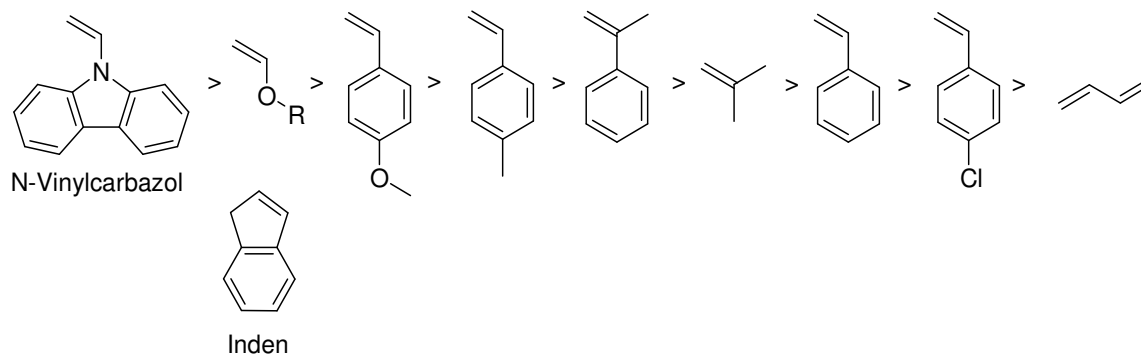
Zum Einen gibt es Interpretationsansätze die davon ausgehen, dass die Wechselwirkungen der nukleophilen Additive mit unterschiedlichem elektronischem Umfeld an das aktive Kettenende auf σ -Bindungen basieren.⁵⁷⁻⁵⁸ Unberücksichtigt bleibt dabei, dass ebenso nicht-nukleophile Protonenfänger^{35,59} und nicht-basische Salze (Tetraalkylammoniumhalogenide)^{39-40,60-62} zu einer lebenden Polymerisation führen. Ein grundlegend unterschiedlicher Erklärungsansatz führt die scheinbare Stabilisierung der wachsenden Kettenenden auf eine verminderte, momentane Karbokationen-Konzentration zurück^{2,63} und nimmt an, dass die Polymerisation der lebenden kationischen Polymerisation nicht durch einen unterschiedlichen Mechanismus verursacht wird, sondern vielmehr durch die Kontrolle der Reaktionskinetiken mittels geeigneter Wahl an Polymerisationskomponenten, Initiatorkonzentrationen und Temperaturen.

Ein weiterer Ansatz für die hauptsächliche Funktion der ED wird wiederum darin gesehen, mit protonischen Verunreinigungen im Reaktionssystem zu reagieren.^{35,42,46,54,59,64-65} Weiterhin wurde beobachtet, dass sich zu hohe Konzentrationen an ED contra produktiv für die Reaktionskontrolle auswirken können, da unkomplexierte ED (bzw. Lewis Basen) zu Protonenabspaltung führen können⁶⁴⁻⁶⁵. Die bei höheren Temperaturen auftretenden Abbruchreaktion basieren auf Endkettentransfer, d.h. β -Protoneliminierung und das abgespaltene Proton wird augenblicklich von einem Protonenfänger DtBP gebunden/„abgefangen“.¹⁵ Diese Annahme wird durch die Effektivität des nicht löslichen $\text{TiCl}_4/\text{Pyridin}$ -Komplexes bestätigt⁵⁰, was der Überlegung der Karbokationen-Stabilisierung widerspricht. Untersuchungen zum Einfluss der Konzentration an Protonenfängern bzw. -donoren bestätigten ebenfalls diesen Interpretationsansatz, da Konzentration an ED unterhalb der von protischen Verunreinigungen zu nichtlebenden Polymerisationen führt und die Funktion als Protonenfänger unterstreicht.⁴⁶ Mit der Verwendung von Ammoniumsalzen ($n\text{-Bu}_4\text{NCl}$ ^{39-40,60-62,66}, $n\text{-Bu}_4\text{NI}$ ⁶⁶ oder Kronenether-16 mit KCl ³⁹) und deren Einfluss auf das Polymerisationsverhalten wird weiterhin geschlossen, dass ED bzw. Additive die Existenz von freien Ionen unterbinden, die Bildung von Ti_2Cl_9^- -Ionen unterstützen und somit zu einer lebenden/kontrollierten Polymerisation führen.⁵⁴

1.1.4 Monomere

Monomere für eine karbokationische Polymerisation müssen nukleophil sein und deren Substituenten sollten in der Lage sein, die entstehende positive Ladung des Carbeniumions zu stabilisieren. N-Vinylcarbazol zählt als reaktivstes Monomer der kationischen Polymerisation und bildet das stabilste Carbokation aufgrund des großen konjugativen Systems im Substituenten und des elektronenschiebenden, positiven induktiven Effekts vom Stickstoffatom.⁶⁷⁻⁶⁹

Für die Betrachtung der Reaktivitäten unterschiedlicher Monomere in der lebenden karbokationischen Polymerisation, muss nach Untersuchungen von Faust et al.²⁵ das Gegenion nicht berücksichtigt werden, da die Reaktivität der Kationen unabhängig von der Lewis Säure ist. Die Reihenfolge der Reaktivität von Monomeren wird annäherungsweise durch die elektronenschiebenden Eigenschaften der Substituenten beeinflusst (siehe Schema 2).^{2,70-71}

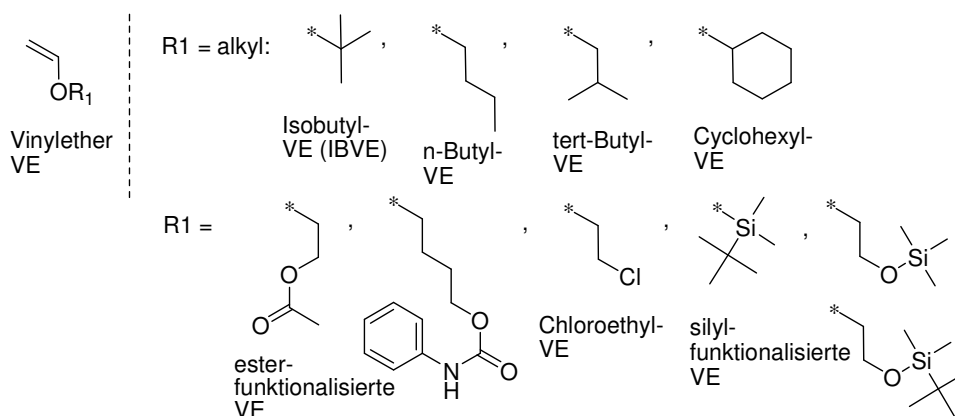


Schema 2 Reihenfolge der Reaktivitäten unterschiedlicher Monomere in der karbokationischen Polymerisation.

Allgemein kann aus den Untersuchungen der Reaktivitäten geschlossen werden, dass strukturelle Unterschiede der Monomere einen wesentlich größeren Einfluss auf die Reaktivität der Kationen als auf die Reaktivität der Monomere haben.⁷¹

1.1.4.1 Vinylether

Wie bereits in der Reaktivitätsskala (siehe Schema 2) gezeigt wird, gehören Vinylether zu den reaktivsten Monomeren in der karbokationischen Polymerisation.² Diese Eigenschaft basiert auf der resonanzstabilisierenden Wirkung der Alkoxygruppe auf das wachsende Vinylether-Kation. Aus diesem Grund sind Vinylether-Polymerisationen auch sehr gut geeignet, um die lebende kationische Polymerisation zu untersuchen. Einige Beispiele an Vinylether-Monomeren sind in Schema 3 dargestellt.



Schema 3 Beispiele für Vinylether-Monomere, die mit lebender kationischer Polymerisation polymerisiert werden können.

Das am häufigsten untersuchte Vinylether-Monomer ist Isobutylvinylether (IBVE). Verschiedene Initiatorsysteme sowie die entsprechenden Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Die erste Generation an Initiatoren bestand aus einer Protonensäure als Initiator und einer Lewis Säure als Aktivator meist in unpolaren Lösungsmitteln und bei Temperatur von ≤ 0 °C. Bei Verwendung von stärkeren Lewis Säuren als Zinkhalogeniden zum Beispiel Zinnhalogeniden oder Titan(IV)-Chlorid, wird die Zugabe von Nukleophilen Additiven wie Ammoniumsalze, Ethern oder Estern nötig, um eine lebende Polymerisation erhalten zu können. Neben diesen gängigen Initiatorsystemen ist es weiterhin möglich IBVE mit dem HCl-IBVE als Initiator in Gegenwart eines geeigneten Ammoniumsalzes in polaren Lösungsmitteln lebend karbokationisch zu polymerisieren.⁷²

Tabelle 2 Verschiedene Initiatorsysteme und Reaktionsbedingungen für die lebende karbokationische Polymerisation von Isobutylvinylether (IBVE)

Initiatorsystem (Initiator/LA)	Additiv	Reakt.-temp. [°C]	Lösungsm.	Lit.
HI/I ₂ , M(acac) _n ^a , ZnI	-	-40 – 40	Hexan, Toluol, MCHx, MeCl, DCM, CCl ₄	18-19,73-75
HCl/ZnCl ₂ , EtAlCl ₂	-	-78°C	Nitromethan/DCM	76
Benzoessäure Derivate/ZnCl ₂	-	0	Toluol	77
funkt. HCl-IBVE/ZnCl ₂ , multifunkt. Ini./EtAlCl ₂	1,4-Dioxan	-15	DCM	78
HCl, HX-IBVE ^b /ZnCl ₂ , SnX ₄ ^c , LA = MX _n ^d	nBu ₄ N ⁺ Y ^{-g} , nBu ₄ P ⁺ Y ^{-g} , EA, 1,4-Dioxan, THF	-40 – -15	DCM, Toluol	72,79-81
Hexa(X-methyl)-melamin/ZnX ₂ ^e	Diethylether	-45	DCM	82-83
HCl, HCl-IBVE/TiCl ₄ +nBu ₄ NCl, TiCl ₄	-, DMA, nBu ₄ NCl	-100 – -20	DCM, DCM/Hexan	84-85
Carbonsäuren, Essigsäure, IBVE-Essigsäurederivat/EtAlCl ₂ , SnX ₄ ^f , ZnCl ₂ , EtAlCl ₂ /SnCl ₄	Carboxylate, Ester (EA), Ether (1,4-Dioxan, THF, Diethylether), DtBP	-70 – 40	Hexan, Toluol	86-92

^a M(acac)_n, M = Zn, Fe, Al; ^b HX-IBVE, X = Cl, I; ^c SnX₄, X = Cl, Br; ^d LA = MX_n = Al, Sn, Fe, T, Zr, Hf, Ga, In, Si, Ge, Bi);

^e Hexa(X-methyl)-melamin bzw. ZnX₂, X = Cl, I; ^f SnX₄, X = Cl, Br, I; ^g nBu₄N⁺Y⁻ und nBu₄P⁺Y⁻, Y = Cl, Br, I, CH₃CO₂

Weitere Vinylether-Monomer (siehe Tabelle 3) wurden in Hinsicht auf lebend karbokationische Blockcopolymerisationen mit IB durch Kennedy et al.⁸⁴⁻⁸⁵ und Faust et al.⁹³⁻⁹⁴ untersucht. Mit Hilfe der Abspaltung der Silylgruppen von Si-haltigen Vinylether-Monomeren wurden Polyalkohole lebend

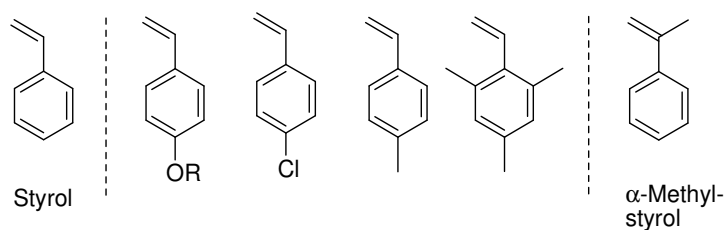
dargestellt.^{87,95} Weiterführend konnten ebenfalls durch die Abspaltung von Acetyl- bzw. Phtaloyl-schutzgruppen Glycopolymere auf der Basis von Polyvinylethern dargestellt werden.⁹⁶

Tabelle 3 Weitere Vinylether-Monomere mit den entsprechenden Initiatorsystemen und Reaktionsbedingungen

Monomer	Initiatorsystem (Initiator/LA)	Additiv	Reakt.-temp. [°C]	Lösungsm.	Lit.
n-Butyl-	chirale Ti-Komplexe+MAO	-	30	Chlorobenzol	97
tert-Butyl-	1-Isobutoxy-ethylacetat/ Et _{1,5} AlCl _{1,5}	THF	-20	Hexan	98
tert-Butyl-, Cyclohexyl- esterfunkt.	TMPCl+1,1-Ditolylethylene/ Ti(OIp) ₄ /TiCl ₄ = 1,6-1,8 HI/ZnI ₂	DtBP, -	-80	Hexan/MeCl	93-94
Si- beinhaltende	IBVE-Essigsäurederivat/Et _n AlCl _n (n=1,5 – 2)	EA, -	-20 – 0	Toluol, Hexan	87,95
Butylphenyl- carbammat	HCl/ZnCl ₂	-	-30	MeCl	99
Chloroethyl-	α-Cl- bzw. α-Br-ether, 1,3-Diethoxy- 1,3-diiodo-propan, IBVE-Essigsäure- derivat /ZnX ₂ (X = Cl, I), EtAlCl ₂	-, gehind. Pyridine, Trialkylamine, Methylchloroacetat	-40 – 0	Toluol, Hexan, DCM	87,100- 101
geschützte OH- und Amino-VE	IBVE+Trifluoroessigsäure/ EtAlCl ₂	1,4-Dioxan	0	Toluol	96

1.1.4.2 Styrol und substituierte Styrole

Die Entwicklung der kontrollierten/lebenden kationischen Polymerisation von Styrol und dessen Derivaten steht weit hinter der Entwicklung von Vinylether und Isobutylene zurück. Unter Polymerisationsbedingungen, die vergleichbar mit IB sind, ist die Polymerisationsgeschwindigkeit der Wachstumsreaktion von Styrol etwa 60 mal schneller als die Deaktivierung, was wesentlich höhere Polydispersitäten und einen Verlust der Molmassenkontrolle verursacht.¹⁰ Der Grund hierfür ist die wesentlich geringere Stabilität des Styrol-Kations, trotz konjugiertem π -System und Resonanzstabilisierung der Ladung, als zum Beispiel das Vinylether-Kation und damit ist eine Kontrolle schwieriger zu realisieren. Weiterhin besteht die Möglichkeit gut-definierte Polystyrole mittels lebender anionischer oder kontrollierter radikalischer Polymerisation recht einfach herzustellen. Dennoch entwickelte sich ein Interesse an der lebenden kationischen Polymerisation von Styrol, insbesondere in Hinsicht auf die Möglichkeit an Blockcopolymerisationen mit zum Beispiel Isobutylene, sodass es mittlerweile eine Vielzahl an Polymerisationssystemen gibt, mit denen Styrol und dessen Derivate über einen lebenden kationischen Mechanismus dargestellt werden können. Kennedy et al.¹⁰² und Faust et al.¹⁰³ nutzen Polymerisationssysteme (siehe Tabelle 4), die dem von Isobutylene vergleichbar sind und legten damit die Grundlage für die Blockcopolymerisation von Styrol mit IB mittels sequenzieller Monomerzugabe und demzufolge für die weitere Entwicklung von thermoplastischen Elastomeren.^{2,104}



Schema 4 Styrol und Beispiele für substituierte Styrole, die unter anderem lebend kationisch polymerisiert werden können.

In Tabelle 4 sind verschiedene Initiatorsysteme und Reaktionsbedingungen für die lebende karbokationische Polymerisation von Styrol gezeigt. Die Initiatorsysteme basieren meist auf einem Alkylhalogenid (vorrangig Chlorid) in Verbindung mit einer Lewis Säure mittlerer Stärke wie SnCl_4 oder $\text{TiCl}_3(\text{OiPr})$, in Gegenwart der Lewis Base $n\text{-Bu}_4\text{NCl}$ bzw. des Protonenfängers DtBP in einem Temperaturbereich von $-80 - 20^\circ\text{C}$.

Tabelle 4 verschiedene Initiatorsysteme und Reaktionsbedingungen für die lebende karbokationische Polymerisation von Styrol

Initiatorsystem (Initiator/LA)	Additiv	Reakt.-temp. [$^\circ\text{C}$]	Lösungsm.	Lit.
$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}/\text{SnCl}_4$	$n\text{-Bu}_4\text{NCl}$	0	MeCl	105
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{Ph})\text{X}$ (X = Br, Cl)/ SnCl_4	-, $n\text{-Bu}_4\text{NX}$ (X = Cl, Br, I)	-15 – 20	DCM, MeCl, Chloroform	106-109
HCl-funkt. VE/ SnCl_4	$n\text{-Bu}_4\text{NCl}$	-15	DCM	110
HCl-Styrol/ $\text{TiCl}_3(\text{OiPr})$	$n\text{-Bu}_4\text{NCl}$	-80 – -40	DCM	111
1,4-bis(CH_3CHCl)Ph/ SnCl_4	DtBP	-15	Chloroform	112
TMPCl, HCl-p-Me-S/ TiCl_4	DMA, DtBP, $n\text{-Bu}_4\text{NCl}$	-80	MeCl/MCHx, Hexan	59,102-103,113
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{Ph})\text{OH}/\text{BF}_3\text{OEt}_3$	DTBMP, $n\text{-Bu}_4\text{NOH}$	0	DCM	114

Nachdem bereits Kwon et al.¹⁰⁹ eine Abhängigkeit des lebenden Charakters der Polymerisation von der Polarität des Lösungsmittels und der Reaktionstemperatur gefunden hatten, analysierten De und Faust in Zusammenarbeit mit Mayr et al.¹¹⁵ die kinetischen Grundlagen der lebenden Styrol-Polymerisation in Hinblick auf Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten sowie die Einflüsse von Temperatur, Lösungsmittelpolarität und Art der Lewis Säure. Hierbei fanden sie heraus, dass die absolute Wachstumskonstante k_p^\ddagger im Temperaturbereich von -50 bis -80°C gegen Temperaturänderungen unempfindlich ist und somit die Wachstumsreaktion keine enthalpische Barriere aufweist. Das wiederum wird durch Mayr's¹¹⁶ Untersuchungen bestätigt, die besagen dass schnelle Reaktionen von Karbokationen mit π -System unabhängig von der Temperatur sind und nur leicht mit steigender Polarität des Lösungsmittels steigen. Auch die Art der Lewis Säure hat keinen Einfluss, da gleiche Werte für k_p^\ddagger sowohl mit TiCl_4 als auch mit SnCl_4 erhalten wurden. Das widerspricht früheren Postulaten von Sawamoto et al.¹¹¹, dass die Lewis Säurestärke der Monomerreaktivität entsprechen muss, um einen lebenden Mechanismus erhalten zu können.

Aufgrund der Ergebnisse früherer Untersuchungen kamen Faust et al.⁵⁹ zu der Schlussfolgerung, dass die lebende Natur dieser Polymerisation nicht auf der Stabilität des Karbokations basiert.

Neben den π -Konjugationen und der Resonanzstabilisierung des Benzylkations, wirken sich auch Substituenten am Aromaten entweder aktivierend (*p*-Methoxy) oder deaktivierend (*p*-Halogenide) auf das Monomer aus. Weiterhin müssen zu den induktiven und konjugativen Effekten auch mögliche Hyperkonjugationen (*s-p*) berücksichtigt werden.¹⁰⁴ Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit zu Vinylethern (zwischen Vinylgruppe und der Alkoxygruppe ist hier in dem Fall nur ein Phenylring), sind die *p*-Alkoxystryrole die reaktivsten der bislang untersuchten Styrolderivate und bilden damit auch relativ stabile wachsende Karbokationen, obwohl die Reaktivität deutlich geringer ist als bei Alkylvinylethern.² So zeigen Untersuchungen von Faust und De¹¹⁷, dass elektronenschiebende Substituenten am Phenylring einen Anstieg der Reaktivität der Monomere bewirken, zugleich allerdings die Reaktivität des entsprechenden Kations abnimmt. Unter Betrachtung der k_p -Werte, welche für *p*-Methoxystyrol (*p*-MeO-S) und 2,4,6-Trimethylstyrol wesentlich geringer sind als bei Styrol, wird geschlussfolgert, dass der Anstieg der Reaktivität der Monomere wesentlich geringer ist als die Abnahme der Reaktivität der Kationen. Zu dieser Klasse an alkylsubstituierten Styrolderivaten werden *p*-Methylstyrol, *p-tert*-Butylstyrol und 2,4,6-Trimethylstyrol gezählt. In der Reaktivität sind diese Styrolderivate durch die leichten Elektronen-schiebenden Eigenschaften der Substituenten zwischen *p*-Alkoxystryrol und Styrol einzuordnen, sodass Initiatorsysteme beider Monomertypen verwendet werden können. (siehe Tabelle 4 und Tabelle 5) Die Chlororderivate haben im Gegensatz zu den Alkylderivaten eine wesentlich verringerte Reaktivität aufgrund des elektronenziehenden Substituenten in *para*-Position. Kinetische Untersuchungen zur lebenden karbokationischen Polymerisation von *p*-Chlorostyrol (*p*-Cl-S) von De und Faust¹¹⁸ zeigten, dass die Wachstumsreaktion diffusionslimitiert ist. Der Vergleich der Homopolymerisation von Styrol, *p*-Methylstyrol (*p*-Me-S) und *p*-Chlorostyrol durch Kennedy et al.¹¹³ unter gleichen Polymerisationsbedingungen zeigt, dass für die lebende karbokationische Polymerisation von Styrol und *p*-Methylstyrol die Gegenwart einer Lewis Base (wie *n*-Bu₄NCl) notwendig ist. Diese Beobachtung wird auf den Einfluss des Salzes auf die Art der aktiven Spezies (undissoziierte Ionenpaare) zurückgeführt. Für die lebende karbokationische Polymerisation von *p*-Chlorostyrol spielt die Gegenwart einer Lewis Base keine Rolle, was auf die elektronenziehenden Eigenschaften des Cl-Substituenten und den daraus resultierenden undissoziierten Ionenpaaren als aktive Spezies zurückgeführt wird. Generell kann man sagen, dass k_p wesentlich durch die Reaktivität des Kations bestimmt wird. Die relative Reaktivität von *p*-substituierten Styrolderivaten in der lebenden kationischen Polymerisation (in Dichlormethan (DCM)) ist unabhängig von dem Typus der kationischen Spezies P_n^+ , allerdings gibt es keine quantitativen Aussagen bezüglich der Reaktivität der lebenden Polymerkette.¹¹ Im Vergleich mit diesen lebenden karbokationischen Polymerisationen ist die Struktur von α -Methylstyrol (α -Me-S) sowohl vorteilhaft

als auch von Nachteil. Die zusätzliche Methylgruppe am α -Kohlenstoff hat zur Folge, dass wachsende Karbokationen tertiärer Natur und somit thermodynamisch stabiler sind. Allerdings ist diese Methylgruppe wesentlich anfälliger für β -Protoneliminierung (Kettentransfer), was auf die erhöhte Anzahl an möglichen abstrahierbaren Protonen zurückzuführen ist. Ein weiterer wichtiger Aspekt dieses Monomers ist dessen geringe Ceiling Temperatur, die geringe Polymerisationstemperaturen nötig macht. Inden kann weiterhin als zyklisches Analog für β -Methylstyrol angesehen werden. Die lebende karbokationische Polymerisation von Inden ist zum Einen wegen der hohen Glasübergangstemperatur, zum Anderen wegen der angenommenen Abwesenheit von Kettentransferreaktionen von Interesse.² Da die Gegenwart von Additiven keinen Einfluss auf das Polymerisationsverhalten zeigt, wird davon ausgegangen, dass es sich im Fall von Inden um eine konventionelle karbokationische Polymerisation handelt.¹¹⁹⁻¹²²

Tabelle 5 Initiatorsysteme für die lebende karbokationische Polymerisation von Styrolderivaten wie p-Alkoxy (p-MeO-S, p-tBuO-S)-, Alkyl (p-Me-S, 2,4,6-Trimethyl-S)- und Chlorostyrol (p-Cl-S) sowie α -Methylstyrol (α -Me-S)

Monomer	Initiatorsystem (Initiator/LA)	Additiv	Reakt.-temp. [°C]	Lösungsm.	Lit.
p-MeO-S, α -Me-S	I ₂	-	-60 – 0	CCl ₄ , SO ₂ /DCM	123-124
p-Me-S, 2,4,6-Trimethyl-S	Ester (Cumyl-acetat, -propionat, 2,4,6-Trimethyl-S-, p-Me-S-acetat/BCl ₃)	-	-50 – -30	MeCl, EtCl	125-126
p-MeO-S, p-tBuO-S, p-Me-S	HI, HI-funkt. VE, HI-tri-funkt. VE/ ZnX ₂ ^a	-, n-Bu ₄ NI	-15 – 25	Toluol, DCM	127-131
p-Me-S, p-MeO-S, p-Cl-S, α -Me-S	HCl-S, p-Me-S-, p-MeO-S-, 2,4,6-Trimethyl-S-HCl, HCl-funkt. VE, HCl-2-Chloroethyl VE /SnX ₄ ^b	-, n-Bu ₄ NCl, DtBP	-78 – 25	DCM	110,117,132-134
2,4,6-Trimethyl-S	HCl-2,4,6-Trimethyl-S/GaCl ₃ , BCl ₃	-, DtBP	-70 – -20	DCM	135-136
p-Cl-S, p-Me-S, α -Me-S	TMPCl, HCl-p-Me-S, HCl-p-Cl-S/TiCl ₄	-, DMA + DtBP, DtBP, n-Bu ₄ NCl, Et ₃ N, n-Bu ₄ NCl + DtBP	-80 – -30	MeCl/n-Hexan, MCHx	113,118,137, 138-141
p-MeO-S	HCl-p-MeO-S, HOSO ₂ R ^c , (HO) ₂ POR ^d / Ln(OSO ₂ CF ₃) ₃ ^e	-, DtBMP, RN(CH ₃) ₃ X ⁱ , Dodecylbenzylsulfonsäure	10 – 30	Toluol, CCl ₄ /H ₂ O, Bromobenzol/H ₂ O	142-146
p-Me-S	Acetylperchlorat	-, n-Bu ₄ NClO ₄	-78	MeCl, DCM/Toluol	126
p-MeO-S, p-tBuO-S	HI/I ₂ , ZnI ₂	n-Bu ₄ NX ^k	-15 – 25	Toluol, MeCl, DCM	147-148
p-Me-S, p-OH-S, p-tBuO-S, p-Cl-S	p-MeO-S-R ^f , CH ₃ CH(Ph)OH/ BF ₃ OEt ₂	H ₂ O, H ₂ O/DTBMP	-15 – 60	CH ₃ CN, CH ₃ CN/DCM, DCM	114,149-150
α -Me-S, p-Cl- α -Me-S	TMP-1,1-Diphenylethylene-Cl, Di- α -Me-S-HCl /SnX ₄ ^g , BCl	DtBP	-80 – -60	MeCl/n-Hexan, MeCl/MCHx	151-154
α -Me-S	BX ₃ ^h	DtBP	-80 – -40	DCM, DCM/n-Hexan	155

^a ZnX₂, X = Cl, I; ^b SnX₄, X = Br, Cl; ^c HOSO₂R, R = CH₃, Ph-p-CH₃, Ph-p-NO₂; ^d (HO)₂POR, R = Ph, Ph-*o,m,p*-NO₂; ^e Ln(OSO₂CF₃)₃, LN = Yb, Sc, Dy, Sm, Gd; ^f p-MeO-S-R, R = -HCl, -Essigsäure, -Ethanol, -H₂O; ^g SnX₄, X = Br, Cl; ^h BX₃, X = Br, Cl, I; ⁱ RN(CH₃)₃X, R = C₁₂H₂₅, CH₃; X = Br, Cl; ^k n-Bu₄NX, X = I, Br, Cl, ClO₄;

In Tabelle 5 sind Initiatorsysteme sowie die entsprechenden Polymerisationsbedingungen für genannten Styrolderivaten (p-Alkoxy (p-MeO-S, p-tBuO-S)-, Alkyl (p-Me-S, 2,4,6-Trimethyl-S)- und p-Cl-S sowie α -Me-S) dargestellt. Generell können für Polymerisationssysteme in Abwesenheit eines Additives, meist in Verbindung mit ZnX_2 ($X = Cl, I$), BCl_3 oder SnX_4 ($X = Br, Cl$) als Lewis Säuren lebende Mechanismen erreicht werden. In Gegenwart eines Additives, wie der Lewis Base n-Bu₄NX ($X = I, Br, Cl, ClO_4$) sowie DMA, DtBP oder Et₃N können auch stärkere Lewis Säuren, wie $TiCl_4$ eingesetzt werden. Unter Verwendung von Triflaten der Lanthanoide Sc, Dy, Sm, Gd und insbesondere Yb als wasserunempfindliche Lewis Säuren, wird die lebende Polymerisation von p-MeO-S in Gegenwart von Wasser bzw. in Suspension erreicht. Ähnliche Möglichkeiten bietet die Verwendung von Bortrifluoretherat (BF_3OEt_2) als Lewis Säure für die lebende Polymerisation von p-Me-S, p-Cl-S, p-tBuO-S sowie die direkte Polymerisation von p-Hydroxystyrol (p-OH-S) und dessen Copolymerisation mit p-MeO-S in Gegenwart von Wasser. Die Verwendung von Polymerisationsbedingungen, ähnlich der von IB ($TiCl_4$ bzw. BCl_3 als Lewis Säure, DtBP bzw. DMA + DtBP, -80°C, MeCl/MCHx bzw. MeCl/n-Hexan), wurden für die spätere Blockcopolymerisation mit IB untersucht und entwickelt. Mittels dieser Polymerisationsbedingungen bestimmten Dimitrov und Faust¹⁵⁶ die kinetischen Parameter (wie k_p) und untersuchten die Konkurrenzpolymerisation von α -Me-S mit p-Me-S, IB, S und p-Cl-S. Unter Vergleich der Reaktivität (\sim Copolymerisationsparameter k_{12}) der verschiedenen Monomere zum Polymer- α -Me-S-Kation bzw. verschiedener Polymer-Kationen mit α -Me-S. Sie stellten fest, dass der Einfluss der Substituenten auf die Reaktivität der Karbokationen wesentlich stärker ist, als auf die Monomer-Reaktivität. Dieser Zusammenhang ist in Abb. 2 in Form des Vergleiches der Nukleophilie-Parameter mit den Elektrophilie-Parametern der entsprechenden monomeren (für IB und S dimeren) Kationen dargestellt. Diese Darstellung basiert auf den Reaktivitätsuntersuchungen durch Mayr et al.¹⁵⁷⁻¹⁶¹ zu diversen Nukleophilen mit verschiedenen karbokationischen Elektrophilen. Für p-Me-S wurde nur ein N-Wert von 1,7¹⁶⁰ aufgeführt, weshalb dieses Monomer in der Darstellung Abb. 2 fehlt. Der Zusammenhang zwischen N- und E-Parametern ist nahezu linear und reiht die Monomere, wie bereits in der Reaktivitätsskala siehe Schema 2 dargestellt, nach deren N-Parametern auf (p-Me-S reiht sich zwischen α -Me-S und IB ein). P-Cl-S fällt als Monomer aufgrund dessen geringer Nukleophilie ($N = 0,25$)¹⁵⁸ im Vergleich zur relativ hohen Elektrophilie ($E = 5,95$)¹⁶¹ zu IB und S aus dem linearen Zusammenhang.

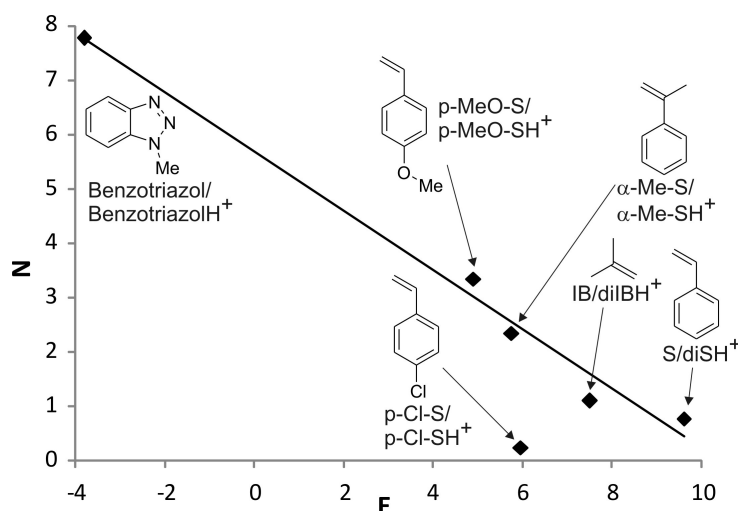


Abb. 2 N-E-Gegenüberstellung einiger karbokationisch polymerisierbarer Monomere und deren entsprechender Kationen. Nukleophilie-Parameter N für Benzotriazol, p-MeO-S, α -Me-S, p-Cl-S, IB und S wurden in Lit.¹⁵⁷⁻¹⁶⁰. Elektrophilie-Parameter E für die entsprechenden Kationen nach Lit.^{115,157-159,161}

1.1.4.3 Polyisobutylene

Isobutylene ist das am intensivsten untersuchte Monomer und kann ausschließlich über einen kationischen Mechanismus polymerisiert werden.¹⁰ Die ersten Oligomere von Isobutylene wurden bereits 1873 von A. M. Buttlerow und V. Gorjainow mittels starker Säuren erhalten.¹⁶² Die industriell relevanten PIB werden ausschließlich über einen konventionellen karbokationischen Mechanismus dargestellt. Die Zusammensetzung, Struktur, Molmasse und physikalischen Eigenschaften der Polymere wird über die Wahl der Lösungsmittel, Temperaturen, Initiatoren und die Zusammensetzung des Polymerisationsgemisches zu Reaktionsbeginn kontrolliert und gesteuert. Demzufolge werden immer wieder neue Initiatoren/Katalysatoren¹⁶³⁻¹⁶⁶ für karbokationische Darstellung von Polyisobutylene entwickelt.

Die lebende Polymerisation von Isobutylene wurde von Faust und Kennedy 1986 entdeckt und veröffentlicht.^{11,20-21} Hierfür verwendeten sie ein Initiatorsystem aus tertiären Estern und BCl_3 bei Temperaturen von -10 bis -50°C in Chloroform bzw. Dichlormethan und Chlorethan. Wenig später folgten eine Vielzahl an Arbeiten zu weiteren Initiatorsystemen, Polymerisationsbedingungen sowie kinetische Untersuchungen und damit Schlussfolgerungen auf den Mechanismus der lebenden karbokationischen Polymerisation von IB.⁵⁶

Eigenschaften und Anwendungen von Polyisobutylene

Polymere auf der Basis von Polyisobutylene (PIB) haben ein besonderes Eigenschaftsprofil. Sie zeichnen sich durch ihre UV- und thermooxidative Stabilität^{15,167}, sowie durch die gesättigte Struktur der Hauptkette und deren mechanischen Eigenschaften aus^{15,168-169} (unter anderem eine niedrige Glasübergangstemperatur T_g). Die mechanischen Eigenschaften von PIB werden von den jeweiligen Molekulargewichten stark beeinflusst, so dass niedermolekulares ($M_n < 5000$ g/mol) PIB durch seinen

ölig-viskosen Charakter als Kleber oder Dichtungsmasse eingesetzt wird.¹⁶⁹⁻¹⁷⁰ Höhermolekulares PIB ($M_n \gg 10000$ g/mol) weist eine plastisch-klebrige Morphologie bis zu kautschukähnlichen mechanischen Eigenschaften¹⁶⁹ auf und wird entsprechend als Rohstoff für Kaugummi eingesetzt, aber auch als Beschichtungsmaterial in der Reifenindustrie.^{8,170} Weiterhin weisen PIB-Polymere eine hohe Gasundurchlässigkeit¹⁷¹ auf und finden demzufolge als Zumischung für Massenkunststoffe wie PE-LD Anwendung. Aufgrund der sehr guten Biokompatibilität und –stabilität¹⁷² von Polyisobutylen sind ebenfalls zahlreiche Anwendungen im humanmedizinischen Bereich möglich.

Zusammengefasst sind Anwendungen von niedermolekularem PIB als Additive in Schmiermitteln, in Kraftstoffen bzw. Ölen, in Dichtungen und Dichtungsmassen, in druckempfindlichen Haftmitteln und Heißklebern, in Beschichtungen und Haftvermittlern für Nahrungsmittelverpackungen möglich. Auch für Kosmetikprodukte findet niedermolekulares PIB Verwendung, sowie als Betonversiegler, als Modifizierungsreagenz für Kautschuke, als Weichmacher für Harze, als Modifizierungsreagenz für Asphalt und Bitumen, für Kabelisolationen und als Imprägniermittel für Nichtleiter, etc. PIB mit mittleren und hohen Molmassen wird in Dichtmitteln und Klebstoffen, als Weichmacher in Wachsen und Bitumen und als Füllstoff in Thermoplasten angewendet. Puskas et al.¹⁶⁸ untersuchten die einzigartigen mechanischen, dynamischen Eigenschaften von PIB in Abhängigkeit des Molekulargewichtes. Storey et al.¹⁷³ untersuchten die Morphologie, dynamisch-mechanischen Eigenschaften von linearen und sternverzweigten PIB-PS Blockcopolymeren. Sie verwendeten Polymeren in einem Molekulargewichtsbereich von 28000 – 70000 g/mol und einem Volumenanteil von PS von 15 – 55%. Sie stellten fest, dass ein Volumenanteil an PS $\geq 35\%$ zu einer Verbesserung der elastomeren Eigenschaften aufgrund der höheren Festigkeit durch die Gegenwart von PS führt.

Für eine lebende karbokationische Polymerisation von Isobutylen sind ausnahmslos binäre Initiatorsysteme notwendig, die aus einem Initiator (Kationogen) und einem Aktivator (Coinitiator oder Lewis Säure) bestehen. Die Lewis Säuren sind in den meisten Fällen Bor- oder Titanchlorid-Verbindungen, mit wenigen Ausnahmen können auch Organoaluminium-Halogenide verwendet werden (siehe Tabelle 6). Die Initiatoren bestehen in den meisten Fällen aus einem Ester, einem Ether (kurzkettig, vor allem Methoxy-), einem Alkohol oder einem Chlorid.² Unter Verwendung von Organoaluminium-Halogeniden als Lewis Säuren zeigt sich, dass für den lebenden Charakter der Polymerisation keine Zugabe an polaren Additiven nötig ist.

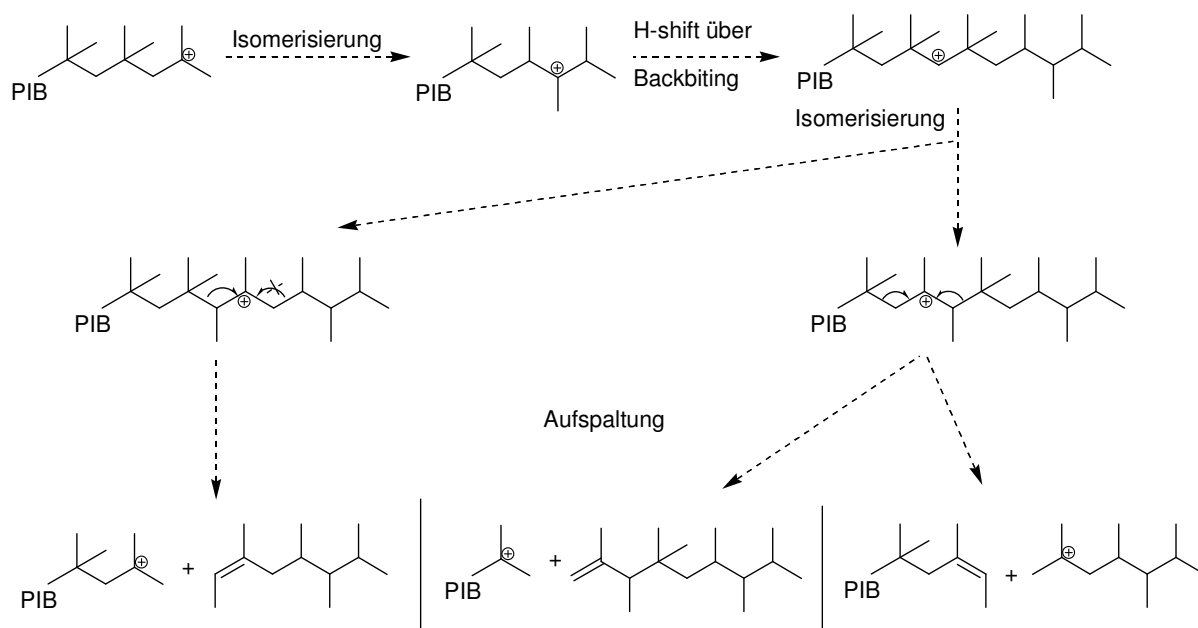
Initiatorsysteme mit einem nukleophilen Gegenanion basieren meist auf BCl_3 -Systemen ohne zugegebene externe Additive. Für die ausreichende Aktivität dieser Systeme sind polare Lösungsmittel notwendig. Mit der Gegenwart von Protonenfängern und ED werden vergleichbare/schnelle Polymerisationsraten, kontrollierte Molmassen (unabhängig von der schlechten Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln) sowie schmale Molmassenverteilungen möglich.¹⁷⁴

Um eine lebende Polymerisation erhalten zu können, muss die Reaktionstemperatur in einem Bereich von -40 bis -80°C liegen.

Tabelle 6 Beispiele für verschiedene Lewis Säuren für die lebende karbokationische Polymerisation von IB und den entsprechenden Polymerisationsbedingungen

Initiatorsystem (LA/Initiator)	Additiv	Reak.Temp. [°C]	Lösungsm.	Lit.
TiCl ₄ /TMPCl	DtBP	-80 – 50	MeCl/Hexan	25
BCl ₃ /5-tert-Butyl-DCC	2,4-DMP	-80 – -30	MeCl	175
Et ₂ AlCl, Me ₂ AlCl, MeAlCl ₂ , Me _{1,5} AlCl _{1,5} / Dicumylazid, 5-tert-Butyl-DCC, TMPCl	-, DtBP	-80 – -20	DCM, MeCl/n- Hexan	36,176-178

In Schema 5 ist der Mechanismus der Umlagerungen bzw. Isomerisierungen der Carbeniumionen dargestellt, die bei der Polymerisation von IB mit einer LA (TiCl₄ bzw. EtAlCl₂) stattfindet.^{43,50,179} Dadurch ist das aktive Zentrum nicht länger am Ende der Kette lokalisiert und es kommt zu einer thermodynamischen Stabilisierung, was eine sterische Hinderung der Ionen und demzufolge eine geringere Reaktivität (= pseudo-terminiert) bewirkt. Diese Umlagerungen finden in jedem Fall statt, sind allerdings unter regulären Bedingungen nicht nachweisbar, da deren Geschwindigkeitskonstante offensichtlich geringer ist als die der Wachstumsreaktion. Bei geringeren Initiatorkonzentrationen treten die beobachteten Umlagerungen vermehrt auf. Es wird vermutet, dass die pseudo-terminierten Kettenenden in Gegenwart von unreaktiertem Monomer langsam erneut initiiert werden können. Dieser Fall konnte nur über die Gegenwart eines geringen Anteils an kurzkettenverzweigtem PIB im entsprechenden Polymer nachgewiesen werden.



Schema 5 Mechanismus nach Faust et al.^{43,179} der auftretenden Isomerisierungen bei der IB-Polymerisation.

Auf ein ähnliches Verhalten wurde ebenfalls bei Untersuchungen des Einflusses der Reaktionstemperatur auf die Polymerisation geschlossen. Bei Polymerisationen im Temperaturbereich $\leq -40^{\circ}\text{C}$ bis -60°C findet zwar kein Kettentransfer zu Monomeren statt, da die M_n -Umsatz-Kurven linear verlaufen, allerdings treten irreversible Abbruchreaktionen auf und zeigen sich in vermehrten olefinischen Endgruppen sowie einem um etwa 10% größere PDI. Dadurch wurde auf einen nichtlebenden Charakter der Polymerisation geschlossen. Die Schlussfolgerung aus diesen Beobachtungen ist, dass die lebenden bzw. nichtlebenden karbokationische Polymerisationen nicht durch eine besondere aktive Spezies bestimmt werden, sondern auf dem Vorhandensein von reversiblen Abbruchreaktionen und der Unterdrückung von Kettentransferreaktionen durch ausgewählte Reaktionsbedingungen beruhen.^{15,54} Kinetische Betrachtungen des Einflusses von Temperaturänderungen, unterschiedlichen Lösungsmittelpolaritäten und verschiedener Lewis Säuren (TiCl_4 , Me_2AlCl und BCl_3) auf die Wachstumskonstante (der Ionenpaare) k_p^{\pm} zeigten, dass die Wachstumskonstante unabhängig von der gewählten Lewis Säuren und Temperaturen ist, sowie nur wenig mit steigender Polarität des Lösungsmittels zunimmt.²⁵ Die unterschiedlichen Reaktionsbedingungen zeigten jedoch einen großen Einfluss auf die gesamte Polymerisationsrate, was auf den Einfluss der unterschiedlichen Reaktionsbedingungen auf die Konzentration an aktiven Zentren zurückgeführt wird. Das bestätigen auch Untersuchungen eines Gemisches aus $\text{TiCl}_4/\text{TiBr}_4$ als Coinitiator (aktive Spezies = $\text{Ti}_2\text{Cl}_x\text{Br}_{(8-x)}$), die ergaben, dass ein allmählicher Ligandenaustausch vom Chlorid zum Bromid stattfindet, der eine Abnahme der Lewis Säure Stärke verursacht. Das bewirkt wiederum die Abnahme der Geschwindigkeitskonstante der Ionisation.¹⁸⁰

Goedel et al.¹⁸¹ polymerisierten deuteriertes und partiell deuteriertes Isobutylen, indem sie 2,4,4-Trimethyl-2-methoxypentan, 2-Chloro-2,4,4-Trimethylpentan und 2-Phenyl-2-propanol als Initiatoren in Verbindung mit TiCl_4 bzw. BCl_3 in Dichlormethan/Hexan bei -80°C verwendeten. Mit dieser Methode konnten ebenfalls PIB-Blockcopolymere aus deuteriertem und nicht deuteriertem IB dargestellt werden, sowie Polyisobutylen mit einer Sulfonat-Endgruppe.

1.1.4.4 Einfluss der Temperatur auf die lebenden karbokationische Polymerisation

Der Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist für Isobutylen (IB)^{15,50} und einige andere Monomere²⁶ untersucht worden mit dem Ergebnis, dass mit sinkender Temperatur die Polymerisation schneller wird.¹⁸² Begründet wird dieser Effekt unter anderem damit, dass die Aktivierungsenergie der Polymerisation scheinbar negativ ist. Matyjaszewski et al.²⁶ untersuchten den Einfluss der Temperatur auf die Geschwindigkeitskonstanten der Polymerisation von Styrol um die Grenzen der lebenden karbokationischen Polymerisation abschätzen zu können.

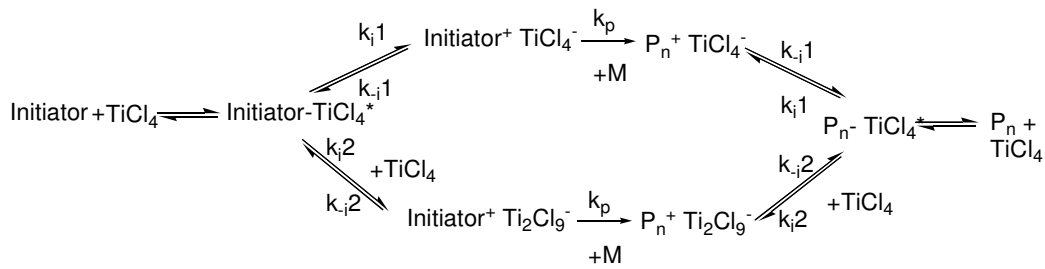
Untersuchungen der Polymerisation von IB ergaben, dass die Temperatur im Bereich von -40°C bis -80°C in Gegenwart einer Lewis Base keinen Einfluss auf die Molmassenverteilung hat.⁵⁴ Weiterhin

wurde nachgewiesen, dass es für diese Polymerisationen bei einer Reaktionstemperatur von $\leq -60^\circ\text{C}$ kein Anzeichen für Protonenabspaltung gibt und demzufolge von lebenden Bedingungen ausgegangen werden kann.¹⁵ Für Polymerisationsreaktionen mit einer Reaktionstemperatur von $> -60^\circ\text{C}$ herrschen nichtlebende Bedingungen, da irreversible Abbruchreaktionen wie vermehrte β -Protoneneliminierungen stattfinden, die in Verbindung mit einem vorhanden Protonenfänger zu irreversiblen Abbruchreaktionen führen (= Abbruch-Kettentransferreaktion). Kinetische Betrachtungen des Einflusses von Temperaturänderungen, neben unterschiedlicher Lösungsmittelpolaritäten und verschiedener Lewis Säuren (TiCl_4 , Me_2AlCl und BCl_3) auf die Wachstumskonstante (der Ionenpaare) k_p^\pm ergaben, dass die Wachstumskonstante unabhängig von der gewählten Lewis Säuren und Temperaturen ist und nur wenig mit steigender Polarität des Lösungsmittels zunimmt.²⁵ Weiterhin ist der ermittelte Bereich der Wachstumskonstante für die lebende karbokationische Polymerisation in der gleichen Größenordnung wie die der nichtlebenden Polymerisation und belegt damit, dass die karbokationische Polymerisation am gleichen aktiven Zentrum erfolgt und demzufolge kein besondere Art des aktiven Zentrums (stabilisiert, polarisiert usw.) im lebenden Polymerisationsmechanismus vorliegt.

1.1.4.5 Reaktionsordnung der Lewis Säure TiCl_4

Die Reaktionsordnung von TiCl_4 als Coinitiator für die lebende karbokationische Polymerisation von vor allem IB, aber auch Styrol, war lange umstritten. Unter der Verwendung von Lösungsmitteln mit geringerer dielektrischer Konstante als CH_2Cl_2 (DCM, meist ein Gemisch aus zum Beispiel CH_3Cl 40% und 60% Kohlenwasserstoffen wie Hexan oder Methylcyclohexan), zur Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit und in Gegenwart von ED Additiven, wurde für die Reaktionsordnung von TiCl_4 ein genereller Wert von 2 bestimmt.^{11,35,41-42,50,59} Unter besonderen Bedingungen konnte allerdings auch einer Reaktionsordnung zwischen 1 und 2 bestimmt werden.^{35,41-42,50,59} Als Voraussetzung für diese Beobachtung wird davon ausgegangen, dass sowohl das Verhältnis von $[\text{TiCl}_4]/[\text{RCI}]$,¹⁸³⁻¹⁸⁴ sowie die Verwendung von polaren Lösungsmitteln, unterschiedlich starken Lewis Basen¹⁸⁵ und die verwendeten Polymerisationstemperaturen eine Reaktionsordnung von 1 in Hinsicht auf TiCl_4 begünstigen. Bei kleinen Werten von $[\text{TiCl}_4]/[\text{RCI}]$ soll der Reaktionsmechanismus mit der Reaktionsordnung von 1 für TiCl_4 bevorzugt werden, siehe Schema 6 (obere Mechanismus), und bei Werten zwischen 4 und 20^{50} wird die Bildung von dimeren TiCl_4 (Ti_2Cl_9^+) bevorzugt, siehe Schema 6 (untere Mechanismus).¹⁸³⁻¹⁸⁴ Hierbei unterscheiden sich beide angenommenen Mechanismen ausnahmslos in der Reaktionsordnung der LA und k_{i1} bzw. k_{i2} sind als Geschwindigkeitskonstanten der Initiation der verschiedenen Reaktionsordnungen und k_{d1} bzw. k_{d2} als entsprechende als Geschwindigkeitskonstanten der Desaktivierung definiert. Die ermittelten Reaktionsordnungen lagen immer im Bereich zwischen 1 und 2, was damit begründet wird, dass

sowohl monomere als auch dimere Formen an TiCl_4 an der Wachstumsreaktion beteiligt sind (auch unter den Bedingungen welche die Reaktionsordnung von 1 begünstigen).⁵⁰



Schema 6 Schema für den Reaktionsmechanismus der lebenden karbokationischen Polymerisation für TiCl_4 nach Puskas et al.¹⁸³

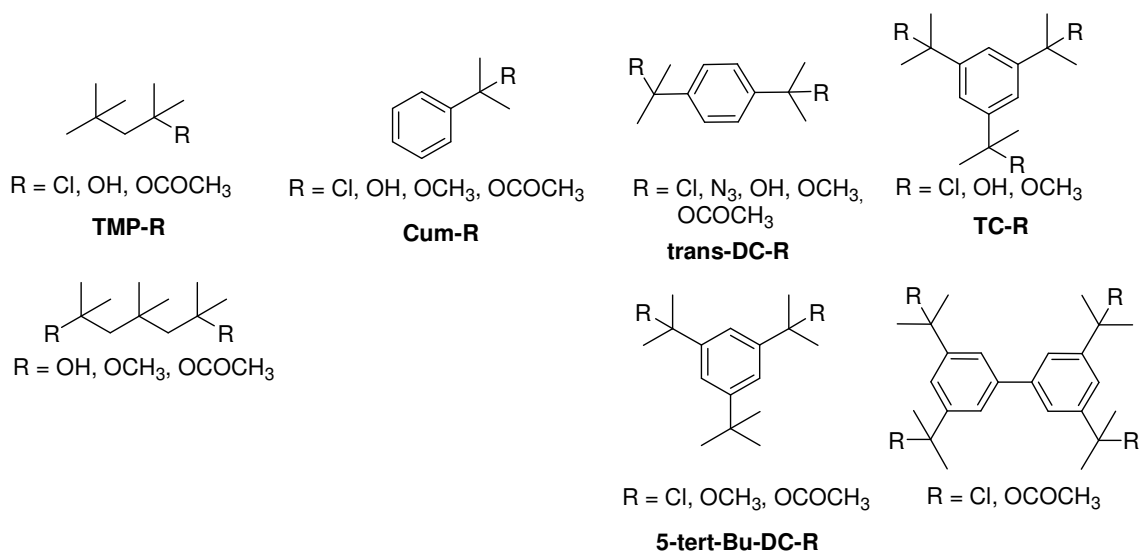
Nachdem der starke Einfluss der Temperatur auf die k_{app} -Werte nachgewiesen wurde (was durch die hohe Reaktionswärme zu erklären ist)¹⁸⁶, wurde auch unter den oben genannten Bedingungen für die Reaktionsordnung von 1 (TiCl_4) ebenfalls ein Wert von 2 ermittelt. Demzufolge ist die Reaktionsordnung von TiCl_4 unabhängig vom gewählten $[\text{TiCl}_4]/[\text{RCl}]$ -Verhältnis.

Neben der Reaktionsordnung selber, wird auch die Erklärung dieser in der Literatur kontrovers diskutiert. Es gibt zwei theoretische Ansätze für die Erklärung der Reaktionsordnung von TiCl_4 in der Größenordnung von 2. Storey et al.⁴² führen diese auf zwei nachfolgende Gleichgewichte zurück. Faust et al.²⁴ favorisieren als Erklärung das Vorhandensein von dimeren Konformationen an Ti_2Cl_8 , welche als solche eine wesentlich stärkere Friedel Crafts Säure darstellen² und unterstreichen diese Annahme mit den ab initio-Berechnungen von Webb und Gordon.¹⁸⁷

Die Reaktionsordnung für BCl_3 als Lewis Säure der Polymerisation von IB wurde von Storey et al.¹⁷⁵ als nahezu 1 ermittelt.

1.1.5 Initiatorsysteme der lebenden kationischen Polymerisation von Isobutylen

Für lebende karbokationische Polymerisationen, bei denen man höhere Molekulargewichte erreichen möchte, eignen sich ausschließlich organische tertiäre Halogenide, Ether oder Ester in wenigen Fällen auch Hydroxide bzw. pseudo-Halogenide als Initiatoren in Verbindung mit einer Lewis Säure wie TiCl_4 oder BCl_3 als Conitiator.^{15,23,35,56} Lebende karbokationische Polymerisation können mit mono- und multifunktionellen Initiatoren bzw. Initiatorsystemen initiiert werden. Einige Beispiele an häufig verwendeten Initiatorstrukturen sind in Schema 7 dargestellt. (Detaillierte Tabellen mit Initiatorstrukturen/Lewis Säure/Additiv und Lit. siehe Anhang)



Schema 7 Initiatorstrukturen sowie gängige Abkürzungen der Grundstruktur mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen der lebenden karbokationischen Polymerisation von IB.

Generell tragen multivalente Initiatoren oft reaktive Gruppen, die ursprünglich für die monofunktionelle Initiierung entwickelt wurden. Die tertiären Chlorid-Initiatoren sind die am häufigsten verwendeten Initiatoren, zu ihnen gehören 2-Chloro-2,4,4-trimethylpentan (TMPCI), (1-Chloro-1-methylethyl)benzol (CumCl), 1,4-bis(1-Chloro-1-methylethyl)benzol (trans-DCC), 1,3-bis(1-Chloro-1-methylethyl)-5-tert-butylbenzol (5-tert-Bu-DCC) und 1,3,5-tris(1-Chloro-1-methylethyl)benzol (TCC). Storey et al.⁴⁵ untersuchten die Initiationskinetik von 5-tert-Butyl-DCC, TMPCI und 2-Chloro-2,4,4,6,6-pentamethylheptan (TIBCl) (als Modell der lebende PIB-Ketten) und beobachteten zum ersten Mal durch Anwendung von real-time ATR-FTIR Methoden das Phänomen der „rapid monomer consumption/conversion“ (RMC) für die Polymerisation von IB mit 5-tert-Butyl-DCC. Die RMC tritt nicht bei aliphatischen Initiatoren auf und wird demzufolge unterschiedlichen Initiations- und später Wachstumsgleichgewichten aufgrund der strukturellen Unterschiede zugeordnet. Tertiäre Chlorid-Initiatoren sowie deren Methoxy-Derivate werden meist in Verbindung mit TiCl_4 und seltener mit BCl_3 als LA in Gegenwart von Protonenfängern bzw. ED verwendet. Gesondert zu erwähnen ist die erfolgreiche Initiation der lebenden karbokationischen IB Polymerisation mit dem pseudo-Halogenidinitiators 1,4-bis(1-Azid-1-methylethyl)benzol/ Et_2AlCl in Dichlormethan bei -50°C ¹⁷⁶. Nach Beendigung der Polymerisation können mit dieser Methode direkt quantitative, azid-funktionalisierte PIBe erhalten werden, deren zahlenmittlere Molmasse allerdings auf $M_n < 50000$ g/mol begrenzt ist. Die tert-Ester und Alkohole werden wiederum meist in Verbindung mit BCl_3 als Lewis Säure und seltener mit TiCl_4 verwendet. Additive als Protonenfängers bzw. ED werden ebenfalls wesentlich seltener verwendet. Die multifunktionellen Systeme sind vor allem für telechele und Blockcopolymere wichtig, sowie für multiarm- oder sternverzweigt Polymere. Bis zu 8 armige PIB-

Sternstrukturen konnten unter Verwendung von tert-Methoxy-Calixaren (siehe Abb. 3) in Verbindung mit $\text{BCl}_3/\text{TiCl}_4$ in zwei Schritten erhalten werden.¹⁸⁸

Gezielte Initiatorstrukturen können auch für die Einführung von α -Funktionalisierungen in das Polymer verwendet werden und damit die Darstellung von α,ω -telechelen PIB¹⁸⁹⁻¹⁹³ ermöglichen. Einige Initiatorbeispiele hierfür sind in Schema 8 dargestellt. Diese können unter anderem als Makromonomere (5-Chloro-3,3,5-trimethylhexyl-methacrylat) mit Methylmethacrylat¹⁹⁴ oder als Makroinitiatoren (5-Chloro-3,3,5-trimethylhexyl-acetat)¹⁹⁵⁻¹⁹⁶ für eine

anschließende „atom transfer radical polymerization“ (ATRP) genutzt werden. Unter Verwendung von BCl_3 als Initiator können weiterhin primäre und sekundäre amino-funktionalisierte PIBe erhalten werden.¹⁹⁷⁻¹⁹⁸ Eine weitere Anwendung für α,ω -telechele PIBe ist die Oberflächenmodifizierung von Silica-Wavern. Diese können sowohl mittels silylfunktionalisierten Initiatoren für die spätere „grafting-to“-Methode, als auch eine mit Initiator modifizierte Si-Oberflächen zur direkten Polymerisation von der Si-Oberfläche („grafting-from“-Methode) verwendet werden.¹⁹² Eine ähnliche Idee der „grafting-from“-Methode griffen Binder et al.¹⁹⁹ auf, um Si-PIB-Nanopartikel mit unterschiedlicher Polymerdichte auf der Oberfläche darzustellen.

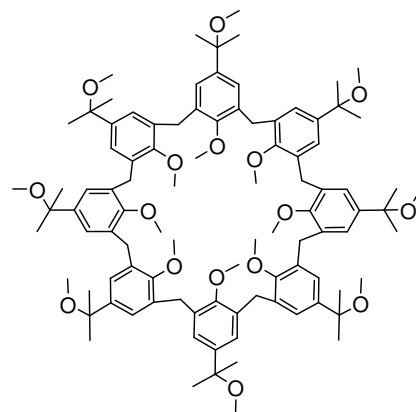
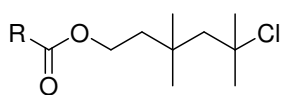
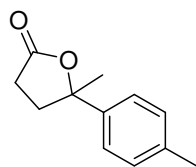


Abb. 3 8-armige Sterninitiator 5,11,17,23,29,35,41,47-(2-Methoxypropyl)-49,50,51,52,53,54,55,56-octamethoxy-calix[8]aren (tert-MeO-Calixaren) nach Kennedy et al.¹⁸⁸

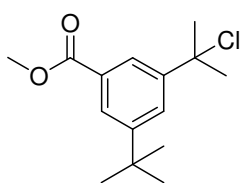


R = CH_3 , $\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$

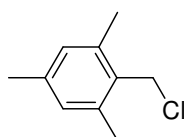
5-Chloro-3,3,5-trimethylhexyl-acetat bzw. 5-Chloro-3,3,5-trimethylhexyl-methacrylat



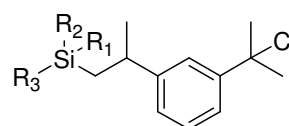
Dihydro-5-methyl-5-p-tolylfuran-2(3H)-on
y-Tolyl-y-valerolacton



3-(1-Chloro-1-methylethyl)-5-tert-butylbenzoesäuremethylester



2,4,6-Trimethylbenzylchlorid



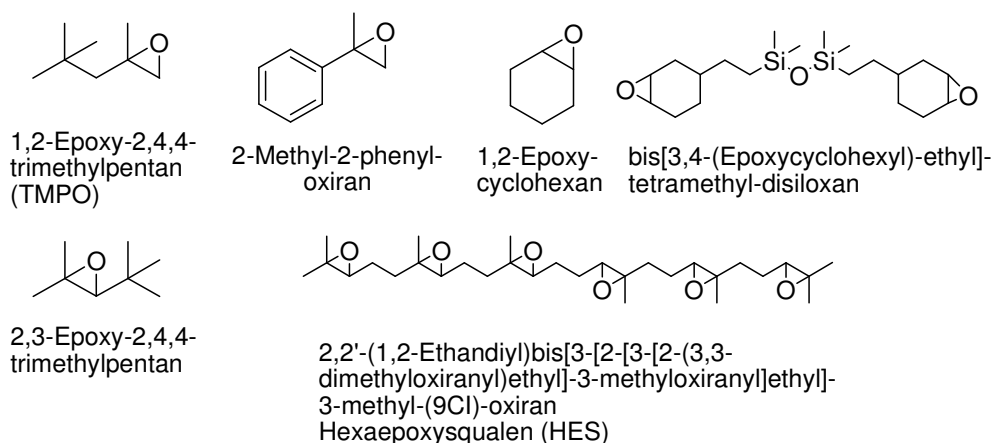
mono: $\text{R}_1 = \text{Cl}$; $\text{R}_2, \text{R}_3 = \text{H}$
di : $\text{R}_1, \text{R}_2 = \text{Cl}$; $\text{R}_3 = \text{H}$
tri : $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3 = \text{Cl}$

3-(1-Chlorodimethyl-silylmethyl)-ethyl-1-(1-chloro-1-methylethyl)benzol, bzw.
3-(1-Dichloromethyl-silylmethyl)-ethyl-1-(1-chloro-1-methylethyl)benzol, bzw.
3-(1-Trichloro-silylmethyl)-ethyl-1-(1-chloro-1-methylethyl)benzol

Schema 8 Initiatorbeispiele für die Einführung von α -Funktionalisierungen in die PIB-Kette.

Puskas et al.²⁰⁰⁻²⁰³ untersuchten verschiedene Epoxid-Initiatoren für die lebende karbokationische Polymerisation von Isobutylen, deren Struktur in Schema 9 dargestellt ist. Diese Initiatoren sind 2-Methyl-2-phenyl-oxiran (α -Methylstyrol-Epoxid), 1,2-Epoxy-2,4,4-trimethylpentan (TMPO), 2,3-

Epoxy-2,4,4-trimethylpentan und 2,2'-(1,2-Ethandiyl)bis[3-[2-[3-[2-(3,3-dimethyloxiranyl)ethyl]-3-methyloxiranyl]ethyl]-3-methyl-(9Cl)-oxiran (Hexaepoxysqualen=HES) in Verbindung mit TiCl_4 und DtBP als Protonenfänger bei -80°C . Der lebende Charakter dieser Polymerisationen wird wesentlich von den Reaktionsbedingungen beeinflusst. Über die Verwendung von HES als Initiator ist es ebenfalls möglich sternförmige PIB mit durchschnittlich 5,2 Armen pro Molekül darzustellen. Weiterhin erwiesen sich auch cyclische, nichtaromatische Epoxide, wie 1,2-Epoxycyclohexan und bis[3,4-(Epoxycyclohexyl)ethyl]-tetramethyl-disiloxan in Verbindung mit TiCl_4 /DtBP als erfolgreiche Initiatoren. Über die Epoxidgruppe des Initiators werden α -Hydroxy-PIB erhalten.



Schema 9 Struktur verschiedener Epoxid-Initiatoren²⁰⁰⁻²⁰³ für die lebende karbokationische Polymerisation von IB.

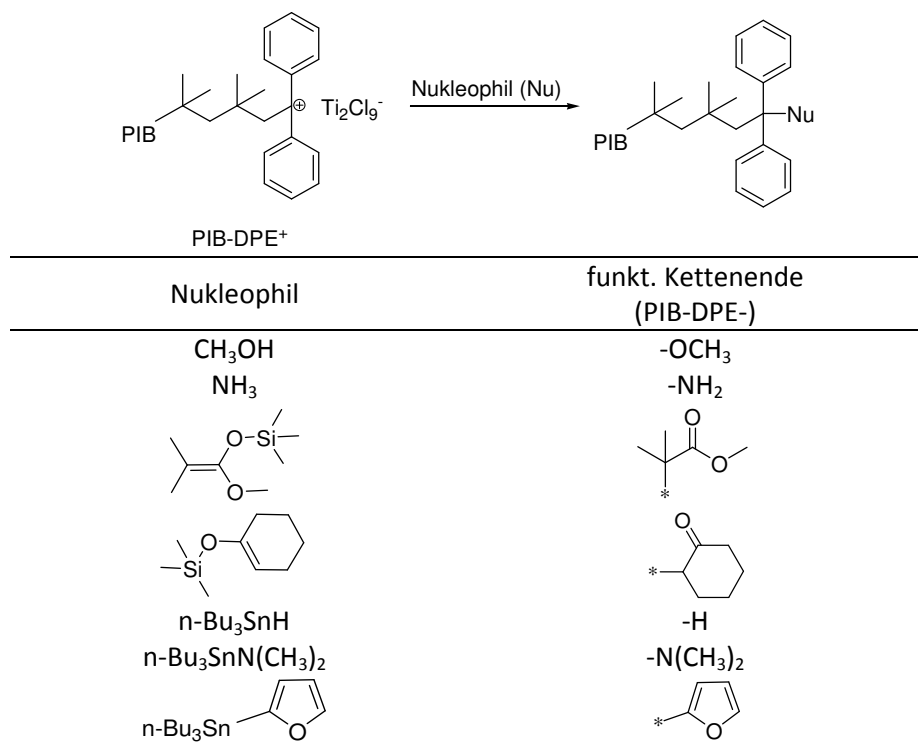
1.1.6 Quencher und Quenchemethoden der lebenden PIB-Kette

Neben der Möglichkeit der α -Funktionalisierung einer Polymerkette über funktionalisierte bzw. funktionalisierbare Initiatoren, ist die Quenchreaktion eine weitere Möglichkeit der Einführung von (ω)-Funktionalisierung. Begrenzt wird diese Methode durch die Nukleophilie der Quenchreagenz die nicht mit dem Coinitiator (Lewis Säure) reagiert.¹⁰ Bevor eine solche Funktionalisierung telecheler Polymere (PIB) an Interesse gewann, war die klassische Quenchreagenz der lebenden PIB-Kette und zur Deaktivierung der Lewis Säure Methanol. Die quantitative Derivatisierung der *tert*-Chlorid-Endgruppen (nach der Quenchreaktion mit MeOH) eröffnete neue Möglichkeiten für die Synthese von telechelen Polyisobutylenen.²⁰⁴ Kennedy und Ivan²⁰⁵ nutzen zum ersten Mal die Möglichkeit, aktives PIB mittels Allyltrimethylsilan (ATMS) zu quenchen und damit quantitativ allylische Endgruppen zu erhalten. Diese konnten in Folgereaktionen ebenfalls quantitativ sowohl in Epoxid- als auch in Hydroxygruppen überführt werden, welche auch weiterführend angewendet wurde.²⁰⁶ Viele wichtige Endgruppenfunktionalisierungen, die über eine terminale Doppelbindung erfolgen, sind ausschließlich auf kleine Molmassen beschränkt.¹⁷ So zum Beispiel sind exo-olefinische Endgruppen der Schlüsselschritt zu Hydroxy-¹⁶, Phenol-²⁰⁷, Epoxid- oder Sulfonsäure-funktionalisiertem PIB. Ein Vergleich der Stabilitäten von *tert*-Chlorid-Kettenenden (Quenchreaktion mit MeOH) mit der von

Allyl-Kettenenden, die durch Quenchreaktion mit ATMS erhalten wurden, zeigten eine zeitabhängige Abspaltung des Chlorides und eine damit verbundene Umlagerung, die für die Allyl-Kettenenden nicht nachgewiesen wurde (siehe Schema 5).⁴³

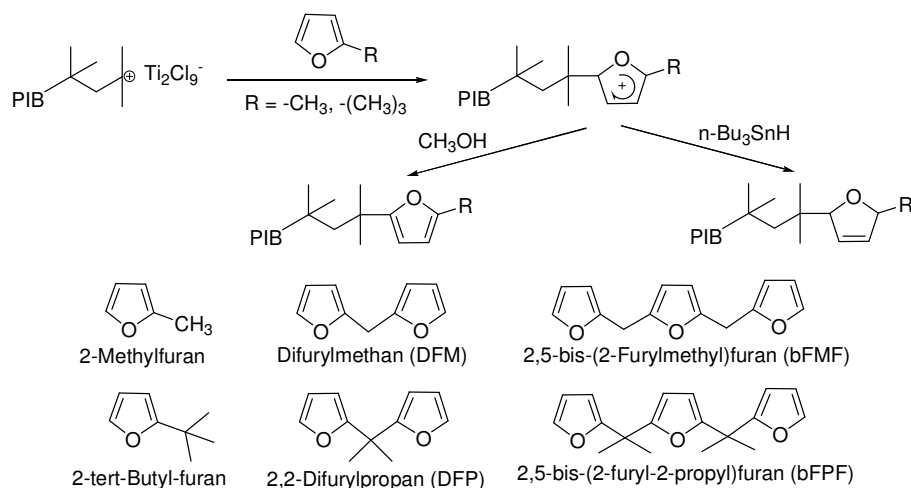
Die Zugabe an kleinen Mengen an Styrol zur lebenden PIB-Kette ermöglicht die Synthese von 1-Chloro-1-phenylethyl terminiertem bivalentem telechelern Polyisobutylen, die als Makroinitiatoren für die ATRP verschiedener Vinylmonomere gedacht waren²⁰⁸.

Neben ATMS als Quenchreagenz für die Darstellung telecheler PIB kann ebenfalls 1,1-Diphenylethylen als Quenchreagenz verwendet werden²⁰⁹⁻²¹¹. Es zeigte sich, dass alle Diphenylaryl-Kettenenden im gewählten Reaktionssystem mit $TiCl_4$ ionisiert werden. Diese modifizierten, lebenden Kettenenden können weiterführend mit weichen Nucleophilen zu telecheler PIB umgesetzt werden. Einige Beispiele sind in Schema 10 dargestellt. (Die Kinetik der Capping- und End-Capping-Reaktionen zeigten einen wesentlichen Einfluss der Kettenlänge.)²¹¹⁻²¹²



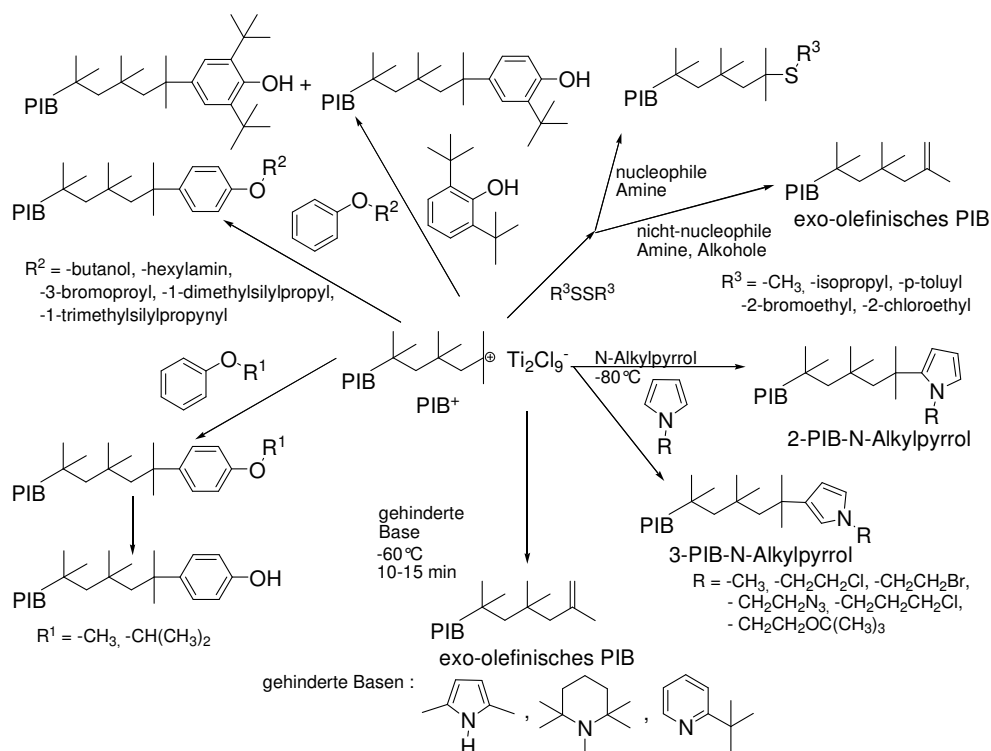
Schema 10 Beispiele an Nucleophilen, die für die Quenchreaktion von PIB-DPE⁺ eingesetzt werden können und die resultierenden funktionalisierten Kettenenden.

Unter Verwendung von substituierten 2-funktionalisierten Furanen bis zu trimeren Furanen können sowohl Funktionalisierungen sowie mit den dimeren bzw. trimeren Furanen jeweils zwei lebende PIB-Ketten verknüpft werden können (siehe Schema 11). Diese Verknüpfungen können unter anderem für die Darstellung von A_2B_2 -heteroarm-Sternblockcopolymeren verwendet werden.²¹³⁻²¹⁵



Schema 11 Mechanismus der Quenchreaktion der lebenden PIB-Kette mit Furanen am Beispiel von 2-Methylfuran bzw. 2-tert-Butylfuran und weitere verwendete Furan-Strukturen.²¹³⁻²¹⁵

Weitere verschiedene Quencherstrukturen wurden von Storey et al.²¹⁶⁻²¹⁹ untersucht. So zum Beispiel zeigten sich N-Alkyl- bzw. funktionalisierte N-Alkylpyrrole als quantitative Quenchreagenz der lebenden PIB-Ketten zur einfachen Einführung von verschiedenen Funktionalisierungen, wie Hydroxy-²¹⁸ oder Azidgruppen²¹⁹, über 2- bzw. 3-substituierte Pyrrol-Endgruppen (siehe Schema 12). Die Verwendung von sterisch gehinderten Basen als Quenchreagenz zeigte einen quantitativen Anteil an exo-olefinischen PIB-Ketten, die auf β -Proton-Abstraktion des Carbeniumions zurückgeführt werden.²²⁰ Diese exo-olefinischen Polymere bilden eine wesentliche Grundlage für weitere Funktionalisierungsreaktionen insbesondere in der industriellen Anwendungen, so zum Beispiel mit Maleinsäureanhydrid zu PIB-Succinanhydrid.²²¹

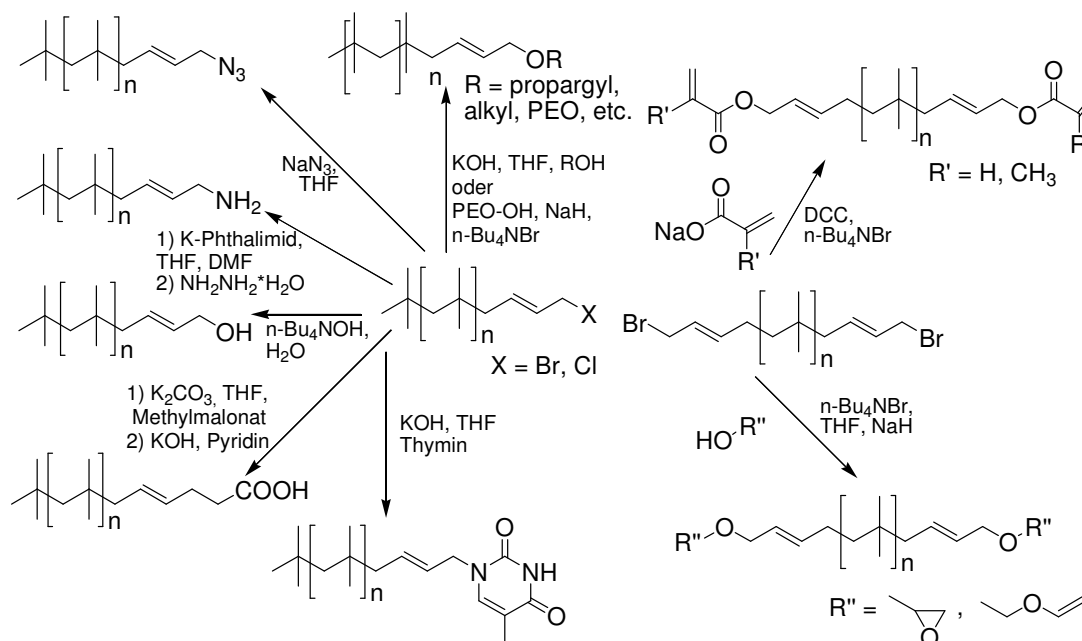


Schema 12 Quenchreagenzien und die entsprechend-resultierenden Polymerstrukturen nach Storey et al.^{216-220,222-224}

Neben den Pyrrol-Quenchern zeigt Schema 12 weiterhin unterschiedliche, funktionalisierte Alkoxybenzole für die Einführung einer Vielzahl an Funktionalitäten über direkten bzw. einen stark vereinfachten praktischen Aufwand in Form vollständige Kettenendmodifizierung.^{222,224}

Weiterführend können die so dargestellten α,ω -telechelen PIBe mittels Folgereaktionen leicht in weitere vielfältige Funktionalisierungen überführt werden so zum Beispiel α,ω -telecheles PIB-Br mit Thiourea zu thiol-terminiertem PIB.²²³

Über die Darstellung von Halogenallyl-funktionalisiertem Polyisobutylen²²⁵ wurde eine andere Methode zur Endgruppenfunktionalisierung möglich. Diese PIB-Allyl-X (X = Cl, Br) können, wie in Schema 13 angedeutet²²⁶⁻²²⁷, mittels einfacher, nukleophiler Substitutionsreaktionen in verschiedene weiterführende Funktionalisierung wie Azid, Hydroxid, Acrylat, Ether, Säure oder primäres Amin bzw. weiterführend über den Stickstoff gebundenes Thymin überführt werden.



Schema 13 Endgruppenfunktionalisierungen von PIB mittels nukleophiler Substitutionsreaktion nach Faust et al.²²⁶⁻²²⁷ (DCC ... N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid)

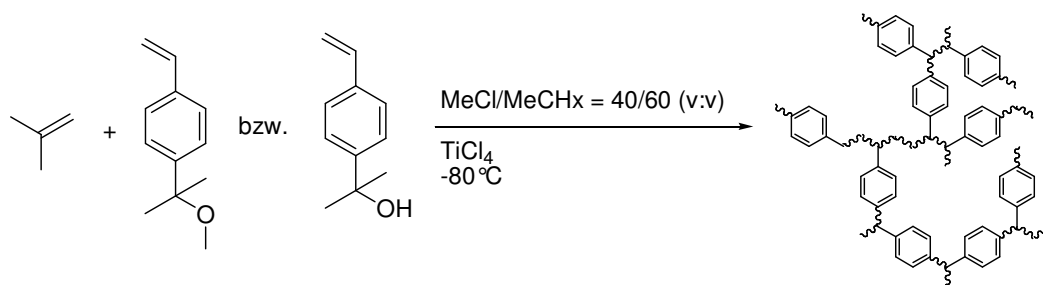
1.2 Karbokationische PIB-Copolymere

Die lebende karbokationische Polymerisation kann effektiv genutzt werden, um eine große Vielfalt an Homo-, Block-, Graft- und funktionalisierten Polymeren darstellen zu können. So zum Beispiel bietet sich die Möglichkeit der Kombination von verschiedenen Polymereigenschaften miteinander über kovalente Verknüpfung dieser Polymere in Form von Blockcopolymeren, aber auch in wenigen Fällen über statistische Copolymere. Im Fall der Kombination der elastischen Eigenschaften von Vinylethern mit den plastischen Eigenschaften von Styrol und dessen Derivaten spricht man zum ersten Mal von thermoplastischen Elastomeren.²²⁸⁻²³⁰ Diese Copolymere (etwa 40/60 (Methyl-VE/S)) ergeben zum

Beispiel nicht-klebenden, transparenten und homogenen Film²³¹. Demzufolge verhalten sie sich wie vernetzte Elastomere, lassen sich aber wie Thermoplaste schmelzen und verarbeiten.¹⁰⁴

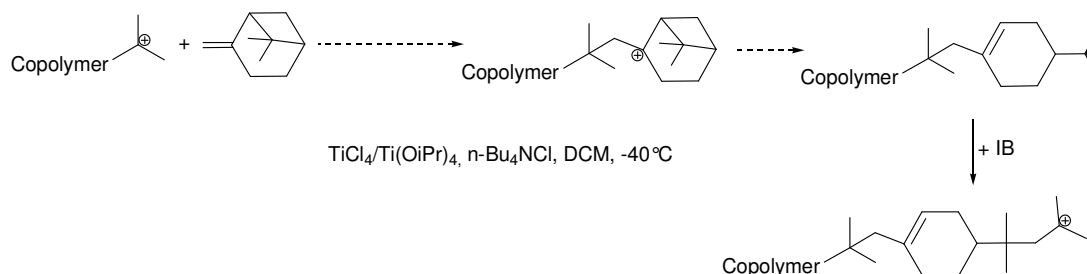
Vergleichbar mit dem anwendungstechnischen Vorteil der Copolymerisation von Styrol und dessen Derivaten mit Vinylethern, liegt auch für die Copolymerisation/Kombination von Isobutylen mit andern Monomeren/ Polymeren der wesentliche Anreiz in der Kombination der elastischen sowie umweltresistenten Eigenschaften des PIBs mit verschiedensten weiterführenden Struktur- bzw. Eigenschaftsprofilen.²³²⁻²³⁴ So gelang zum Beispiel die statistische Copolymerisation von IB mit p-Methylstyrol im Verhältnis 97:3 mit schmalen Molmassenverteilungen von PDI= 1,4.²³⁵⁻²³⁶

Puskas et al.²³⁷⁻²³⁹ erreichten die Synthese von hyperverzweigt arb-PIB, indem sie IB mit dem Styrol-*inimer* (*Initiator+Monomer*) 4-(2-Methoxyisopropyl)-Styrol bzw. 4-(1-Hydroxy-1-methylethyl)-Styrol copolymerisierten. Sie verwendeten hierfür gängige Polymerisationsbedingungen der lebenden karbokationischen IB-Polymerisation wie in siehe Schema 14 angedeutet. Sie untersuchten diese speziellen thermoplastischen Elastomere und deren strukturelle Eigenschaften in Hinsicht auf neuartige Biomaterialien.



Schema 14 Syntheschema für hyperverzweigtes arb-PIB von Puskas et al.²³⁷⁻²³⁹

Neben den thermoplastischen Elastomeren auf der Basis von PIB und Styrol (bzw. S-Derivaten) wurde IB ebenfalls mit 6,6-Dimethyl-2-methylenbicyclo(3.1.1)heptan (= β -Pinen) copolymerisiert.²⁴⁰ Die Anlagerung eines β -Pinen an die lebende Copolymerkette sowie weiterführend einer IB-Einheit ist in Schema 15 dargestellt.



Schema 15 Mechanismus der IB- β -Pinen Copolymerisation nach Lu et al.²⁴⁰

Die relative Reaktivität von IB zu C4-Olefinen und der Vergleich dieser mit der Reaktivität der PIB-Kationen¹⁷⁸, sowie von IB mit Styrol²⁴¹ und substituierten Styrolen⁷⁰ legen kinetische Grundlagen (Bestimmung der Copolymerisationsparameter) für die Copolymerisation von IB mit diesen Monomeren.

Neben diesen wenigen Fällen für statistisch copolymerisierte, thermoplastische Elastomere, sind Blockcopolymeren von noch wesentlicherer Bedeutung. Es gibt verschiedene Copolymerisationsmethoden, um Blockcopolymer darstellen zu können. Daraus ergeben sich lineare Di- und Triblockcopolymeren sowie Blockcopolymeren mit nicht-linearen Strukturen/Architekturen. Eine wesentliche Methode zur Darstellung von Blockcopolymeren ist die direkte Copolymerisation mittels lebender karbokationischer Polymerisation über sequenzielle Monomerzugabe. (siehe Tabelle 7) Hierbei führen monofunktionelle Initiatoren zu Diblockcopolymeren⁸⁵ und bifunktionelle Initiatoren zu Triblockcopolymeren.^{55,242} Zum Anderen gibt es verschiedene Kopplungsmethoden mit nicht-(homo)-polymerisierbaren Monomeren, wie 1,1-Diarylethylenen und Furananalogen. Diese werden generell in drei Kategorien unterteilt: in Capping Reaktionen, Kopplungsreaktionen und lebende Kopplungsreaktionen.¹⁶⁷

Eine lebende PIB-Kette kann zum Beispiel mit 1,1-Diphenylethylen oder dessen Derivaten über eine Capping Reaktion in ein stabiles, komplett ionisiertes Carbeniumion überführt werden. Einige Beispiele sind in Tabelle 7 aufgeführt. Die quantitative Kettenend-Funktionalisierung mit einem weichen Nukleophil²⁰⁹ wurde bereits in Abschnitt 1.1.6 erläutert. Eine andere Möglichkeit ist die kontrollierte Initiation mit einem zweiten Monomeren wie Styrol⁵⁵ oder dessen Derivate p-Methylstyrol¹⁴⁰, p-Chlorostyrol²⁴² sowie Isobutylvinylether.^{85,243} So zum Beispiel kann unter Verwendung von 2-Alkyfuran (siehe Abschnitt 1.1.6) ein stabiler Makroinitiator für die anschließende Methylvinylether-Polymerisation dargestellt werden (PIB-b-P(Me-VE)).²¹³ Für die Darstellung von Blockcopolymeren mittels Makroinitiatoren ist die quantitative Funktionalisierung der Kettenenden die wesentliche Voraussetzung.²⁴⁴ Mit diesem Prinzip können ebenfalls trivalente PIB-Polynorbornen Blockcopolymeren sowohl mit PIB als innerer Block als auch mit Polynorbornen als innerer Block synthetisiert werden.²⁴⁵

Für Blockcopolymeren von Isobutylen mit polaren Monomeren wie Methylacrylat, Acrylamid, Polyethern oder Polyestern ist eine andere Synthesemethode notwendig. Hierfür werden die PIB-ketten in Makroinitiatoren für die nachfolgende radikalische²⁴⁶ oder anionische²⁴⁷ Polymerisation überführt.

Kwon und Faust¹⁶⁷ sowie Puskas et al.¹⁷² veröffentlichten 2004 umfangreiche Buchkapitel bzw. Reviews zur Darstellung von Blockcopolymeren bzw. (möglichen) Biomaterialien auf der Basis von Polyisobutylen. Aus diesem Grunde, soll hier nur auf einige grundlegende und neuere Arbeiten eingegangen werden.

Tabelle 7 PIB-Blockcopolymerer mittels sequentieller Monomerzugabe bzw. Capping-Reagenz

Methoden	Lebende Polymerkette	Comonomer	Strukturen	Lit.
Sequentielle Monomerzugabe				
	PIB	S, p-Me-S	Triblock: Linear, Sterne	55,234,248- 251
	PIB	p-Me-S	Linear Triblock	252
	PIB	p-Cl-S	Triblock: Linear, Sterne	242
	PIB	p-tBu-S	Linear Triblock	139,233,252
	PIB	α -Me-S	Linear Triblock	141
	PIB	Inden	Linear Triblock	252-253
	PIB	Me-VE	Linear Triblock	60-61
	PIB	tBu-VE, Cyclohexyl-VE	Linear Triblock	85,254
	PS	IB, Divinylbenzol	Di- und Triblock: Linear, Sterne	103,255
Kopplungsmethode mit 1,1-Diphenylethylen				
	PIB	p-Me-S	Linear Di- und Triblock	140,256
	PIB	α -Me-S	Linear Triblock	257
bzw. 1,1-Ditolylethylen	PIB	tBu-VE	Linear Di- und Triblock	93,243,258
	PIB	Me-VE	Linear Di- und Triblock	259
1,1-Ditolylethylen	PIB	p-tBu-di-Me-SiO-S, p-tBuO-S, p-(2-tri-Me-SiO-Ethyl)-S	Linear Triblock	260-262
	PIB	Cyclohexyl-VE	Linear Di- und Triblock	94
1. p-Cl- α -Me-S 2. 2,2-[4-(1-Phenyl-ethenyl)phenyl]propan	P- α -Me-S P((α -Me-S)-IB)	IB α -Me-S	Linear Triblock	263

Untersuchungen der Copolymerisation von IB mit S, dargestellt über sequenzielle Monomerzugabe von S zur lebenden PIB-Kette, zeigt dass die optimale Zugabe von Styrol bei etwa 85-90% Isobutylene-Umsatz erfolgen muss, um schmalere Molekulargewichtsverteilungen erreichen zu können.²⁴⁹ Analysen über hochauflösende GPC zeigten allerdings, dass die dargestellten Polymere nur zu 70-75 wt.% das gewünschte Triblockcopolymer enthalten. Etwa 20 wt.% bestehen aus gekoppelten und höher verzweigten Polymersegmenten und 10-15 wt.% werden auf Diblockcopolymerer und niedermolekulares PS-Homopolymer zurückgeführt.²⁶⁴

Neben den thermoplastischen Elastomeren auf der Basis von IB mit S bzw. Styrol-Derivaten, sind aufgrund der technischen Relevanz Copolymerer aus IB mit Isopren von Interesse. Die Darstellung kann über sequenzielle Monomerzugabe²⁶⁵ oder statistische Copolymerisation²⁶⁶ in einem Verhältnis von 2-12 mol% erfolgen.

1.2.1 Sternförmige PIB Copolymere

Strukturell sind neben den linearen Di- und Triblockcopolymeren die stern- bis hyperverzweigten PIB-Blockcopolymere von weiterem Interesse. Wie bereits in Tabelle 7 angedeutet, können solche Sternförmigen Copolymere mittels sequentieller Monomerzugabe von tri- bis multivalenten Initiatoren erhalten werden.¹⁹⁶

Eine weitere, einfache Möglichkeit ist die Verwendung von bifunktionellen Comonomeren, wie Divinylbenzol. Diese können als Quervernetzter sowohl für die direkte Copolymerisation²⁶⁷, als auch effektiver zum Ende der Copolymerisation zugesetzt werden.^{255,268-269} Man kann sich auch die Mehrfach-Alkylierung von Styrol als Kernbildner zu nutze machen, nach der sequentiellen Copolymerisation von IB mit kleinen Mengen Styrol.²⁷⁰ Puskas et al.²⁷¹ stellten zum ersten Mal statistisch-verzweigt bis hyperverzweigte arborescente Poly(arb-PIB-b-PS) Copolymere dar. Für diese Blockcopolymere verwendeten sie einen hyperverzweigten arb-PIB-Makroinitiator²³⁷ (siehe Schema 14) zur Copolymerisation mit PS. Unter Verwendung von Poly(4-(1-Hydroxy-1-methylethyl)-Styrol - Styrol) Makroinitiatoren für die Polymerisation von IB können ebenfalls stern- bzw. kammförmige (brush-like) Copolymere erhalten werden.^{239,272}

Neben der Copolymerisation können telechele Blockcopolymere nach der Polymerisation zu Sternstrukturen vernetzt werden²⁷³, wie zum Beispiel durch Hydrosilation von Si-H-haltigen Siloxanen zu hochgeordneten Starblockcopolymeren.²⁷⁴⁻²⁷⁶ Durch Funktionalisierungen können sie auch in Makromere überführt werden. Diese können wiederum nach der Copolymerisation mit z.B. 2-Tetrahydropyranilmethacrylat mit sequenzieller Zugabe eines Quervernetzers und der anschließenden Esterspaltung zu Methacylsäure in Conetzwerke überführt werden.²⁷⁷ Ein anderes Beispiel umfasst die Verwendung von Methacrylat-funktionalisiertem, bivalentem PIB als Makromonomer für die radikalische Copolymerisation mit geschütztem 2-Hydroxyethylmethacrylat zur Darstellung amphiphilen Conetzwerken.²⁷⁸

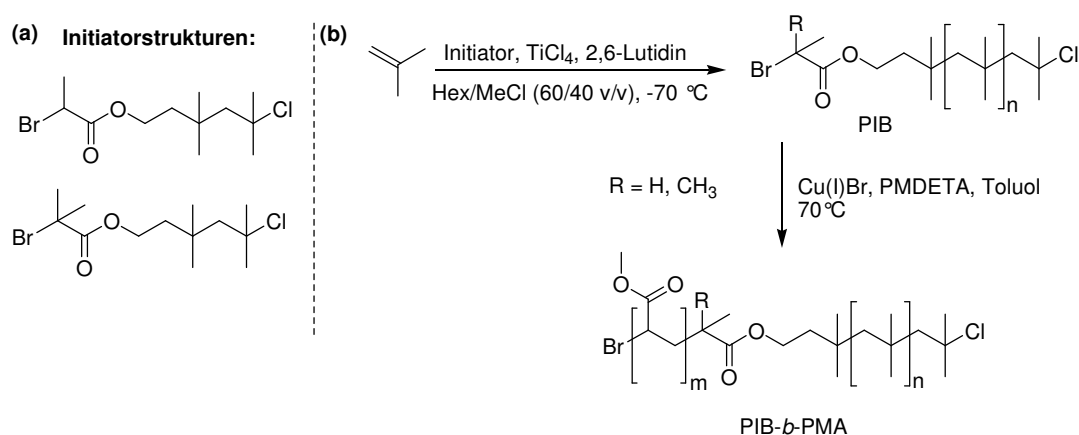
Wie bereits in Abschnitt 1.1.6 angedeutet, bietet auch die Capping-Reaktion mit Diarylethylenen eine Möglichkeit der Kopplung von Blockcopolymerarmen zu sternförmigen Strukturen, wie zum Beispiel die Verwendung von 2,2-bis[4-(1-Tolyethyl)-phenyl]-propan als Capping-Reagenz für die Synthese von amphiphilen A₂B₂-Blockcopolymeren auf Basis von PIB und Polymethylvinylether.²⁷⁹⁻²⁸⁰

Eine weitere Methode der Synthese von Blockcopolymeren, ist die Verknüpfung von telechelen Polymeren zu di-, tri- und multivalenten Blockcopolymeren. Somit können PIB-PEG durch die Kopplung von telechelem SiH-PIB über Si und Karstedt-Katalysator mit telechelem allyl-PEG dargestellt werden.²⁸¹ Ein weiteres Beispiel hierfür ist die Kopplung von PEK mit Isocyanat-Endgruppen und PIB mit Amin-Endgruppen über eine Ureabrücke verknüpften. Mittels der Azid/Alkin-„Click“-Reaktion kann ebenfalls telecheles PEO mit telechelem PIB verlinkt werden und es ist möglich PEO-PIB Blockcopolymere mit unterschiedlichen Segmentlängen darzustellen.²⁸²

Endständige Allylhalogenide (ins Besonderen –Chloride, siehe Abschnitt 1.1.6) können für die Kopplung mit einer lebenden Li-PMMA-Kette²⁸³ verwendet werden und somit werden klar-definierte PIB-b-PMMA Blockcopolymerere dargestellt.

1.2.2 Blockcopolymerere durch Kombination der lebenden PIB-Kette mit anderen Polymerisationsmethoden

Unter Verwendung von bifunktionellen Initiator (siehe Abschnitt 1.1.5) wie 3,5,5-Trimethyl-5-Chlorohexylacetat können PIB-Makroinitiatoren für die Gruppentransferpolymerisation mit Methacrylat erhalten werden.¹⁹⁴ Der selbe Initiator¹⁹⁵⁻¹⁹⁶ oder 5-Chloro-3,3,5-trimethylhexyl-2-bromopropanoat²⁸⁴ können nach leichten Modifikationen bzw. direkt nach der IB Polymerisation ebenfalls für die Initiation der „atom transfer radical polymerization“ ATRP von zum Beispiel Methacrylat genutzt werden (siehe Schema 16).



Schema 16 (a) Strukturen der bifunktionellen Initiator von Storey et al.²⁸⁴ für (b) die Blockcopolymerisation von IB mittels lebender karbokationischer Polymerisation und anschließend von Methacrylat mittels ATRP.

Eine weitere Möglichkeit zur Überführung der IB-Polymerere in Makroinitiatoren der ATRP mit verschiedenen Vinylmonomeren bietet die Zugabe von kleinen Mengen an Styrol zur lebenden PIB-Kette und die damit verbundene Darstellung von 1-Chloro-1-phenylethyl-terminiertem PIB (= Makroinitiator).²⁰⁸

Die Kombination der lebenden karbokationischen Polymerisation von IB mit lebender anionischer Polymerisation kann über die bereits erwähnte Methode der Capping-Reaktion (siehe Abschnitte 1.1.6 und 1.2) mit Diarylethylenen und dessen Derivaten (1,1-Diphenyl-1-methoxy, 1,1-Diphenyl-1-methyl oder 2,2-Diphenylvinyl) realisiert werden, sodass weiterführend Acrylate (Methacrylat, Glycidylethern und Vinylethern²²⁷) bzw. Methacrylaten²⁸⁵⁻²⁸⁷, 2-Hydroxyethylmethacrylat, *tert*-Butylmethacrylat, Methacrylsäure²⁸⁸, Pivalolacton²⁸⁹ oder ϵ -Caprolacton²⁹⁰ (anionische Ringöffnungspolymerisation) polymerisiert werden können. Auch Thiophen erweist sich als geeignete Kopplungsreagenz für die Überführung der PIB-Ketten in eine Initiatorstruktur der lebenden anionischen Polymerisation von z.B. *tert*-Butylmethacrylat.²³²

α,ω - telechele PIB (allyl) kann in ein entsprechendes Diol umgewandelt werden. Dieses Diol kann weiterführend als Makroinitiator für die Polymerisation von ϵ -Caprolacton²⁰⁶ bzw. Ringöffnungspolymerisation von Ethylenoxid (EO)²⁹¹⁻²⁹² genutzt werden. Durch die Umsetzung mit 2-Bromoisobutyrylbromid erhält man einen Makroinitiator für die ATRP²⁹³⁻²⁹⁴ z.B. mit *tert*-Butylmethacrylat. Basierend auf der nachträglichen quantitativen Funktionalisierung allylischer-PIB-Kettenenden²⁹⁵, kann bivalentes H₂N-PIB-NH₂ als weiches Segment für die Darstellung von Polyurea verwendet werden.²⁹⁶ Durch die Einführung von verschiedenen Endgruppen mittels einfacher, Nukleophiler Substitution von PIB-allyl-Br durch diverse funktionelle Gruppen (siehe Schema 13), ist eine neue Methode der Darstellung von Makroinitiatoren auf der Basis von PIB entwickelt wurden. So zum Beispiel kann PIB-allyl-OH als Makroinitiator für die anschließende Ringöffnungspolymerisation von L-Lactid zu Triblockcopolymeren verwendet werden.²⁹⁷⁻²⁹⁸ Neben den herkömmlichen Copolymerisationen (statistisch oder Block-) zur Synthese von thermoplastischen Elastomeren (siehe Abschnitt 1.1.4.3 und 1.2), bilden interpenetrierende Netzwerke auf der Basis von PIB und Styrol eine weitere Möglichkeit zur Optimierung der PIB-Eigenschaften für ein breites Anwendungsfeld.^{171,299} Diese interpenetrierenden Netzwerke bestehen im ersten Schritt aus linearem, hochmolekularem PIB, welches mit einem zweiten Monomer „getränkt“ wird. Durch die Polymerisation des zweiten Monomers werden pseudo-Quervernetzungen in das PIB eingebracht.

1.3 Supramolekulare Wasserstoffbrück-gebundene Netzwerke

Elastomere zeichnen sich durch ihre einzigartigen gummi-elastischen Eigenschaften aus. Diese zeigen sich zum Beispiel im Dehnungsverhalten von mehreren Hundertprozent. Nach der Relaxation (nach Entfernung der aufgebrachten Kraft) gehen diese in ihren Ausgangszustand zurück. Die Triebkraft dieser Eigenschaft ist die entropisch-bevorzugte ungeordnete Konformation des Systems. Herkömmliche Elastomere sind vulkanisierte Kautschuke, die über kovalente Bindungen permanent quervernetzt sind. Diese Netzwerke verfügen über lange flexible Ketten.³⁰⁰ Ein großes Problem des elastomeren PIB, besteht in seinen linearen Ketten, die eine kovalente Quervernetzung bislang nur in Form einer Copolymerisation (Butyl-Kautschuk mit kleinen Mengen an Isopren) ermöglichen. Eine wichtige Frage ergibt sich aus der weiterführenden Überlegung: Erreicht man vergleichbare gummi-elastische Eigenschaften auf der Basis von supramolekularen Vernetzungen? Die Einführung von Wasserstoffbrückenbindungen bietet eine gute Möglichkeit für reversible, supramolekulare Vernetzungen, da diese über einen großen Bereich an Bindungsstärken und -dynamiken bzw. Vernetzungsdichte variiert werden können³⁰¹ und weiterhin über eine Vielzahl an Strukturen verfügen. Stadler et al.³⁰² zeigten, dass eine solche Idee am Beispiel von Polybutadien umgesetzt werden kann. Sie wiesen nach, dass bereits etwa 2 mol% einer H-Bindungs-Donor-Akzeptor-Einheit

im unverzweigten Polymer ausreichen, um die thermischen und mechanischen Eigenschaften des Polymers signifikant zu verändern. Ein weiterer Gedanke für die Einführung von H-Bindungen in Polymerketten ist es, die Mischbarkeit unterschiedlicher Polymerketten in Polymerblends zu verbessern, da H-Bindungen ungerichtete Wechselwirkungen darstellen.³⁰³

Die Einführung von supramolekularen H-Bindungswechselwirkungen bietet generell die Möglichkeit neuartige Polymerstrukturen und insbesondere neuartiger polymerer Netzwerke (siehe Abb. 4, die für diese Arbeit relevanten

Strukturen) mit selbstheilenden, temperaturabhängigen Vernetzungspunkten darzustellen.³⁰⁴ Die Positionierung der H-Bindungen an den Ausgangsstrukturen, wie auch deren Struktur selber, bestimmen im Wesentlichen die resultierende Struktur der supramolekularen Netzwerke. Werden anstelle von linearen H-Brücken-funktionalisierten Polymeren, tri- oder multivalente Strukturen verwendet, erzeugt man ebenfalls vernetzte Polymerstrukturen.

Generell wurden supramolekulare Polymere und Netzwerke in den letzten Jahren umfangreich reviewed³⁰⁵⁻³¹⁰. Aus diesem Grund soll hier nur auf einige, für die Arbeit wesentliche, Aspekte eingegangen werden.

1.3.1 Dynamik von Wasserstoffbrückenbindungen und deren Bestimmung

Die Dynamik der H-Brücken folgt idealer Weise dem Schlüssel-Schloss-Prinzip und lässt sich durch Zugabe von kleinen Mengen an Additiven stark beeinflussen. Allgemein kann man H-Brückenbindungen in 3 Klassen unterteilen. Zum einen in **a)** starke H-Brückenbindungen, **b)** mittlere oder schwache H-Brückenbindungen und **c)** unkonventionelle H-Brückenbindungen. Als starke H-Brückenbindungen werden starke Zweizentrenbindungen angesehen (z.B. $\text{O-H} \cdots \text{O}^-$, $\text{O}^+-\text{H} \cdots \text{O}$ oder auch $\text{F-H} \cdots \text{F}$), die einen geringen Abstand zwischen den Komponenten aufweisen, über eine ausgeprägte, gerichtete Natur verfügen sowie Dissoziationsenergien von über ~ 40 kJ/mol haben. Mittlere und schwache H-Brückenbindungen werden über Donor-H \cdots Akzeptor-Strukturen klassifiziert und zeigen Dissoziationsenergien zwischen 20-40 kJ/mol. Unkonventionelle H-Brückenbindungen beinhalten die Wechselwirkungen von D-H mit einem π -System, einem Übergangsmetall oder auch Borhydriden als Akzeptor.³⁰¹ Für supramolekulare Polymere und Netzwerke auf Basis von Wasserstoffbrückenbindungen ist für die Stärke der Wechselwirkungen zum Einen die Stärke der Bindung selber wichtig, die zum Beispiel durch die Anzahl an Wasserstoffbrücken pro funktionelle

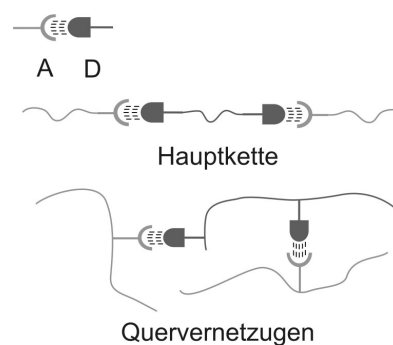


Abb. 4 Wesentliche Architekturen von H-Bindungen in supramolekularen Polymeren (A = H-Bindungsakzeptor, D = H-Bindungsdonor) nach Binder et al.³⁰⁴

Gruppe erhöht werden kann, zum Anderen ist die Dynamik der Wasserstoffbrückenbindung von wesentlicher Bedeutung.³⁰⁹

Die grundlegenden Dynamiken der H-Brückenbindungen sind in Abb. 5 dargestellt. Die Bindungskonstante kann auf Grund ihrer Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit mittels NMR-Spektroskopie bestimmt werden.³¹¹ Eine weitere Methode zur Bestimmung der Assoziationsenergie sowie zur Bestimmung des Anteils an freier Enthalpie, Entropie und Enthalpie, ist die isotherme Titrationskalorimetrie (ITC).³¹² Ebenfalls IR (in Lösung oder als Feststoff) sowie temperaturabhängige SAXS-Messungen zeigten sich als effektive Methoden zur Untersuchung der Natur und der Dynamik der H-Brückensysteme.³¹³ Vancso et al.³¹⁴ entwickelten eine Methode mittels AFM-Messungen. Hierbei verwendet man zwei gegensätzliche H-Brückenbindungseinheiten, eines auf dem Messkopf eines AFM, das andere auf der festen Oberfläche. Ein wesentlicher Nachteil dieser Methode ist, dass sie nur für starke H-Brücken mit hohen Bindungskonstanten angewendet werden kann.

Indirekte Bestimmungsmethoden für die Dynamik der Wasserstoffbrückenbindungen sind die Untersuchung der viskoelastischen Eigenschaften mittels rheologischen Messungen,³¹⁵⁻³¹⁶ dielektrische Relaxationsspektroskopie³¹⁷ und dynamisch-mechanische Analysen (DMA).³¹⁸

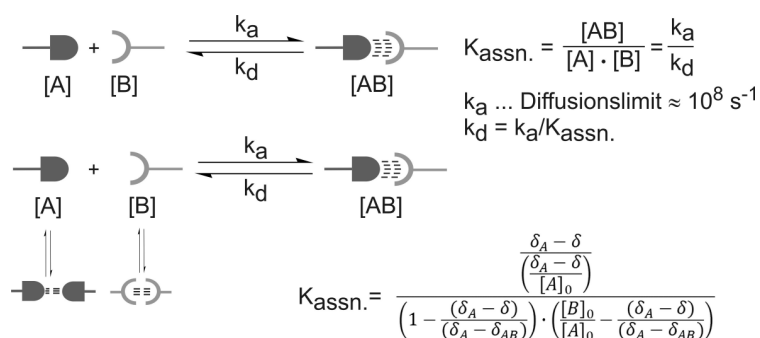


Abb. 5 Grundlegende Dynamiken von Wasserstoffbrückenbindungen nach Binder et al.³⁰⁹

1.3.1.1 Supramolekulare, elastomere Netzwerke

Die Möglichkeiten für die Synthese von supramolekularen Polymeren/Netzwerken werden über die Art der Einführung der Funktionalisierung unterschieden. Eine der ersten Methoden war der Aufbau von supramolekularen Netzwerken mittels kleinen di- bzw. multifunktionellen organischen Verbindungen zum Teil in Verbindung mit oligomeren Präpolymeren. So zum Beispiel zeigten Leibler et al.^{300,319-320} die Darstellung sowie die Ergebnisse der Untersuchung der physikalischen Eigenschaften neuartiger, selbstheilender, supramolekularer Netzwerke auf der Basis von Urea-Verknüpfungen/Vernetzungen. In Anhängigkeit der stöchiometrischen Mischung der Netzwerkkomponenten, können Materialien mit sehr unterschiedlichen physikalisch-chemischen Eigenschaften und Morphologien erhalten werden.³²¹ Mittels dieser Methode und unter Verwendung von Oligoamidoaminen (PA x/y) kann eine Vielfalt an statistisch verzweigten supramolekularen Elastomeren dargestellt werden (H-Bindungsfunktionalisierungen, SR x/y)) siehe Abb. 6.³⁰⁰

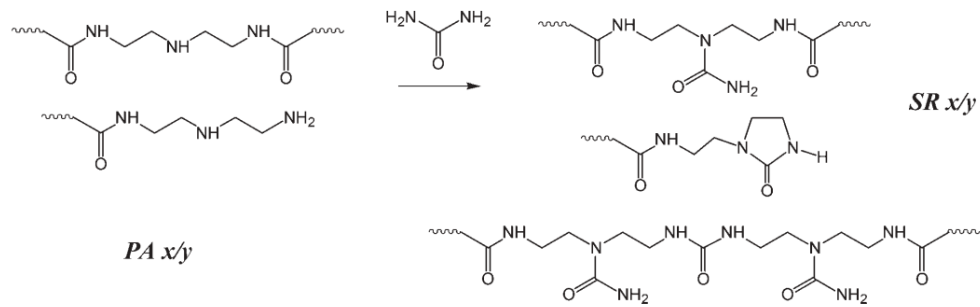


Abb. 6 Die Reaktion von Oligoamidoaminen PA x/y mit Urea zu supramolekularen Elastomeren SR x/y resultiert in einer Vielzahl an funktionellen Gruppen.³⁰⁰

Eine weitere, häufig angewendete Methode zur Einführung von supramolekularen Funktionalisierungen ist die End- bzw. Kopfgruppenfunktionalisierung³²² (mit H-Brücken-Donoren und H-Brücken-Akzeptoren), welche besonders für Polymere geeignet ist, die über einen lebenden Mechanismus dargestellt wurden. Neben den supramolekularen Netzwerken können auch supramolekulare Blockcopolymere dargestellt werden. So zum Beispiel wurden Triblockcopolymere aus p-funktionalisiertem Styrol und n-Butylacrylat mit Poly-n-Butylacrylat als inneren Block und p-Thymin- sowie p-Adenin-funktionalisiertes Polystyrol als äußere H-Brückenbindungsblock dargestellt.³²³ Demnach können supramolekulare pseudo-Blockcopolymere aus Polyetherketon (PEK) und Polyisobutylen unter Verwendung von Thymin/2,6-Diaminotriazin bzw. Cytosin/2,6-Diaminotriazin sowie Hamilton/Barbitursäure als H-Brückenbindungseinheit am Polymerkopf- bzw. -schwanz dargestellt werden.^{311,313,324-325} (siehe Abb. 7) Die Untersuchungen der Dynamik und Morphologie von endgruppenmodifiziertem PIB mittels SAXS und rheologischen Messungen zeigt, dass 2,6-Diaminotriazin-PIB zur Ausbildung von Clusterstrukturen neigt und demzufolge durch Mikrophasenseparation Pseudonetze erhalten werden.³²⁶ Unter Verwendung von Urethan und Urea funktionalisiertem, H-Brücken-Endgruppenmodifiziertem PIB können ebenfalls supramolekulare Netzwerke erhalten werden.³²⁷

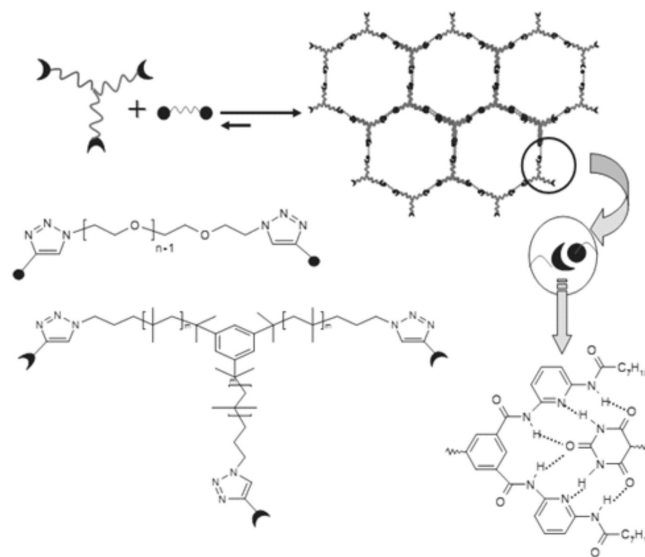
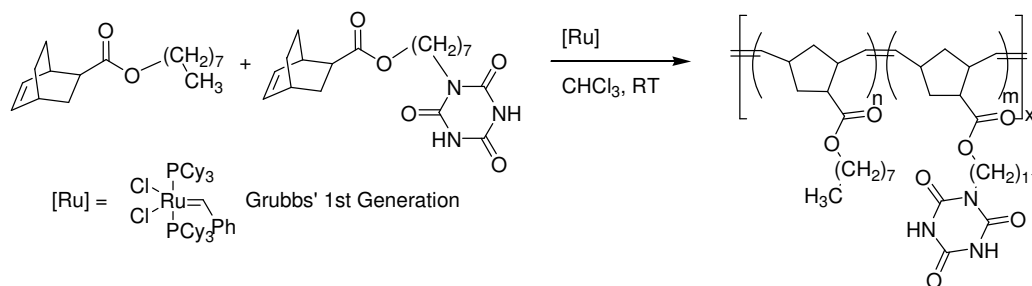


Abb. 7 Supramolekulare Netzwerke auf der Basis von PIB mit PEK z.B. Hamilton/Barbitursäure als H-Brückenbindungseinheit.³¹³

Mittels Endgruppenfunktionalisierung von bi- und trivalenten Polyethylenoxiden (PEO) bzw. Poly(ethylenoxid-propylenoxid) zu Ureido- und Pyrimidon-Einheiten, können durch die starken H-Brückenbindungen von Ureido-Pyrimidonen ebenfalls supramolekulare Netzwerke gebildet werden.³²⁸⁻³²⁹

Neben diesen bisher erwähnten Methoden der „Kondensation“ kleiner di- und multi-valenter, organischer Verbindungen und der Kopf- bzw. Endgruppenmodifizierung mit H-Brücken-Donoren bzw. H-Brücken-Akzeptoren, ist die direkte Copolymerisation mit einem Matrixmonomer bzw. mittels Einführung einer Funktionalisierung über Copolymerisation mit einem Matrixmonomer und der anschließenden graft-Reaktion mit einer H-Brückenbindungseinheit zu nennen. So zum Beispiel kann lineares, nichtverzweigtes weiches Polybutadien unter Einführung von statistisch verteilten H-Bindungen in thermoplastischen Elastomeren überführt werden.^{302,330} Es zeigt sich, dass etwa 2 mol% (eine H-Bindungs-Donor-Akzeptor-Einheit aller 50 Butadieneinheiten) des nicht-kovalenten Quervernetzers ausreichen, um die thermischen und mechanischen Eigenschaften des Materials signifikant zu verändern. Auch über die Modifizierung von Polybutadien mittels Epoxydierung, Oxiranringöffnung und Sulfonylisocyanataddition können supramolekulare Funktionalisierungen entlang der Polymerketten eingeführt werden.³³¹

Auf der Basis der Ringöffnungsmethathesepolymerisation (ROMP) gelang Weck et al.³³²⁻³³³ die Copolymerisation eines Cyanursäure-funktionalisiertem Norbornen mit einem Spacer-Norbornen (siehe Schema 17). Mittels eines entsprechend gegenläufigen Quervernetzer erhielten sie supramolekulare Netzwerke.



Schema 17 Copolymerisation von Cyanursäure-funktionalisiertem Norbornen mit Spacer-Norbornen mittels ROMP und Grubbs'-Initiator der ersten Generation.³³²⁻³³³

Polyvinylpyridine (PVP) sind Polymere, die durch den Stickstoff in der Hauptkette ohne weitere Modifizierungen als supramolekulares Polymer fungieren können. Durch die Blendmischung von PVP-PS-Copolymeren mit Polyhydroxystyrol-PS-Copolymeren werden supramolekulare Netzwerke mit einem charakteristischen Eigenschaftsprofil und segmentabhängigen Morphologien erhalten.³³⁴⁻³³⁶

Ebenfalls unter Verwendung des Systems PVP-Polyhydroxystyrol als H-Brückenbindungssystem, können Polystyrol und Polyisopren in einem supramolekularen Netzwerk verknüpft werden unter Ausbildung von Nanophasenseparation.³³⁷ Ein weiteres Beispiel der supramolekularen Eigenschaften/Möglichkeiten von PVP ist deren Vernetzung mittels verschiedener Disäuren (1,5-

Naphthalendisulfonsäure, 1,3-Propanedisulfonsäure und Adipinsäure).³³⁸ Ein System bestehend aus statistischen PVP- bzw. Polyhydroxystyrol-Polystyrol-Copolymeren mit PEO- und PMMA-Copolymerblöcken bildet ebenfalls supramolekulare Netzwerke.³³⁹ (siehe Abb. 8) Diese Netzwerke werden allerdings in Bezug auf deren gute Selbstanordnung bzw. -ausrichtung („selfassembly“) in der Nano-Lithographie untersucht. PVP, supramolekulare Netzwerke können weiterhin erhalten werden, indem bimetallische Komponenten als Quervernetzer verwendet werden.³⁴⁰⁻³⁴³

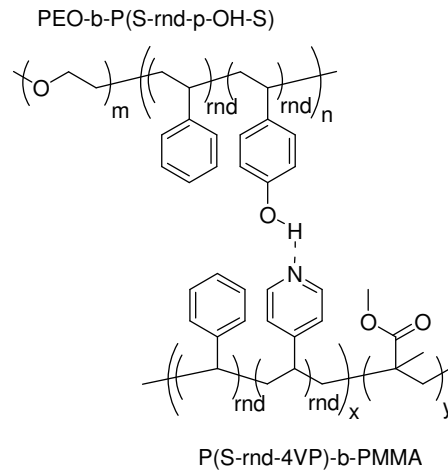


Abb. 8 schematisierte Darstellung des von Hawker et al.³³⁹ verwendeten Netzwerkes auf Basis von PVP-Polyhydroxystyrol-Copolymeren (rnd...“random“, statistisch).

1.3.2 Rheologische Charakterisierung supramolekularer Netzwerke

Die Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften supramolekularer Netzwerke über Schmelze-rheologische Untersuchungen, ist mittlerweile eine gängige Praxis.³⁴⁴⁻³⁴⁵ Die physikalischen- bzw. physikochemischen Grundlagen der Auswertungen wurden umfassend untersucht und zusammengestellt^{310,346} und werden aus diesem Grund nicht genauer diskutiert. Als gängiges Modell zur Interpretation und Auswertung hoch-, supramolekularer Netzwerke wird das „Sticky Reptation“-Modell verwendet. Nach der Definition des Modells von Leibler, Rubinstein und Colby³⁴⁷ ist eine wesentliche Voraussetzung für die Anwendung des Modells, dass weder die Kettenkonformation noch der topologische Zustand signifikant durch die Gegenwart von schwachen Vernetzern beeinflusst wird.

Die unterschiedlichen Bestimmungsmethoden des Kautschukplateaus G_N^0 aus rheologischen Messungen sowie deren Anwendbarkeit wurden übersichtlich von Keunings und Bailly et al.³⁴⁶ zusammengestellt. Für das konkrete Beispiel des reinen PIB Netzwerkes, verwendeten Puskas et al.³⁴⁸ die Integration (-Methode) der Peakfläche des Verlustmoduls zur Bestimmung des Plateaumodul G_N^0 mit einem Wert von 290 kPa, was zwischen bisher veröffentlichten Werten für lineares,

hochmolekulares PIB von 250³⁴⁹ und 320³⁵⁰ kPa liegt. Aus diesem Wert berechneten sie ein entanglement (Verschlaufungs-) Molekulargewicht $M_e = 9400$ g/mol. Aharoni³⁵¹ und Flory et al.³⁵² ermittelten ein entanglement Molekulargewicht für PIB von $M_e = 16020$ g/mol bzw. 17000 g/mol. Diese nicht unerheblichen Unterschiede bereits in den Literaturwerten zeigen deutlich, dass das entanglement Molekulargewicht mit keinem Absolutwert bestimmt werden kann, sondern vielmehr einen breiteren Bereich umfasst.

G_N^0 kann weiterhin über das Minimum der Phasenwinkels $\tan(\delta)$ bestimmt werden.^{328,344,346} Mit Hilfe des rheologisch-ermittelten Kautschukplateaus G_N^0 kann nun, analog zu der Arbeit von Kramer et al.³⁴⁵, die Dichte an Quervernetzungen (=Netzknotendichte der supramolekularen Einheiten) ν_χ und die Segmentlänge zwischen zwei Quervernetzungen M_c berechnet werden. Der Zusammenhang dieser Größen, bezogen auf reversible (z.B. supramolekulare) Quervernetzungen in einem supramolekularen (kautschukartigen) Netzwerk, ist in Gleichung 9 gezeigt,

$$G_N^0 = \nu_\chi RT = \frac{\rho RT}{M_c} \cdot \left(1 - \frac{2M_c}{M_n}\right) \quad (9)$$

mit $T = 273\text{K}$; ρ Dichte des Polymers nach dem „Polymer Handbook“; M_n als zahlenmittleres Molekulargewicht und R als Universelle Gaskonstante. Der Term in Klammern stellt einen Standardkorrekturfaktor nach Flory dar für Kettenenden, die nicht zur Netzwerkbildung beitragen und demzufolge auch den Plateaumodul nicht beeinflussen.³⁴⁵

Neben der Netzknotendichte und der Segmentlänge können aus rheologischen Messungen ebenfalls indirekt Aussagen über die Bindungsdynamik getroffen werden, wie Craig et al.^{342,353-355} als Model für metallsupramolekulare Polymere in Lösung beschrieb. Kramer und Hawker et al.³⁴⁵ zeigten in deren Arbeit, dass die effektive Bindungsdauer direkt aus dem Abfall des Plateauwertes um etwa 10% abgeleitet werden kann. Diese Werte sind nach Gegenüberstellung mit der Bestimmungsmethode über die Überschneidungsfrequenz proportional ($\tau_{90\%}^* \sim \tau_{\text{crossover}}^*{}^{1/3}$). Diese effektive Bindungsdauer τ_b^* wird als Orientierung für die Lebensdauer der supramolekularen Wechselwirkungen betrachtet, welche bezeichnend für die Dissoziation der H-Brückenbindungen ist.

2 Konzept

Das Ziel dieser Arbeit ist die Darstellung supramolekularer Netzwerke auf Basis von

Polyisobutylen-Elastomeren.

Als Synthesemethoden werden, aufgrund bereits durchgeführter

Untersuchungen, die direkte Copolymerisation mit einem H-Bindungsfunktionalisiertem

Comonomer sowie die Copolymerisation mit einem funktionalisiertem Comonomer

und anschließender graft-Reaktion (siehe Abb. 9 b und c) gewählt. Hierfür bildet die gut definierte, statistische Copolymerisation von IB mit Styrol bzw. funktionalisiertem Styrol eine entscheidende Rolle.²³⁵⁻²³⁶ Für die direkte Copolymerisation mit IB werden Styrole mit Pyridin- und substituierten Pyridin-Funktionalisierungen gewählt, da diese schwache H-Brücken-Eigenschaften zeigen und in der lebenden karbokationischen Polymerisation von IB lediglich als Protonenfänger auftreten. Die identischen Werte für die scheinbaren Aktivierungsenergien für Polymerisationen mit DtBP¹⁵, 2,4-Dimethylpyridin⁵⁰ und Pyridin⁶⁵ führen zu der Schlussfolgerung, dass die Natur der aktiven Spezies in allen Fällen die gleiche ist und somit unabhängig von der Art des Protonenfängers. Das lässt weiterhin darauf schließen, dass es keine Wechselwirkungen zwischen aktiver Spezies und nukleophilen Additiven gibt.^{35,64-65} Demzufolge sollten sie keinen wesentlichen Einfluss auf den lebenden Charakter der Polymerisation haben. Die Strukturen dieser Styrolcomonomere **1a – 1b** sind in Schema 18 dargestellt. Zu diesen Monomeren sollen weiterhin verschiedene triazol-funktionalisierte Styrolmonomere sowie Additive (**2a – 2c**, **3a – 3e** siehe Schema 18) synthetisiert werden, um den Einfluss dieser Gruppe auf die Polymerisation selber zu untersuchen. Hieraus kann sich eine Vielzahl neuer Monomerstrukturen für die lebende karbokationische Polymerisation ergeben.

Die Funktionalisierung (graft-Reaktion) von Polystyrol-Polymerkette über vorhandenen statistisch verteilten Funktionalisierungen wie N₃-Gruppe durch nachträgliche Modifizierung mittels Azid/Alkin-„Click“-Reaktion zeigt, dass mit dieser Methode komplexe, funktionale Gruppen in eine Polymerkette eingeführt werden können.³⁵⁶

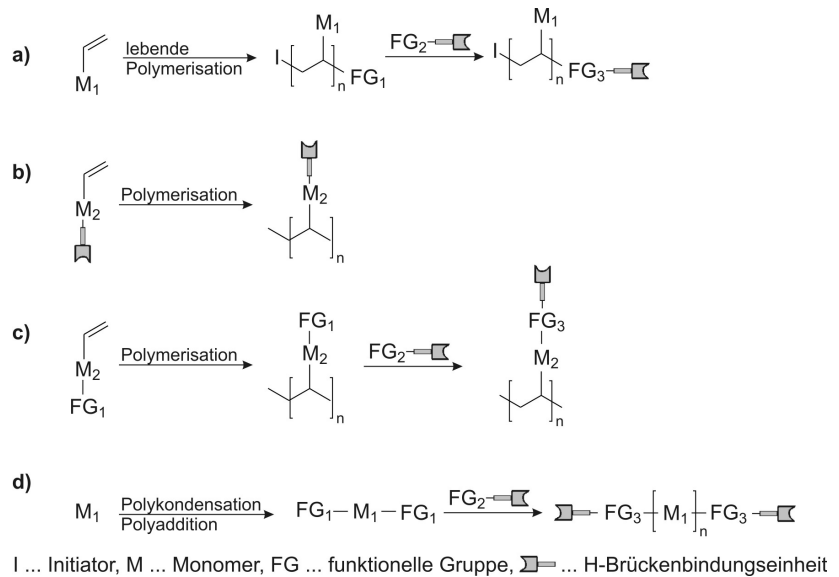
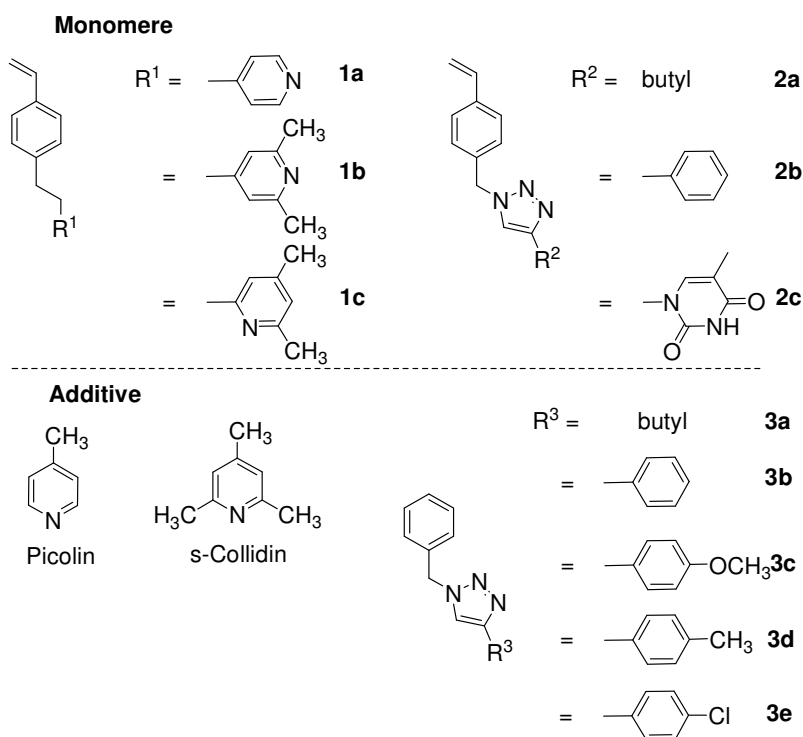


Abb. 9 Verschiedene Darstellungsmethoden von supramolekularen Polymeren/Netzwerken.



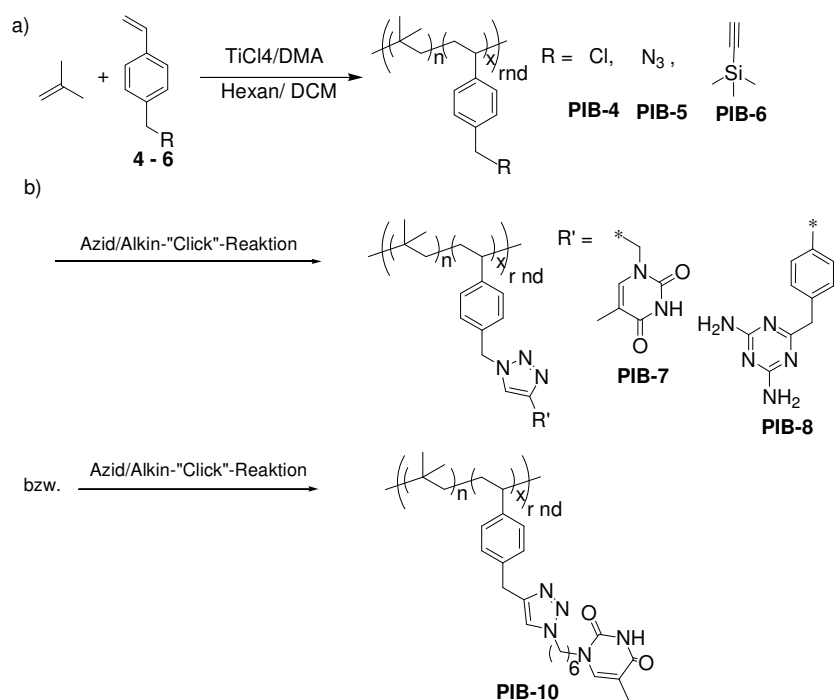
Schema 18 Styrolmonomere mit Pyridin- und substituierten Pyridin-Funktionalisierungen (**1a** - **1c**), Triazol-Funktionalisierung (**2a** - **2c**) sowie die entsprechenden Additive für vergleichende kinetische Untersuchungen (Picolin, s-Collidin und **3a** - **3e**).

Unter Anwendung dieser Methode sollen verschiedene, funktionalisierte Styrole **4-6** (siehe Schema 19 a) in einer lebenden karbokationischen Copolymerisation mit IB untersucht werden.

Anschließend soll die graft-Reaktion über Azid/Alkin-„Click“-Reaktion (siehe Schema 19 b) durchgeführt werden, um Thymin- bzw.

2,6-Diaminotriazin-Funktionalisierungen als H-Bindungsstrukturen in eine PIB-Kette (**PIB-7**, **PIB-8** und **PIB-10**) einzubringen und die

rheologischen sowie dynamischen Eigenschaften der so dargestellten supramolekularen Netzwerke sollen untersucht werden.



Schema 19 a) Copolymerisation von IB mit funktionalisiertem Styrol und anschließenden b) Azid/Alkin-„Click“-Reaktionen als graft-Reaktion.

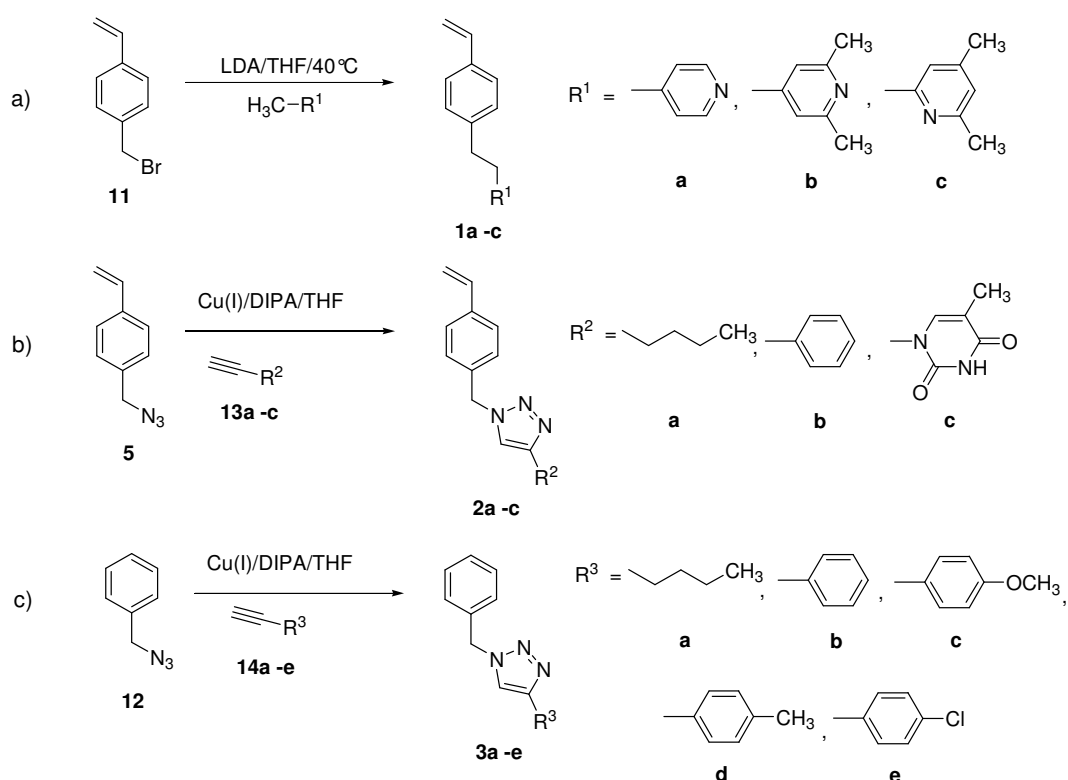
3 Allgemeiner Teil

3.1 Darstellung von Copolymeren auf der Basis von Polyisobutylen

3.1.1 Darstellung der Comonomere

Für die Copolymerisation mit IB sollen verschiedene, funktionalisierte Styrolmonomere sowie strukturell vergleichbare Additive für kinetische Untersuchungen dargestellt werden.

Schema 18 zeigt die Übersicht der dargestellten Monomeren und Additiven zur direkten Einführung von H-Brücken-Funktionalisierungen sowie Triazol-Funktionalisierungen in die PIB-Ketten. Die Pyridin-funktionalisierten Styrole (**1a – 1c**) dienen als polare Monomere mit schwachen H-Brücken-Funktionalitäten. Die Monomere (**2a – 2c**) und Additive (**3a – 3e**) wurden als triazol-funktionalisierte Strukturen dargestellt. Diese triazol-funktionalisierten Derivate dienen der Untersuchung des Einflusses dieser Funktionalisierung auf die lebende karbokationische Polymerisation, um eventuell eine größere Vielzahl an Monomerstrukturen verwenden zu können. Als Additive mit einer vergleichbaren Struktur bzw. Funktionalisierung wurden für die Monomere **1a** Picolin sowie für **1b** und **1c** s-Collidin eingesetzt.



Schema 20 Darstellung der a) Pyridin-funktionalisierten Monomer **1a – 1c**, b) der triazol-funktionalisierten Monomer **2a – 2c** und c) der triazol-funktionalisierten Additive **3a – 3e**.

Die Synthese der Monomere **1a – 1c** ist in Schema 20 dargestellt. Sie erfolgt über eine nukleophile Substitution eines mit Butyl-Lithium bzw. Lithiumdiisopropylamin (Li-DIPA) aktivierten Picolin bzw. s-Collidins mit 4-Bromomethylstyrol **11**. 4-Bromomethylstyrol (4-Vinylbenzylbromid) **11** wurde in situ dargestellt und direkt für die Kopplungsreaktion mit den deprotonierten Pyridinderivaten umgesetzt.

Die Monomere **1a** – **1c** konnten mit einer Ausbeute von bis zu 63% dargestellt werden, nachdem sie über Säulenchromatographie von Nebenprodukten und Ausgangsstoffen gereinigt wurden. Die eindeutige Charakterisierung dieser Verbindungen erfolgte über $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ (siehe Anhang) und 2D $^1\text{H-}^{13}\text{C}$ long-range COSY-NMR Messungen.

Die eindeutige Charakterisierung der Struktur von **1a** wurde mit $^1\text{H-NMR}$ und $^{13}\text{C-NMR}$ (in APT-Auftragung) erreicht. Für die Zuordnungen bzw. Charakterisierung der komplexeren Comonomere für die beiden isomeren Strukturen **1b** und **1c** wurden 2D $^1\text{H-}^{13}\text{C}$ long-range COSY-NMR Messungen durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Messungen sind für **1b** in Abb. 10 und für **1c** in Abb. 11 dargestellt.

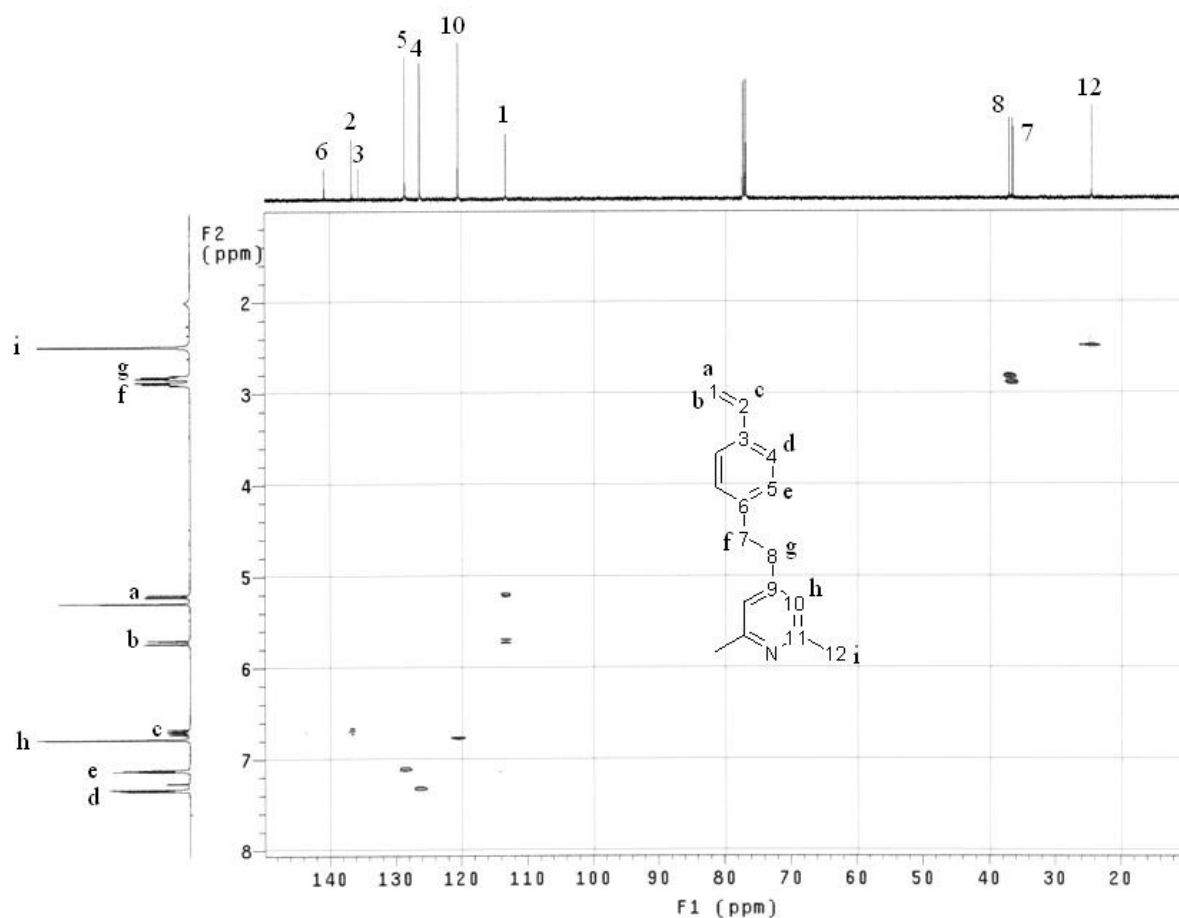


Abb. 10 2D $^1\text{H-}^{13}\text{C}$ long-range COSY-NMR von **1b** mit den entsprechenden Zuordnungen.

Für diese Messungen ist die strukturelle Zuordnung der Ethylbrücke (f, g) und der beiden Methylgruppen in Nachbarschaft zum Stickstoffatom im Pyridinring von wesentlicher Bedeutung. Die $^1\text{H-}^{13}\text{C}$ -Kopplung zeigt, dass die beiden CH_2 -Gruppen der Ethylbrücke (f, g) voneinander zu unterscheiden sind und direkt nebeneinander in zwei Triplets im ^1H -Spektrum nachweisbar sind. Auch die entsprechenden ^{13}C -Signale dieser Brücke liegen nebeneinander im Bereich von etwa 35 ppm. Die beiden Methylgruppen am Pyridinring sind NMR-spektroskopisch identisch und zeigen ein korrelierendes Signal bei 2,5 ppm ($^1\text{H-NMR}$) mit etwa 25 ppm ($^{13}\text{C-NMR}$).

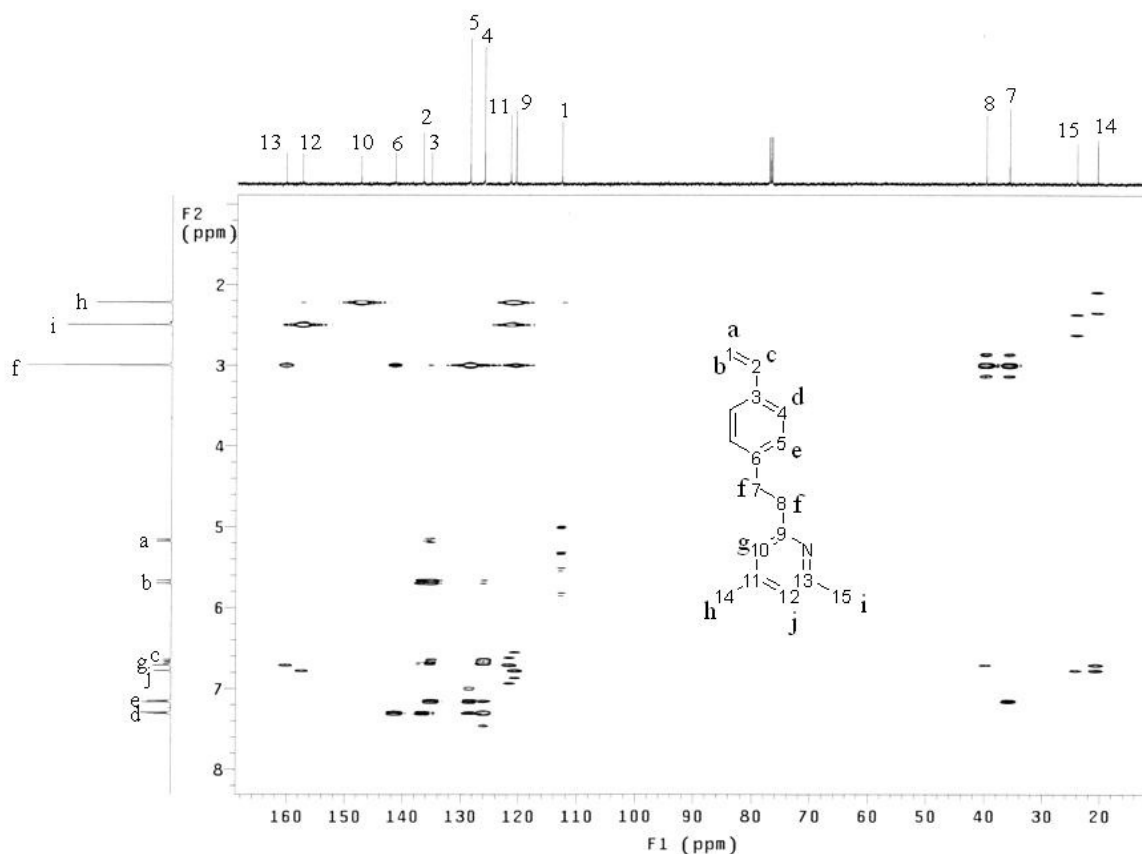


Abb. 11 2D ^1H - ^{13}C long-range COSY-NMR von **1c** mit den entsprechenden Zuordnungen.

Die isomere Struktur von **1c** (im Vergleich zu **1b**) zeigt ein deutlich unterschiedliches und komplexeres Kopplungsmuster der 2D ^1H - ^{13}C long-range COSY-NMR (siehe Abb. 11). Die Ethylbrücke (f, f) wird im ^1H -NMR nicht in unterschiedliche Resonanzen aufgespalten, können aber im ^{13}C -NMR unterschieden werden (7, 8). Deren long-range Kopplungen sind schematisch in Abb. dargestellt. Es treten einfache $^1\text{J}(\text{CH})$ -Kopplungen zu den benachbarten Kohlenstoffatomen 7 und 8 auf, sowie $^2\text{J}(\text{CH})$ -Kopplungen zu den nächstgelegenen C-Atomen 6 und 9. Weiterhin zeigt sich eine $^3\text{J}(\text{CH})$ -Kopplung zum C-Atom 5 des Phenylrings und weiterhin eine $^4\text{J}(\text{CH})$ -Kopplung zum C-Atom 13 des Pyridinrings.

Die beiden Methylgruppen (i, h) des Pyridinrings zeigen im ^1H -NMR zwei verschiedene Resonanzen, die Kopplungen (i: $^1\text{J}(\text{CH}, 15)$; $^3\text{J}(\text{CH}, 12)$; $^4\text{J}(\text{CH}, 11)$ bzw. h: $^1\text{J}(\text{CH}, 14)$; $^2\text{J}(\text{CH}, 11)$; $^3\text{J}(\text{CH}, 10)$) mit den entsprechenden aromatischen Kohlenstoffen des Pyridinrings sowie mit den Methylkohlenstoffen aufweisen. Somit ist auch für diese Struktur **1c** eine eindeutige strukturelle Zuordnung möglich.

Die Monomere **2a** – **2c** sowie die Additive **3a** – **3e** wurden mittels Azid/Alkin-„Click“-Reaktion von Styrolazid **5** bzw. Benzylazid **12** mit den entsprechenden Alkinen synthetisiert. Die Darstellung von **5** und

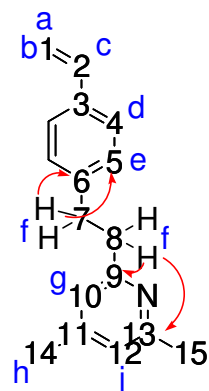


Abb. 12 schematische Darstellung der long-range-Kopplung im Comonomer **1c**.

12 erfolgte gemäß den Arbeiten von Verkarde et al.³⁵⁷ bzw. Alvarez et al.³⁵⁸ Die Azid/Alkin-„Click“-Reaktionen von **2a**, **2b** und **3a – 3e** wurde nach allgemeinen Angaben von Yoo et al.³⁵⁹ in Bezug auf Konzentration und Reaktionsbedingungen durchgeführt, sodass THF als Lösungsmittel, Cu(I)I und DIPA im Verhältnis 0,08:1:1 = Cu(I): DIPA: Azid eingesetzt wurde. Die Reinigung von Nebenprodukten erfolgte für diese Produkte ebenfalls über Säulenchromatographie und die Ausbeuten lagen im Durchschnitt bei etwa 90%. Mittels ¹H- und ¹³C-NMR Messungen sowie IR Spektroskopie erfolgte die Charakterisierung. Die Darstellung von Monomer **2c** wurde entsprechend de Reaktionsbedingungen von Moberg und Levacher et al.³⁵⁶ durchgeführt unter Verwendung von 1-(Prop-2-ynyl)-5-methylpyrimidin-2.4(1H, 3H)dion **13c**, welches nach der Arbeit von Woodman et al.³⁶⁰ synthetisiert wurde. Die Reinigung und Charakterisierung erfolgte analog zu **2a**, **2b** und **3a – 3e**.

Als Comonomere für die später graft-Reaktion (siehe Schema 19 a) wurden p-Chloromethylstyrol (Vinylbenzylchlorid) **4**, Styrolazid **5** sowie 4-(Trimethylsilyl)-ethynylstyrol **6** verwendet. Auf die Synthese von **5** wurde bereits eingegangen, die Darstellung von **6** erfolgte nach der Arbeit von Malkoch und Hawker et al.³⁶¹

3.1.2 Copolymerisation von IB mit dargestellten Styrolderivaten

3.1.2.1 Copolymerisation mit polaren Monomeren

Zunächst wurde die Copolymerisation von IB mit **1a** in Abhängigkeit der Konzentration (1-7 mol% in Bezug auf die IB-Konzentration) sowie des Molekulargewichtes ($M_n = 3000 - 16000$ g/mol) untersucht. Vor der Copolymerisation wurde die Löslichkeit des Comonomers im Lösungsmittelgemisch n-Hexan/DCM (v:v = 60:40) bei -80°C untersucht und für den verwendeten Konzentrationsbereich nachgewiesen. Die Copolymerisation erfolgte, indem das Comonomer **1a** direkt in der Ausgangspolymerisationsmischung vorgelegt wurde, bevor bei -80°C durch die Zugabe von TiCl₄ die Polymerisation gestartet wurde. Die Ergebnisse dieser Copolymerisationen in Abhängigkeit der Konzentration von **1a** sind in Tabelle 8 dargestellt. Im Vergleich zu diesen Copolymerisationen sind ebenfalls die Ergebnisse der Polymerisationen in Gegenwart von Picolin als vergleichbar funktionalisiertes Additiv aufgeführt. Der Umsatz wurde über inline FTIR-Spektroskopie mittels $\ln[M]_0/[M]_t$ -Austragungen bestimmt (siehe Abschnitt 3.1.2.1) und kann in einem Bereich von 85-98% als vollständig bezeichnet werden. Die Bestimmung über diese Methode ist durch die Detektionsgrenze der inline FTIR-Spektroskopie auf eine Konzentration von IB = 0,07 mol/l begrenzt. Die Einbaurate wurde mittels Integration der ¹H-NMR Spektren der signifikanten Resonanz von **1a** im Bereich 8,5 – 8,6 ppm (CH-N) gegen die Hauptresonanz der PIB-Ketten bei 1,0 – 1,1 ppm (CH₃) bestimmt (siehe Abb. 13 b).

Tabelle 8 Copolymerisation von IB mit **1a** bzw. Picolin als Additiv, in Abhängigkeit der Konzentration an **1a**/Picolin; ([IB] = 1,2 M; [TiCl₄] = 0,128 M; [DtBP] = 2,2 mM; [DMA] = 5,4 mM; n-Hexan/DCM v:v 60:40; -80°C)

3 Allgemeiner Teil

Nr.	Monomer/ Additiv	mol (%)	M_n^a [g/mol]	M_w/M_n	Einbau (%) ^b	k_{app}^c ($10^{-3} s^{-1}$)	Ausb. (%)	k_p^c ($10^8 s^{-1} M^{-1}$)	RN ^c
1	-	0	2 395 ^d	1,1	-	20,1	90	1,54	2,47
2	1a	1	2 800 ^d	1,4	~ 1	18,9	80	2,57	4,11
3		2	2 800 ^d	1,3	2,5	15,4	78	1,96	3,12
4		5	6 300 ^e	1,4	2,1	8,8	76	2,51	4,02
5		7	4 000 ^e	>2,3	0,75	6,9	70	-	-
6	Picolin	1	3 100 ^d	1,5	- ^g	41,6	90	5,8	9,35
7		2	5 600 ^d	1,2	- ^g	19,3	85	4,9	7,84
8		5	4 000 ^e	1,1	- ^g	23,8	90	4,32	6,9

^a M_n mittels GPC-Messungen in THF als Lösungsmittel bestimmt, Kalibrierung mit PIB-Standards (g/mol). ^b bestimmt über Integration von 8,5 – 8,6 ppm (**1a**) gegen 1,0-1,1 ppm (IB) ¹H-NMR. ^c berechnet über Gl. 8 ($k_i=7,5 \times 10^7$ 1/s, $k_t=15$ 1/sM²)⁵³ und Berechnung von k_p über Kombination von Gl. 4 und der Definition von k_{app} . ^d berechnet $M_n=3000$ g/mol; [IB]=1,2 M; [TMPCl]=0,0224 M. ^e berechnet $M_n=6000$ g/mol; [IB]=1,2 M; [TMPCl]=0,0112 M. ^f berechnet $M_n=10000$ g/mol; [IB]=1,2 M; [TMPCl]=0,0067 M. ^g Additiv, kein Einbau möglich

Die Copolymerisationen unter Verwendung von 1 - 5 mol% **1a** (Nr. 2 - 4) zeigen jeweils eine schmale Polydispersität unter 1,4 und liegt damit in einem Bereich von lebenden Polymerisationen. Erhöht man den Anteil an **1a** weiter auf 7 mol% (Nr. 5) steigt die Molmassenverteilung auf über 2,3 an und das Molekulargewicht liegt weit unterhalb der berechneten Größe von 6000 g/mol. Demzufolge wird eine nicht-lebende Polymerisation erhalten und stimmt gut mit früheren Untersuchungen von Faust et al.⁶⁴⁻⁶⁵ überein, die feststellten dass sich zu hohe Konzentrationen an ED negativ auf den lebenden Charakter der Polymerisation auswirken. Sie postulierten, dass unkomplexierte ED (bzw. Lewis Basen) zu Protonenabspaltung führen können. Untersuchungen der Polymerisation von IB in Gegenwart von Picolin als funktionell vergleichbare Verbindung, ohne copolymerisierbare Einheit (Nr. 6 – 8), zeigten bis zu einem Anteil an 5 mol% Picolin keinen signifikanten Einfluss auf die Polymereigenschaften. Die Polydispersitäten waren in allen Fällen kleiner als 1,2 und es zeigte sich nur ein leichter Einfluss auf die Molmassenkontrolle.

Die Einbauraten, die mit Hilfe der Integration der ¹H-NMR-Spektren bestimmt wurden, konnten bis auf 2,5 mol% Einbau bei einem Zugaben von 5 mol% **1a** erhöht werden. Es war nicht möglich die Einbauraten weiter zu erhöhen. So zeigte die Verwendung von 7 mol% des Comonomers **1a** nicht nur eine nicht-lebende Polymerisation, sondern auch einen Rückgang der Einbauraten auf weniger als 1 mol%.

Das ¹H-NMR-Spektrum für 1 mol% eingebautes **1a** ist in Abb. 13 dargestellt und zeigt im Vergleich zum reinen Comonomer (siehe Abb. 13 a) deutlich die Resonanzen der aromatischen Protonen im Bereich von 6,8 – 7,6 ppm sowie die signifikanten aromatischen pyridyl-C-H- Protonen (siehe Abb. 13,

mit Pfeil markierte Protonen). Weiterhin ist deutlich nachweisbar, dass die vinylischen Protonen des reinen Comonomers bei etwa 6,7; 5,7 und 5,2 ppm im Polymer (siehe Abb. 13 b) nicht mehr detektiert werden können. In Kombination mit Dünnschichtchromatographie (= TLC; Laufmittel DCM/MeOH = 100:1) kann geschlussfolgert werden, dass durch die Fällung in einem Methanol/Aceton-Gemisch (v:v = 50:50) verbleibendes Monomer **1a** vollständig aus dem Polymer entfernt werden kann.

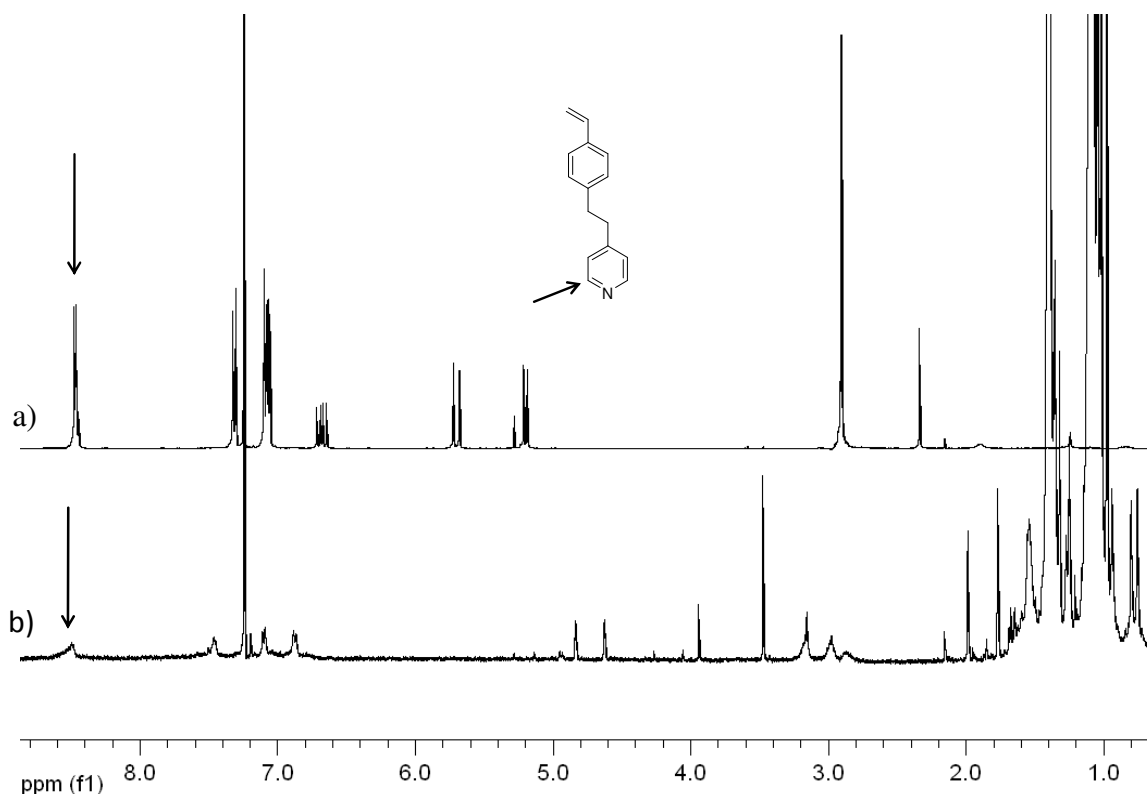


Abb. 13 ¹H-NMR Spektrum von a) reinem Comonomer **1a** im Vergleich zum b) Copolymer PIB-**1a** mit 1 mol% eingebautem Comonomer **1a**.

In Tabelle 9 sind die Ergebnisse der Copolymerisation von IB mit **1a** in Abhängigkeit des Molekulargewichtes (2800 – 19000 g/mol) mit einem konstanten Comonomeranteil von 1 mol% dargestellt. Wie bereits für die konzentrationsabhängigen Untersuchungen, wurden auch hier unter gleichen Reaktionsbedingungen vergleichende Polymerisationen mit Picolin als vergleichbares Additiv durchgeführt. Die Copolymerisationen von IB mit **1a** zeigen mit sinkender Initiatorkonzentration (steigendem Molekulargewicht) keinen Einfluss auf die Polydispersitäten (Nr. 1 – 6), die in einem Bereich von 1,2 bis 1,5 im Rahmen lebenden Polymerisationen sind. Allerdings bleibt die Molekulargewichtskontrolle nur bis zu einem M_n von 10000 g/mol erhalten und wird mit weiter sinkenden Initiatorkonzentrationen immer schlechter, d.h. die Differenz zwischen berechnetem und gemessenem zahlenmittlerem Molekulargewicht wird immer größer. Die Vergleichspolymerisationen mit Picolin zeigen einen deutlichen Einfluss der Initiatorkonzentration sowohl auf die Polydispersitäten als auch auf die Molekulargewichtskontrolle. Die Polydispersitäten

liegen mit einem Durchschnitt von 1,5 höher (Nr. 7 – 10) als die des entsprechenden Copolymers. Dieses Verhalten kann auf das Vorhandensein von Transferreaktionen durch langsame Austauschreaktionen zwischen Ionen und Ionenpaaren, die in der lebenden kationischen Polymerisation auftreten können⁵² wenn die „Lebenszeit“ der aktiven Spezies (Ionen und Ionenpaaren) signifikant unterschiedlich sind², zurückgeführt werden. Das führt soweit, dass für die Initiatorkonzentration [TMPCl] = 0,0034 M (Nr. 11) eine bimodale Molmassenverteilung erhalten wird. Die Molekulargewichtskontrolle liegt bereits für ein berechnetes M_n von 10000 g/mol nicht mehr vor und die Differenz zwischen berechnetem und gemessenem M_n ist um ein vielfaches größer als bei den vergleichbaren Copolymerisationen.

Tabelle 9 Copolymerisation von IB mit Comonomer **1a**^a in Abhängigkeit des Monomer/Initiator-Verhältnisses

Nr.	Monomer/ Additiv	M_n (g/mol) ^b	M_w/M_n ^b	Einbau (%) ^c	k_{app} (s ⁻¹)	Ausb. (%)	k_p^d (10 ⁸ s ⁻¹ M ⁻¹) ²	RN ^d	Proben- name
1	1a	2 800 ^e	1,4	1	0,0194	80	2,57	4,11	PIB- 1a (2.8K)
2		5 500 ^f	1,5	0,7	- ^l	87	- ^l	- ^l	PIB- 1a (5.5K)
3		9 900 ^g	1,3	1,1	0,0171	86	7,67	12,28	PIB- 1a (9.9K)
4		12 400 ^h	1,3	1	0,00512	80	2,88	4,60	PIB- 1a (12.4K)
5		16 000 ⁱ	1,2	0,8	0,00281	76	2,04	3,26	PIB- 1a (16K)
6		19 000 ^k	1,5	1,2	- ^l	85	- ^l	- ^l	PIB- 1a (19K)
7	Picolin	3 100 ^e	1,5	- ^m	0,0416	90	5,84	9,35	PIB-Pic (3.1K)
8		5 100 ^f	1,2	- ^m	0,01252	87	2,89	4,63	PIB-Pic (5.1K)
9		7 600 ^g	1,6	- ^m	0,01156	85	3,98	6,37	PIB-Pic (7.6K)
10		28 700 ^h	1,5	- ^m	0,00175	87	2,28	3,64	PIB-Pic (28.7K)
11		190 900 ^j 13 100	1,1 2,1	- ^m	0,004514	70	6,14	9,82	

^a [IB]=1,2M; [TiCl₄]=0,128M; [DtBP]=2,2mM; [DMA]=5,4mM; n-Hexan/DCM v:v 60:40;-80 °C. ^b M_n mittels GPC-Messungen in THF als Lösungsmittel bestimmt, Kalibrierung mit PIB-Standards (g/mol). ^c bestimmt über Integration von 8,5 – 8,6 ppm (**1a**) gegen 1,0-1,1 ppm (IB) ¹H-NMR. ^d berechnet über Gl. 8 ($k_i=7,5 \times 10^7$ 1/s, $k_t=15$ 1/sM²)⁵³ und Berechnung von k_p über Kombination von Gl. 4 und der Definition von k_{app} . ^e berechnet $M_n=3000$ g/mol; [IB]=1,2M; [TMPCl]=0,0224M. ^f berechnet $M_n=6000$ g/mol; [IB]=1,2M; [TMPCl]=0,0112M. ^g berechnet $M_n=10000$ g/mol; [IB]=1,2 M; [TMPCl]=0,0067 M. ^h berechnet $M_n=15000$ g/mol; [IB]=1,2M; [TMPCl]=0,0045M. ⁱ berechnet $M_n=20000$ g/mol; [IB]=1,2M; [TMPCl]=0,0034M. ^k berechnet $M_n=30000$ g/mol; [IB]=1,2M; [TMPCl]=0,0022M. ^l kein inline FTIR Messung durchgeführt. ^m Additiv, kein Einbau möglich

Der Einbau von **1a** wurde nicht nur mit NMR bestimmt, sondern konnte auch mit MALDI-TOF MS nachgewiesen werden. Für das Copolymer mit einer Einbaurrate von 1 mol% **1a** sowie $M_n = 2800$ g/mol (berechnetes $M_n = 3000$ g/mol) ist das Ergebnis der MALDI-TOF MS Messung in Abb. 14 dargestellt. Das MALDI-TOF-Massenspektrum zeigt eindeutig zwei Serien von PIB, die jeweils den Abstand zwischen den Signalen von etwa 56 g/mol zeigen, was dem Molekulargewicht von einer IB-Einheit entspricht. Die erste Serie mit einem hohen Anteil an niedrigen Molmassen, kann dem $[\text{PIB}_n\text{E}^1\text{H}^+]$ -Ionen ohne enthaltenes Comonomer **1a** zugewiesen werden. E^1 entspricht der *tert*-Chlorid-Endgruppe.

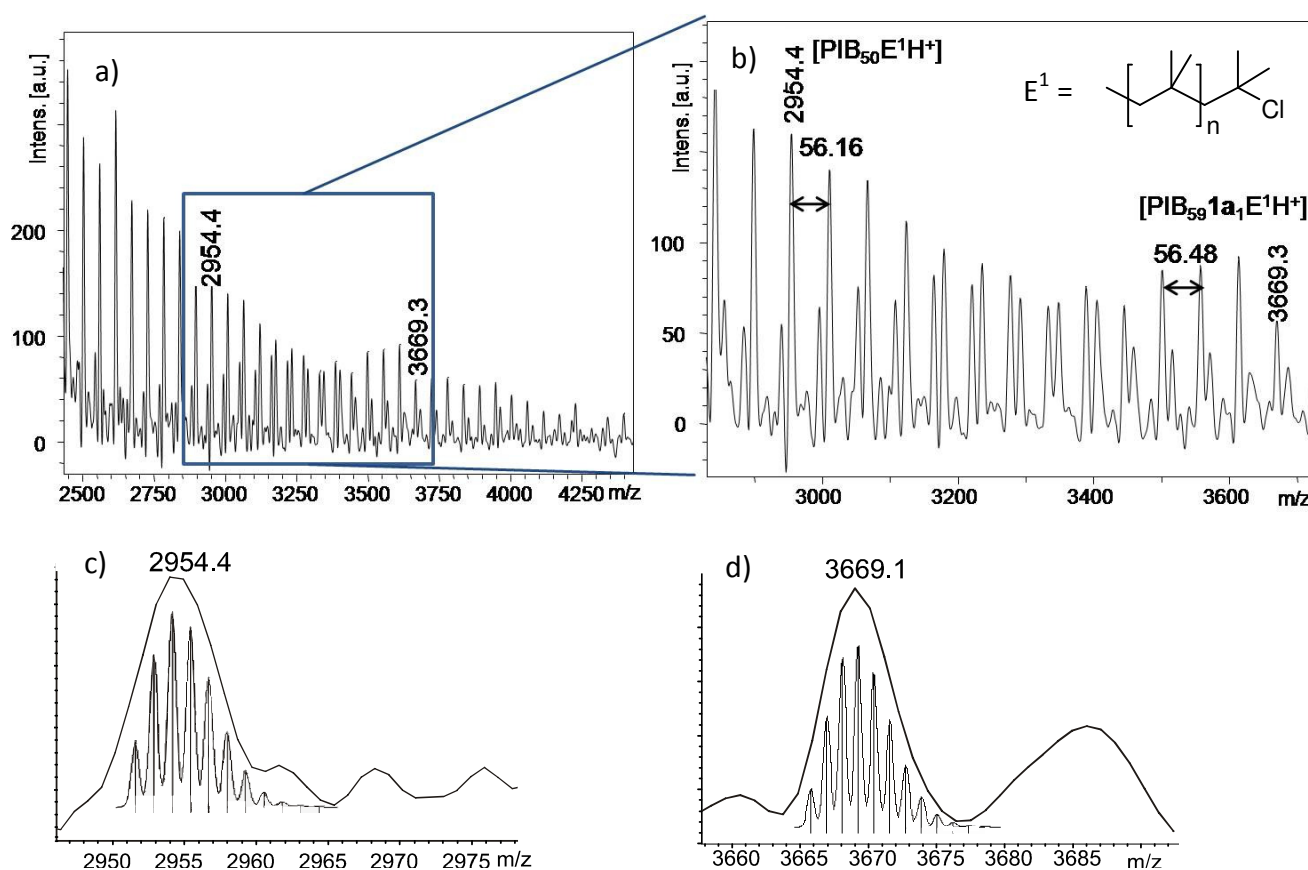


Abb. 14 a) und b) MALDI TOF MS von PIB-**1a** (siehe Tabelle 9, Nr. 1) mit einer Einheit an eingebautem **1a** in der zweiten Serie; c) Simulation von $[\text{PIB}_{50}\text{E}^1\text{H}^+]$ der ersten Serie; d) Simulation von $[\text{PIB}_{59}\mathbf{1a}_1\text{E}^1\text{H}^+]$ der zweiten Serie ($\text{E}^1 = \textit{tert}$ -Chlorid).

Die Simulation der zugewiesenen Ionen und deren Isotopenmustern unter Verwendung der „Isotop-pattern“ sowie „DataAnalysis“-Software, zeigt eine gute Übereinstimmung der simulierten und gemessenen Signalkurven (siehe Abb. 14 c und d). Die zweite Serie mit deutlich höheren Molekulargewichten, kann demnach PIB-Ketten mit je einer Einheit an **1a** zugeordnet werden. Die berechnete Zusammensetzung dieser Ionen ist $[\text{PIB}_n\mathbf{1a}_1\text{E}^1\text{H}^+]$. Auch hier stellt E^1 die *tert*-Chlorid-Endgruppe dar.

Durch das Molekulargewicht ($M_n = 2800$ g/mol) und der Einbaurrate von 1 mol% ergeben sich im Durchschnitt weniger als eine Einheit an **1a** pro PIB-Kette (0,5 Einheiten **1a**/PIB-Kette). Um

nachweisen zu können, dass der Einbau konstant ist, d.h. die Anzahl der Einheiten mit zunehmender Kettenlänge steigt, wurde das Copolymer mit $M_n = 10000$ g/mol und 1 mol% Einbau (siehe Tabelle 9, Nr. 3) mittels MALDI-TOF MS Messungen untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Abb. 15 dargestellt. Das resultierende Massenspektrum zeigt vier Serien, die jeweils den Molmassenabstand einer IB-Einheit von etwa 56 g/mol aufweisen. Alle vier Serien konnten unterschiedlichen, definierten Polymer-Ionenreihen zugeordnet werden. Die Hauptserie zeigt die Ionenstruktur $[\text{PIB}_n\mathbf{1a}_3\text{E}^2]\text{H}^+$ mit $n=35$ der berechneten Struktur (siehe Abb. 15 c). Den drei Nebenserien konnten die Ionenstrukturen $[\text{PIB}_n\mathbf{1a}_2\text{E}^2]\text{H}^+$ ($n = 41$; siehe Abb. 15 d), $[\text{PIB}_n\mathbf{1a}_1\text{E}^2]\text{H}^+$ ($n = 42$; siehe Abb. 15 e) und $[\text{PIB}_n\mathbf{1a}_3\text{E}^1]\text{Li}^+$ ($n = 35$; siehe Abb. 15 f) zugeordnet werden. E^1 bezeichnet die *tert*-Chlorid-Endgruppen und E^2 die Vinyl-Endgruppe.

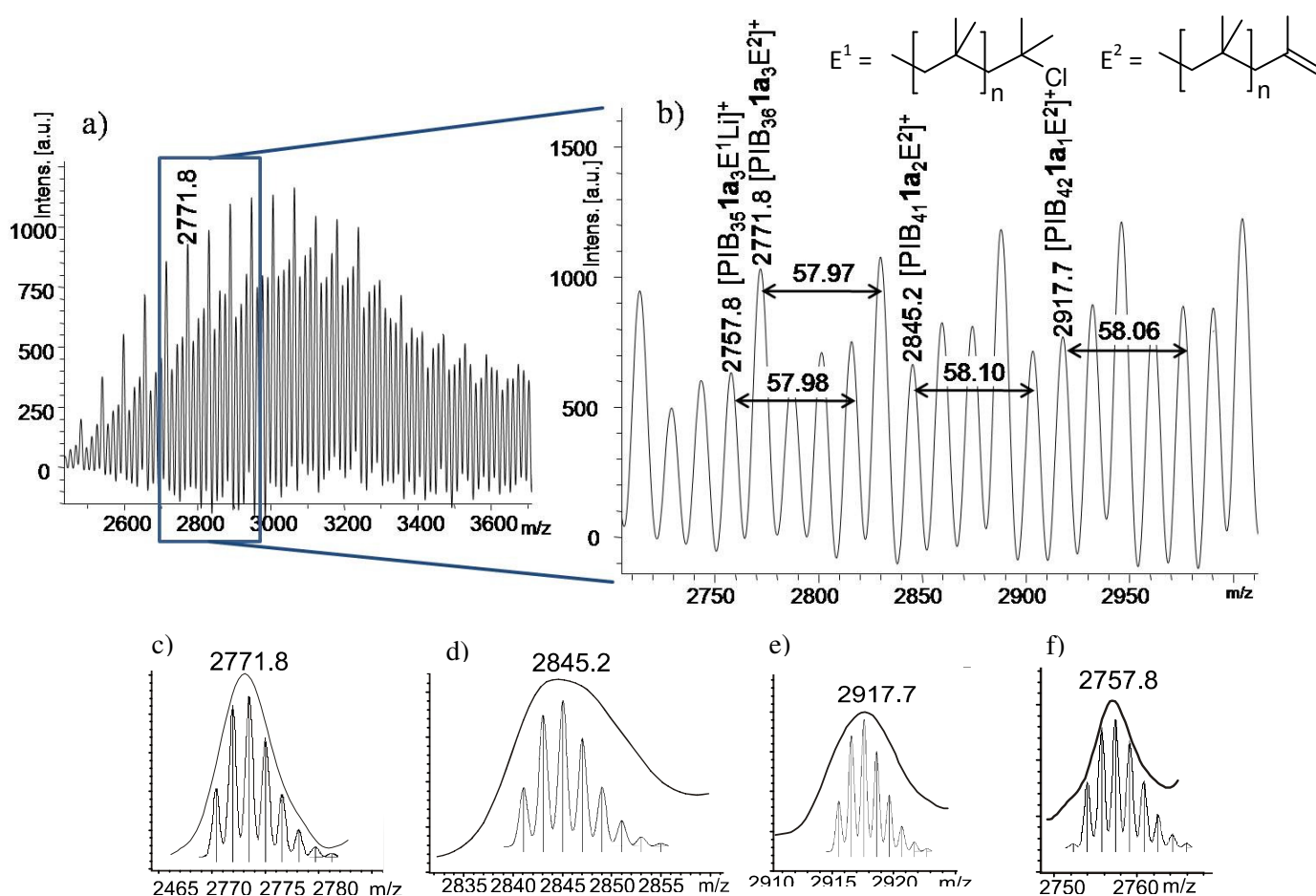


Abb. 15 a) MALDI TOF MS PIB-**1a** b) mit Vergrößerung; c) - f) Simulationen der Isotopenmuster der vier Serien (c) $[\text{PIB}_{35}\mathbf{1a}_3\text{E}^2]^+$, d) $[\text{PIB}_{41}\mathbf{1a}_2\text{E}^2]^+$, e) $[\text{PIB}_{42}\mathbf{1a}_1\text{E}^2]^+$, f) $[\text{PIB}_{35}\mathbf{1a}_3\text{E}^1]\text{Li}^+$ ($\text{E}^1 = \textit{tert}$ -Chlorid; $\text{E}^2 = \text{Vinyl}$).

Diese Messungen unterstreichen die NMR-Ergebnisse, sodass nachweislich der eindeutige Einbau des Comonomers **1a** erreicht wurde und mit steigender Kettenlänge die Anzahl an Monomereinheiten pro Kette zunimmt. Durch die geringe Polarität des Hauptpolymers PIB und der (im Vergleich zum

Molekulargewicht) geringen polaren Wirkung des Comonomers **1a**, ist es nicht möglich erfolgreiche MALDI-TOF MS Messungen für Copolymere mit der $M_n > 10000$ g/mol durchzuführen.

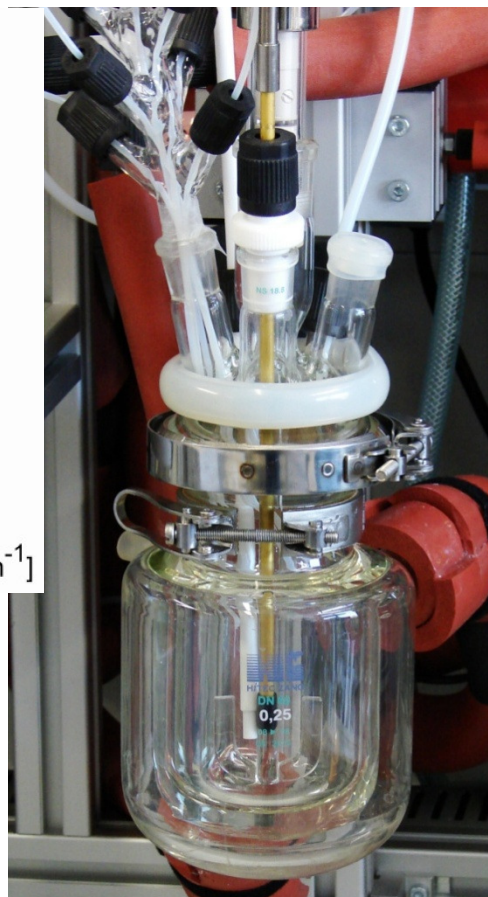
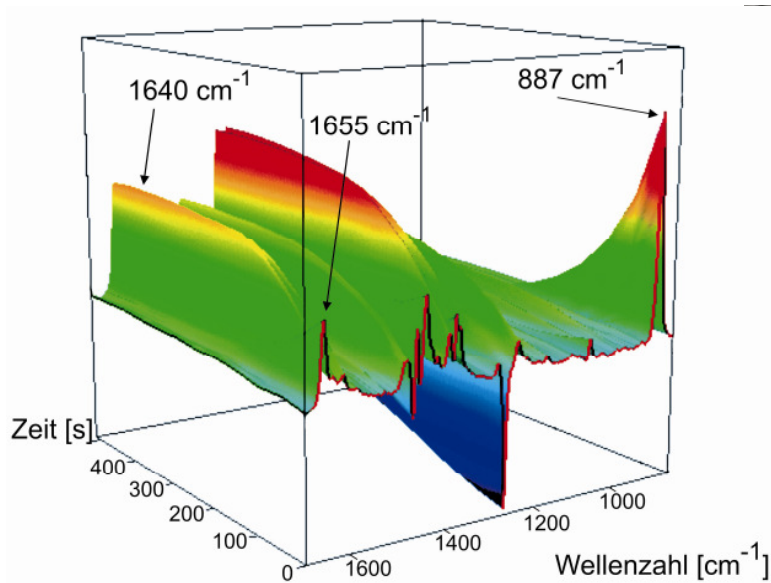
3.1.2.1 Reaktionsverfolgung mittels real-time ATR-FTIR-Messungen für kinetische Untersuchungen

Storey et al.^{45,362} und Puskas et al.^{183,363} arbeiteten auf dem Gebiet der Reaktionsverfolgung von IB und Styrol mittels real-time FTIR Messungen. Puskas et al.³⁶³ nutzten für die inline Polymerisationsverfolgung von IB und Styrol Mittleres IR in Verbindung mit Glasfaseroptik und der „attenuated total reflection“-Technik (ATR). Als Referenzbande für die Konzentration an Isobutylene wurde die C=C Streckschwingung bei 1655 cm^{-1} gewählt. Die Aufzeichnung von Scans erfolgte aller 6 Sekunden. Hintergrundmessungen wurden nach jeder jeweiligen Zugabe der Komponenten durchgeführt und die Polymerisation mittels Zugabe von TiCl_4 gestartet. Storey et al.^{45,362} ermittelten den Monomerverbrauch von IB über die Verfolgung der „wag“ (= Kipp-Deformations)-Schwingung bei 887 cm^{-1} . Die Datenaufnahme erfolgt aller 3 bis 12 s, indem ein Spektrum mit 8 oder 32 Scans gemessen wurde und eine Auflösung von 8 cm^{-1} gewählt worden ist. Sie entwickelten diese Messmethode zu einer Möglichkeit die Polymerisation von IB und Styrol zeitnah und mit guter Sensitivität verfolgen zu können. Puskas et al.³⁶⁴ verglichen mit Hilfe dieser Neuerung die Kinetik und die Mechanismen der lebenden karbokationischen Polymerisation von IB mit Styrol. Wenig später nutzen sie diese Methode weiterhin zur Bestimmung der Copolymerisationsparameter der statistischen Copolymerisation von IB mit Styrol.³⁶⁵ Storey et al.⁴⁹ untersuchten die lebende karbokationische Polymerisation von IB und Styrol mittels real-time FTIR in Hinsicht der Bestimmung der RN, sowie der Bestimmung der apparenten Geschwindigkeitskonstante sowie der Untersuchung der RMC. Übersichtsartig verglichen Puskas et al.²⁴¹ frühere Arbeiten mit neueren Ergebnissen auf dem Gebiet der Polymerisation von IB und Styrol sowie deren Copolymerisation mit real-time FTIR Technik.

Für die inline Polymerisationsverfolgung in dieser Arbeit, wurde eine ATR-Diamant-Sonde (in Gold eingefasst) in das Polymerisationsmedium eingebracht. Ein Beispiel dieses Versuchsaufbaus ist in Abb. 16 b) dargestellt. Diese ATR-Sonde ist über ein Lichtleiter-Fieberglas-Kabel mit einem Bruker Vertex 70 FTIR verbunden. Die Hintergrundmessungen erfolgten mit 32 Scans und einer Auflösung von 4 cm^{-1} nach der Zugabe der Lösungsmittel, des Initiators und der Additive. Nachdem die Polymerisation durch Zugabe der TiCl_4 gestartet wurde, erfolgte die Aufnahme eines Spektrums nach etwa 9 Sekunden mit 20 Scans und einer Auflösung von 4 cm^{-1} .

a)

b)



Für die Bestimmung des Polymerisationsumsatzes wurde analog zu Storey et al.⁵³ die Abnahme der =CH₂ „wag“-Schwingung bei 887 cm⁻¹ verfolgt, da die Überlagerung der Streckschwingung bei 1655 cm⁻¹ mit einer Schwingung der aktiven Spezies bei etwa 1640 cm⁻¹ eine zuverlässige Integration der Peakfläche nicht möglich macht. In Abb. 16 a) ist ein Beispiel einer Polymerisationsverfolgung mittels in-line ATR-FTIR-Spektroskopie und die entscheidenden Schwingungen als dreidimensionale Darstellung gezeigt. Die Integrationen der Peakfläche bei 887 cm⁻¹ „wag“-Schwingung der zeitabhängig-aufgenommenen Spektren macht die kinetischen Darstellungen erster Ordnung ($\ln([M]_0/[M]_t)$ gegen die Zeit t) möglich. Für die Bestimmung der k_{app} -Werte als Anstieg dieser Funktionen wurde im Wesentlichen der Bereich von $\ln([M]_0/[M]_t) = 0$ bis $\ln([M]_0/[M]_t) = 2$ genutzt.

Kinetische Betrachtungen der Polymerisationssysteme PIB-**1a** bzw. PIB-Picolin

Neben dem Einbau und der Charakterisierung der dargestellten Polymere und Copolymer, wurde die Kinetik dieser Systeme genauer untersucht. Hierfür wurde ebenfalls die Gegenüberstellung der Copolymerisation von IB und **1a** mit der Polymerisationen von IB und Picolin als entsprechende Base genutzt. Diese Betrachtung erfolgte, wie in Abschnitt 3.1.2.1 aufgeführt, in Hinsicht auf die Konzentration an **1a** bzw. Picolin sowie in Abhängigkeit zum Monomer/Initiator-Verhältnis. Die Ergebnisse dieser kinetischen Untersuchungen ($\ln([M]_0/[M]_t)$ gegen Zeit (t)) mit steigender Konzentration von **1a** bzw. Picolin sind in Abb. 17 dargestellt.

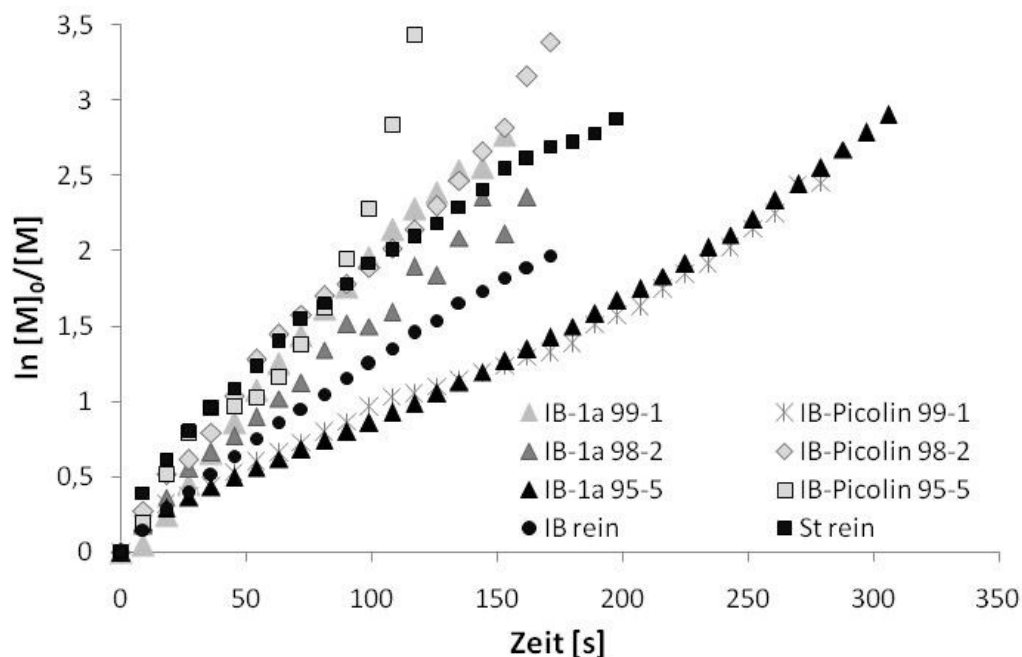


Abb. 17 Kinetik-Darstellung erster Ordnung der Copolymerisation IB mit **1a** bzw. Picolin als Additiv; Reaktionsbedingungen: n-Hexan/DCM (v/v) 60:40; $[IB]_0=1,2$ M; $[TMPCl]_0=0,01$ M; $[TiCl_4]=0,128$ M; $[DtBP]=2,2$ mM; $[DMA]=5,4$ mM.

Beide Polymerisationsarten zeigen lineare $\ln([M]_0/[M]_t)$ gegen Zeit (t) Zusammenhänge bis zu einem Umsatz von mindestens 92%. Demzufolge treten bei keiner dieser Polymerisationsarten Abbruchreaktionen auf. Die scheinbare/offenbare oder apparente Wachstumskonstante (k_{app}) der Copolymerisationen von IB mit **1a** liegen bei gleicher Initiatorkonzentration in der Größenordnung der IB-Homopolymerisation (siehe Tabelle 8, Nr. 1 – 3). Erst die nichtlebende Polymerisation mit 7 mol% **1a** führt zu signifikant kleineren k_{app} -Werten. Die Polymerisation in Gegenwart von Picolin zeigt eine Erhöhung der apparenten Wachstumskonstante (k_{app}) um einen Faktor von 2 im Vergleich zu reinem PIB bzw. PIB-**1a** (siehe Abb. 18). Vergleicht man neben diesen apparenten Wachstumskonstanten (k_{app}), die berechneten Werte für wirklichen Wachstumskonstante k_p (Berücksichtigung der Initiator- und Lewis Säuren-Konzentration), zeigt sich eine Erhöhung von k_p um einen Faktor von knapp 2 (**1a**) bzw. 3 (Picolin) sowohl durch die Zugabe an **1a** als auch durch bis zu 5 mol% Picolin. Weiterhin sind die Wachstumskonstanten

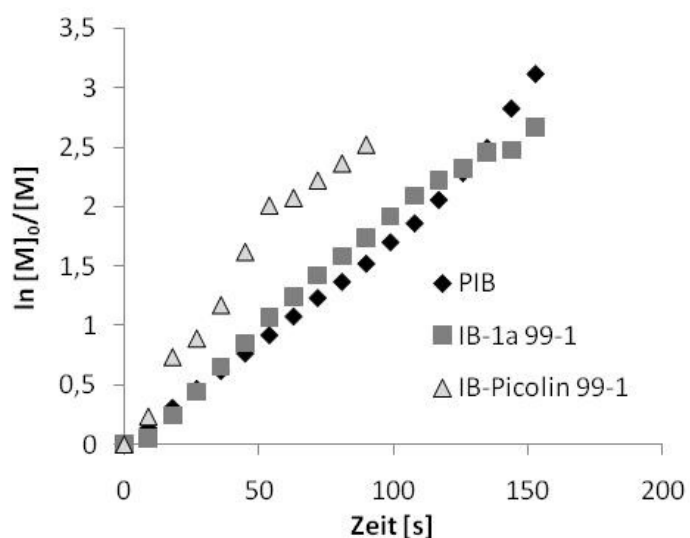


Abb. 18 Direkter Vergleich der kinetischen Darstellung erster Ordnung von IB, IB-**1a** und IB-Picolin unter gleichen Reaktionsbedingungen.

k_p unabhängig von der Konzentration an **1a** bzw. Picolin unter der Annahme dass k_i und k_{-i} konstant sind. Da sowohl **1a** als auch die funktionell vergleichbare Base Picolin in etwa die gleichen kinetischen Resultate zeigen, können stereoelektronische Effekte des Stickstoffatoms in **1a** ausgeschlossen werden.

Die in Tabelle 9 dargestellten k_{app} -Werte im Zusammenhang mit der Initiatorkonzentration, sind graphisch in Abb. 19 gezeigt. Sowohl für die Copolymerisation von IB mit **1a**, als auch die Polymerisation in Gegenwart der zusätzlichen Base Picolin, werden abnehmende k_{app} -Werte ermittelt. In Verbindung mit der abnehmenden Initiatorkonzentration und der Annahme, dass k_i und k_{-i} konstant sind, ergeben sich im Durchschnitt konstante k_p -Werte, die unabhängig von der Initiatorkonzentration sind. Diese Beobachtung stimmt mit der Funktion von zugesetzten ED als Protonenfänger überein, die keinen Einfluss auf die Kinetik der Polymerisation zeigen.^{35,42} (siehe Abschnitt 1.1.3) Die k_p -Werte der Copolymerisation bzw. der Polymerisation in Gegenwart von Picolin zeigen keinen wesentlichen Unterschied und bestätigen ebenfalls, dass stereoelektronische Effekte des Stickstoffatoms in **1a** ausgeschlossen werden können.

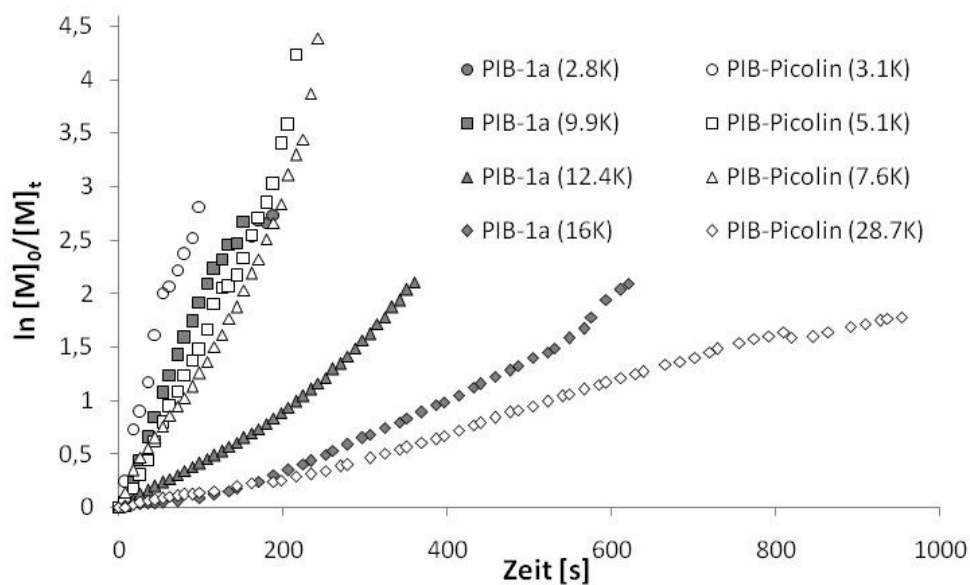


Abb. 19 Kinetik-Darstellung erster Ordnung der Copolymerisation von IB mit **1a** in Abhängigkeit des Monomer/Initiator-Verhältnisses, Reaktionsbedingungen: n-Hexan/DCM (v/v) 60:40; $[IB]_0=1,2$ M; $[TiCl_4]=0,128$ M; $[DtBP]=2,2$ mM; $[DMA]=5,4$ mM.

Polymerisation und kinetische Betrachtungen der Systeme PIB-**1b**, PIB-**1c** bzw. PIB-s-Collidin

Um den Einfluss von sterisch gehinderten Pyridinen zu untersuchen, wurden die isomeren Comonomere **1b** und **1c** und deren funktionell vergleichbare Lewis Base s-Collidin in entsprechenden Copolymerisationen mit IB untersucht. Die sterische Hinderung des Stickstoffs wird durch die eingeführten benachbarten Methylgruppen erreicht und kann demzufolge auch mit 2,4-Dimethylpyridin als gängige Lewis Base der IB-Polymerisation verglichen werden. Die Ergebnisse dieser Copolymerisationen bzw. Polymerisationen sind in Tabelle 10 zusammengefasst. Die Umsätze

dieser Polymerisationen wurden, wie bereits zuvor mit Hilfe der inline FTIR-Spektroskopie und der Auftragung von $\ln([M]_0/[M]_t)$ gegen die Zeit (t) (Detektionsgrenze für [IB] = 0,07 mol/l) bestimmt. Diese lagen im Durchschnitt bei 96 %, wobei die Polymerisation von IB mit 2 mol% **1c** (siehe Tabelle 10, Nr. 5) eine Ausnahme mit einem Umsatz von < 10 % darstellt.

Tabelle 10 Copolymerisation von IB mit **1b** und **1c** sowie Vergleich zur IB-Polymerisation mit s-Collidin als Additiv; [IB]=1,2 M, [TMPCl]=0,01 M; [TiCl₄]=0,128 M; [DtBP]=2,2 mM; [DMA]=5,4 mM; n-Hexane/DCM v.v 60:40, -80°C; berechnete M_n = 6700 g/mol

Nr.	Monomer/ Additiv	mol (%)	M _n ^a (g/mol)	M _w /M _n	Einbau (%) ^b	k _{app} (10 ⁻³ s ⁻¹)	Ausb. (%)	k _p ^c (10 ⁸ s ⁻¹ M ⁻¹)	RN
1	1b	1	9 100	1,9	1	45,7	75	18,8	30,16
2		2	8 700	1,8	0,4	61,8	80	24,4	38,99
3		5	6 700 255	1,2 1,8	2	9,73	<10	2,96	4,73
4	1c	1	4 200	1,1	- ^d	19,1	75	3,64	5,82
5		2	800 2 000	1,1 1,5	- ^d	-	-	-	-
6	s-Collidin	1	2 800	1,2	- ^d	62,9	89	4,84	7,74
7		2	6 600	1,3	- ^d	23,5	85	7,07	11,24

^a M_n mittels GPC-Messungen in THF als Lösungsmittel bestimmt, Kalibrierung mit PIB-Standards (g/mol).

^b bestimmt über Integration von 6.8 – 7.1 ppm (**1b**, **1c**) gegen 1.0-1.1 ppm (IB) ¹H-NMR. ^c berechnet über Gl. 8 ($k_i=7,5 \times 10^7$ 1/s, $k_t=15$ 1/sM²)⁵³ und Berechnung von k_p über Kombination von Gl. 4 und Definition von k_{app}. ^d kein Einbau messbar.

In Gegenwart von 5 mol% s-Collidin konnte keine Polymerisation bzw. kein Polymer erhalten werden. Die Untersuchungen ergaben weiterhin deutlich, dass mit Comonomer **1b** keine lebende Polymerisation erreicht wird. Bereits bei einer Zugabe von 1 mol% (im Vergleich zu IB) liegt die Polydispersität mit 1,9 weit über der einer lebenden Polymerisation (siehe Tabelle 10, Nr. 1). Die Molekulargewichtskontrolle ist ebenfalls nicht vorhanden (Monomer/Initiator-Verhältnis stark abweichend vom Molgewicht des dargestellten Polymers), allerdings wird eine Einbaurrate von 1 mol% erreicht. Die weitere Erhöhung der Konzentration von **1b** führt zu einer Polydispersität und Molekulargewichtsabweichung in der gleichen Größenordnung, wie bereits bei der Zugabe von 1 mol%. Die erreichte Einbaurrate liegt unter 1 mol% (siehe Tabelle 10, Nr. 2). Eine weitere Konzentrationserhöhung von **1b** führt zu nichtlebenden Polymerisationen mit bimodalen Molmassenverteilungen (siehe Tabelle 10, Nr. 3). Das isomere Comonomer **1c** zeigt unter Zugabe von 1 mol% keine Verbreiterung der Polydispersität (PDI = 1,1), jedoch ist das Molekulargewicht wesentlich kleiner als berechnet. Der Einbau des Comonomers **1c** in die PIB-Ketten kann nicht ermittelt werden (siehe Tabelle 10, Nr. 4). Mit einer weiteren Erhöhung der Konzentration auf 2

mol% **1c** werden Polymere mit bimodalen Molmassenverteilungen erhalten. Vergleichbar zu diesen Resultaten erzielten die Polymerisationen unter Zugabe von *s*-Collidin als Additiv zwar schmale Molmassenverteilungen aber keine Molekulargewichtskontrolle (siehe Tabelle 10, Nr. 6 – 7). 2,6-Dimethylpyridin ist eine strukturell vergleichbare und oft verwendete Lewis Base für die lebende karbokationische Polymerisation. Auf der Grundlage von Untersuchungen zu dem Einfluss von 2,6-Dimethylpyridin^{65,220}, gibt es zwei Ansätze für mögliche Erklärungen des beobachteten Einflusses von *s*-Collidin bzw. Comonomer **1b** und **1c**. Entweder ist die Konzentration an Lewis Base bereits so hoch, sodass Protonenabstraktionen auftreten und es zu Kettenabbruch- bzw. Kettentransferreaktionen kommt,^{65,220} was dem beobachteten, geringeren Einfluss von Picolin bzw. **1a** sowie die Abwesenheit von *exo*-olefinischen Endgruppen (siehe Abb. 20) widerspricht. Eine andere Erklärung ist ein auftretender, stereoelektronischer Einfluss der Methylsubstituenten des *s*-Collidins bzw. der Comonomere **1b** und **1c**, sodass die Basizität erhöht wird und Abbruch- bzw. Kettentransferreaktionen auftreten.

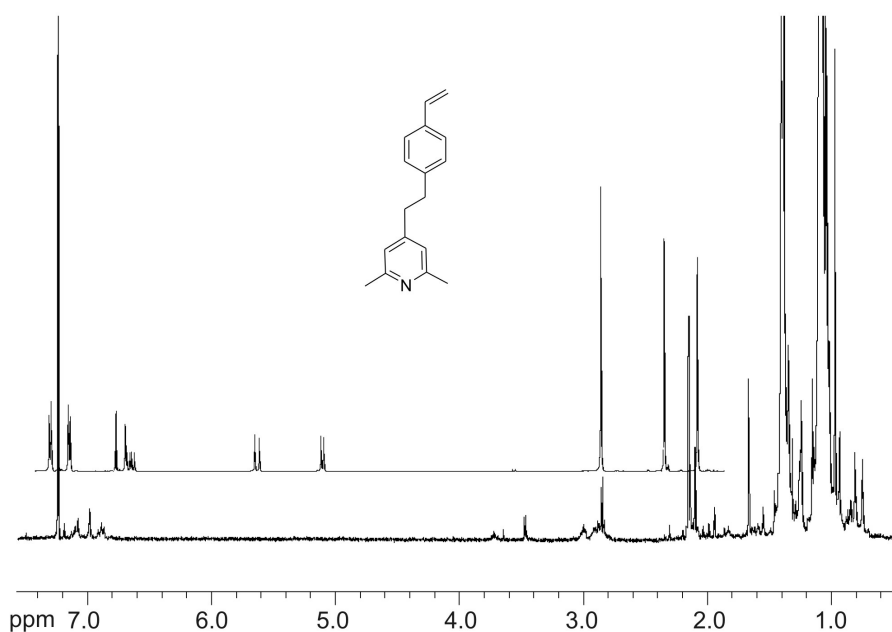


Abb. 20 ¹H-NMR Spektrum von a) **1b** und b) **PIB-1b** mit 1 mol% eingebautem Comonomer und einem Molekulargewicht von $M_n = 9100$ g/mol (siehe Tabelle 10, Nr. 1).

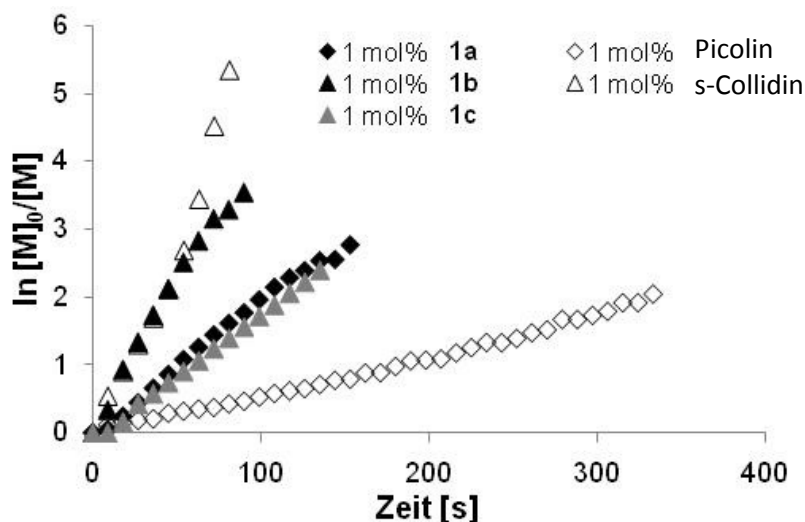


Abb. 21 Kinetik-Darstellung erster Ordnung der Copolymerisation von IB mit jeweils 1 mol% **1a**, **1b** und **1c**; Reaktionsbedingungen: n-Hexan/DCM (v/v) 60:40; $[IB]_0=1,2$ M; $[TMPCl]_0=0,01$ M; $[TiCl_4]=0,128$ M; $[DtBP]=2,2$ mM; $[DMA]=5,4$ mM.

Abb. 21 zeigt die kinetischen Darstellungen erster Ordnung der Copolymerisationen von IB mit **1a** – **1c** im Vergleich zur Polymerisation von IB in Gegenwart von Picolin bzw. s-Collidin unter Verwendung von jeweils 1 mol% der Comonomere **1a** – **1c** bzw. der Additive Picolin oder s-Collidin. Alle Polymerisationen zeigen einen linearen Zusammenhang von $\ln([M]_0/[M]_t)$ gegen die Zeit. Demzufolge treten keine Abbruchreaktionen während der Polymerisationen auf. Das zeigt, dass die nichtlebenden Polymerisationen von **1b**, **1c** sowie s-Collidin auf Kettentransferreaktionen beruhen. Für die Copolymerisation von IB unter Zugabe von 1 mol% **1b** zeigt sich eine deutliche Steigerung der k_{app} -Werten und eine Zunahme der k_p -Werten um einen Faktor von 7 im Vergleich zur Copolymerisationen von IB mit **1a**. Den gleichen Trend zeigen die Polymerisationen von IB unter Verwendung von s-Collidin als Additiv, k_p ist um einen Faktor von 2 größer.

3.1.2.2 Copolymerisation mit Triazol funktionalisierten Comonomeren **2a–2c** und Additiven **3a–3e**

Da die Darstellung und strukturelle Vielfalt der Comonomere **1a** – **1c** sehr begrenzt ist, wurde ein anderer Weg zu funktionalisierten Styrolmonomeren untersucht. Unter Verwendung der Azid/Alkin-„Click“-Reaktion wurden Monomere **2a** – **2c** mit einer 4-(Methyl-triazol)-Einheit synthetisiert. Diese Monomere wurden in Hinsicht ihres Einflusses auf die lebende karbokationische Polymerisation von IB sowie deren Einbauverhalten in die Polymerkette untersucht. Als Vergleich zu diesen Copolymerisationen wurden weiterhin strukturell gleiche, 4-(Methyl-triazol)-funktionalisierte Additive **3a** – **3e** dargestellt und ebenfalls deren Einfluss auf die lebende karbokationische Polymerisation von IB untersucht.

Die Ergebnisse dieser Copolymerisationen sind in Tabelle 11 dargestellt. Es wurde jeweils bis zu einem vollständigen Umsatz (> 90%), der mit inline FTIR-Spektroskopie bestimmt wurde,

polymerisiert. Ausnahme stellte die Copolymerisation von IB mit **2a** dar, bei der ein Polymerisation mit einer Ausbeute von < 5% erhalten wurde und demzufolge auch kein messbarer Umsatz ermittelt werden konnte.

Tabelle 11 Copolymerisationen von IB mit 1 mol% der Comonomere **2a-2c** im Vergleich zu Polymerisationen von IB in Gegenwart der Additive **3a-3d**; [IB]=1,2M; [TMPCl]=0,01M; [DtBP]= $2,5 \times 10^{-3}$ mol/l, [TiCl₄]=0,124 mol/l, [DMA]= $4,41 \times 10^{-3}$ mol/l, n-Hexan/DCM (v/v) 60:40; -80°C; berechnetes M_n=6000 g/mol

Nr.	Monomer/ Additiv	mol (%)	M _n ^a (g/mol)	M _w /M _n	Einbau (%) ^b	k _{app} (10 ⁻² s ⁻¹)	Ausb. (%)	k _p ^c (10 ⁸ s ⁻¹ M ⁻¹)	RN
1	2a	1	12 000	5,9	- ^d	n.d.	<5	-	-
2	2b	1	3 600	1,6	<1	8,72	86	14,2	22,8
3	2b	2	3 100	1,5	<1	3,94	85	5,5	8,58
4	2b	7	5 400	1,3	<1	0,63	85	1,5	2,46
5	2c	1	3 100	1,5	<1	2,98	85	4,19	6,7
6	3a	1	5 800	2,3	- ^e	0,57	80	1,5	2,4
7	3b	1	2 000	1,3	- ^e	8,16	90	7,4	11,84
8	3b	2	5 200	1,3	- ^e	1,60	85	3,8	6,06
9	3b	7	2 000	1,3	- ^e	3,00	80	2,7	4,35
10	3c	1	7 500	1,2	- ^e	3,58	87	12,2	19,45
11	3d	1	7 300	1,8	- ^e	1,92	90	6,4	10,16
12	3e	1	5 200	1,2	- ^e	1,65	85	3,8	6,03

^a M_n mittels GPC-Messungen in THF als Lösungsmittel bestimmt, Kalibrierung mit PIB-Standards (g/mol). ^b bestimmt über Integration von 5.4 – 5.5 ppm (**2a - 2c**) gegen 1.0-1.1 ppm (IB) ¹H-NMR. ^c berechnet über Gl. 8 ($k_{-i}=7,5 \times 10^7$ 1/s, $k_i=15$ 1/sM²)⁵³, Berechnung von k_p über Kombination von Gl. 4 und Definition von k_{app}. ^d kein Einbau messbar. ^e: kein Signal vom Comonomer **2a** in ¹H-NMR sichtbar. ^e: Additiv, kein Einbau möglich.

Alle Comonomere **2a – 2c** zeigen mit IB keine lebende Polymerisation, was sich zum einen in relativ hohen Molekulargewichtsverteilungen und zum anderen in der nichts-vorhandenen Molekulargewichtskontrolle äußert (siehe Tabelle 11, Nr. 1 – 5). Weiterhin waren die Einbauanteile der Comonomere bei jeweils unter 1 mol% und damit an der Detektionsgrenze der ¹H-NMR Spektroskopie. Die Signale sind zwar im Spektrum erkennbar, eine exakte Integration und somit Bestimmung der Einbauwerte ist allerdings nicht möglich.

Durch die starken polaren Eigenschaften von Comonomer **2c** konnte zusätzlich zur Charakterisierung mittels GPC und NMR-Spektroskopie auch MALDI-TOF MS durchgeführt werden. Das resultierende Massenspektrum ist in Abb. 22 dargestellt. Es wurden vier Serien detektiert. Ihnen konnten eindeutig Polymerstrukturen bzw. Ionen zugewiesen werden. Deren Isotopenmuster wurden über „Isotop

Pattern“- und „FlexAnalysis“-Software simuliert und eine gute Übereinstimmung der gemessenen Kurven mit den simulierten Mustern erhalten.

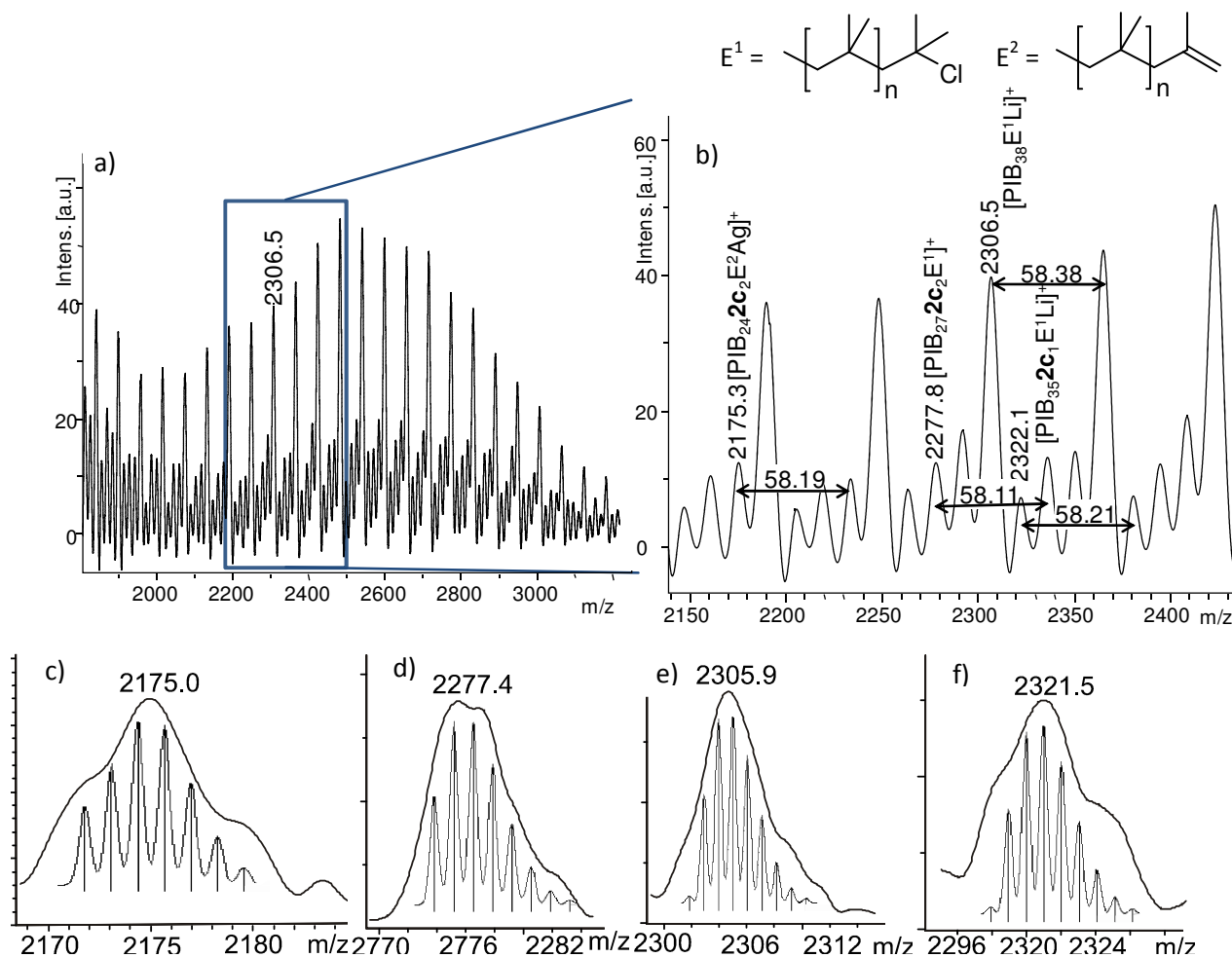


Abb. 22 a) und b) MALDI-TOF MS von PIB-**2c** mit c) - f) Simulation der Isotopenmuster der vier Serien c) $[\text{PIB}_{24}\mathbf{2c}_2\text{E}^2\text{Ag}]^+$, d) $[\text{PIB}_{27}\mathbf{2c}_2\text{E}^1]^+$, e) $[\text{PIB}_{38}\text{E}^1\text{Li}]^+$, f) $[\text{PIB}_{35}\mathbf{2c}_1\text{E}^1\text{Li}]^+$ (E^1 = *tert*-Chlorid-Endgruppen; E^2 = Allyl-Endgruppen).

Die Hauptserie wurde der Summenformel einer reinen PIB-Kette mit der *tert*-Chlorid-Endgruppe, als Lithiumion ionisiert, zugewiesen. (siehe Abb. 22 e) Den drei Nebenserien wurden Copolymerzusammensetzungen von PIB mit einer bzw. zwei Einheiten an **2c** zugeordnet. Die entsprechenden Summenformel $[\text{PIB}\mathbf{2c}_1\text{Li}]^+$, $[\text{PIB}\mathbf{2c}_2]^+$, $[\text{PIB}\mathbf{2c}_2\text{Ag}]^+$ zeigen eine gute Übereinstimmung mit den simulierten Isotopenmustern (siehe Abb. 22 c, d und f). Durch die höhere Polarität des Comonomers ist eine wesentlich höhere Desorption dieser Copolymer-Ionen zu erwarten. Da die Copolymere allerdings als Nebenserien charakterisiert wurden, spricht das für eine sehr geringe Konzentration und dementsprechend geringen Einbau des Comonomers **2c**. Diese Schlussfolgerung stimmt mit den Ergebnissen der NMR-Charakterisierung überein.

Die Untersuchungen der Konzentrationsabhängigkeit des Comonomers **2b** von 1 – 7 mol% (bezogen auf die IB-Konzentration) auf die Polymerisation ergeben mit zunehmender Konzentration eine

abnehmende Polydispersität von 1,6 (1 mol%) auf 1,3 (7 mol%) sowie eine zunehmende Molekulargewichtskontrolle (siehe Tabelle 11, Nr. 2 – 4).

Der Einfluss auf die kinetischen Parameter zeigt signifikant abnehmende k_{app} -Werte von $k_{app} = 8,7 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ (1 mol%) auf $k_{app} = 0,6 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ (7 mol%) mit steigender Konzentration an **2b**. (siehe Abb. 23) Da die Ausgangsmenge an Initiator gleich ist und k_i bzw. k_t für die Berechnung als konstant angesehen werden, nehmen auch die k_p -Werte dieser Polymerisationen um etwa eine Dekade ab.

Der Einfluss der Triazol-Einheit auf die IB-Polymerisation wurde ausführlicher unter Verwendung der triazol-haltigen Additive **3a** – **3e** (1 mol%) untersucht. Dabei sollen elektronische Einflüsse von p-Substituenten auf die Triazol-Einheit und demnach auf die Polymerisation berücksichtigt werden. Die Ergebnisse der Polymerisationen sind in Tabelle 11, Nr. 6 – 12 dargestellt. Mit Ausnahme von **3a** und **3d** (mit Butyl- bzw. 4-Methylphenyl-Einheit am Triazolring) zeigen alle Polymerisationen eine schmale Molekulargewichtsverteilung. Für die Polymerisationen in Gegenwart von **3c** und **3e** (Methoxyd- bzw. Chlorid-Einheit am Triazolring) kann weiterhin eine Molekulargewichtskontrolle erreicht werden. In Hinsicht der Konzentrationsabhängigkeit der Copolymerisation von IB mit **2b** wurde ebenfalls der Einfluss der zunehmenden Konzentration des Additivs **3b** auf die Polymerisation von IB untersucht (siehe Tabelle 11, Nr. 7 – 9). Die Polymere zeigen eine gleichbleibend schmale Molekulargewichtsverteilung ($PDI = 1,3$), allerdings kann bei keiner der Polymerisationen eine Molekulargewichtskontrolle erreicht werden. Demzufolge zeigen diese Polymere ähnliche Eigenschaften wie die Copolymere von IB mit **2b**. Auch die Betrachtung der kinetischen Parameter k_{app} bzw. k_p der Polymerisationen in Gegenwart von **3b** zeigt den gleiche Trend wie für **2b**, dass mit zunehmender Konzentration die k_{app} - und k_p -Werte abnehmen (hier um einen Faktor von 3). (siehe Abb. 23)

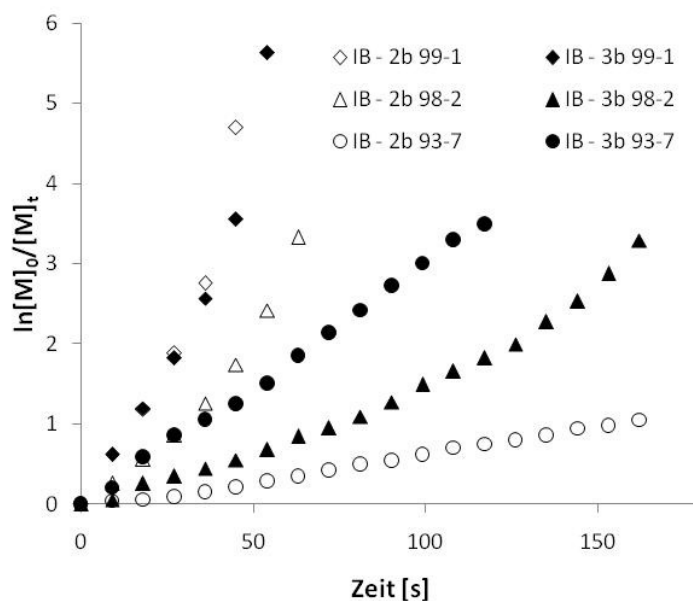


Abb. 23 Konzentrationsabhängige Kinetik-Darstellung erster Ordnung der Copolymerisation IB mit **2b** im Vergleich zu Polymerisation von IB in Gegenwart von **3b**; Reaktionsbedingungen: n-Hexan/DCM (v/v) 60:40; $[IB]_0 = 1,2 \text{ M}$; $[TMPCl]_0 = 0,01 \text{ M}$; $[TiCl_4] = 0,128 \text{ M}$; $[DtBP] = 2,2 \text{ mM}$; $[DMA] = 5,4 \text{ mM}$.

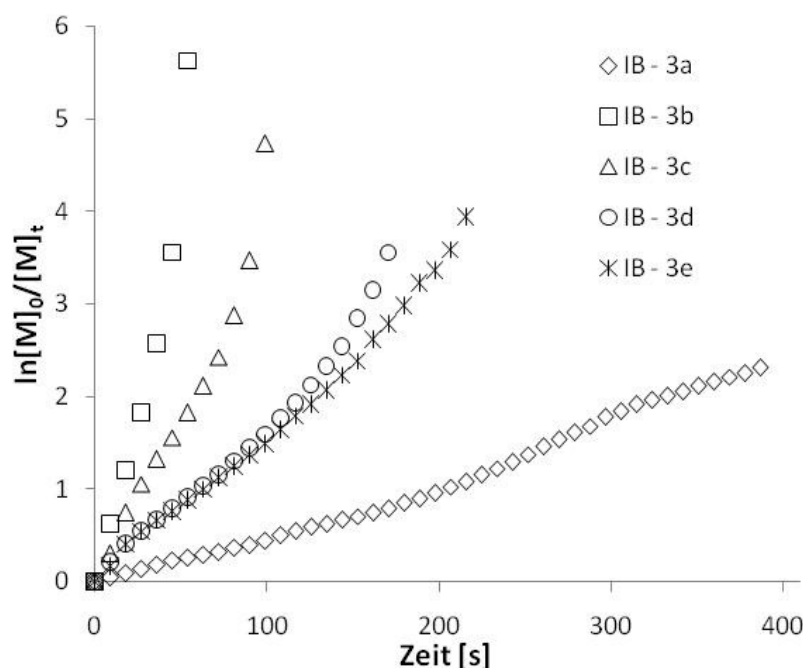
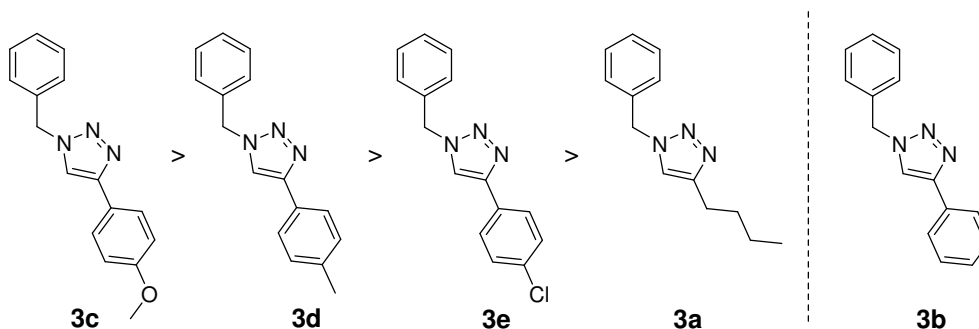


Abb. 24 Kinetik-Darstellung erster Ordnung der Polymerisation von IB in Gegenwart von 1 mol% **3a** – **3e**; Reaktionsbedingungen: n-Hexan/DCM (v/v) 60:40; $[IB]_0=1,2$ M; $[TMPCl]_0=0,01$ M; $[TiCl_4]=0,128$ M; $[DtBP]=2,2$ mM; $[DMA]=5,4$ mM.

In Abb. 24 sind die kinetischen Darstellungen erster Ordnung der Polymerisationen mit den unterschiedlichen Triazol-Additiven **3a** – **3e** dargestellt. Alle Additive zeigen einen linearen Zusammenhang in dieser Darstellung, was eine konstante Anzahl der aktiven Zentren belegt. Somit treten während der Polymerisation keine Abbruchreaktionen auf. Die Abwesenheit von Transferreaktionen kann nicht nachgewiesen werden.

Geht man davon aus, dass für das Additiv **3b** durch die fehlende Molekulargewichtskontrolle (wesentlich niedrigere gemessene M_n als berechnete Werte), die kinetischen Werte für k_{app} und k_p verfälscht werden, erkennt man einen schwachen elektronischen Einfluss der Substituenten auf die Triazoleinheit und dadurch ebenfalls auf die Polymerisationsgeschwindigkeit feststellen. Der Einfluss der Substituenten folgt der gleichen Reihenfolge, die für die Reaktivitätsskala von substituierten Styrolen in der lebenden karbokationischen Polymerisation ermittelt wurden.⁷⁰⁻⁷¹ (siehe Abschnitt 1.1.4.2) Die sich ergebende Reihenfolge von der schnellsten zu langsamsten Polymerisation in Hinsicht auf die Triazol-Additive ist in Schema 21 verdeutlicht.



Schema 21 Ermittelte Reaktivitätsskala der Triazol-Additive **3a** – **3e** in Hinsicht auf deren beschleunigende Wirkung auf die IB Polymerisation.

Da diese Verbindungen über keine freie Doppelbindung verfügen, ist deren erwartete Funktion in der karbokationischen Polymerisation von IB die eines Additivs. Deren Einfluss auf die ermittelten kinetischen Parameter der Polymerisation ermöglicht zwei Interpretations- bzw. Erklärungsansätze. Entweder sie beeinflussen die Lage des Gleichgewichtes zwischen schlafender (*tert*-Chlorid-Endgruppe) und aktiver (Karbokation) Spezies und dementsprechend k_i bzw. k_{-i} oder sie beeinflussen die Wachstumsreaktion und damit k_p . Da eine Bestimmung der Gleichgewichtskonstante K mittels direkter inline UV-Spektroskopie nicht möglich war, wurde diese indirekt über den Zusammenhang der Geschwindigkeitskonstante der Desaktivierungsreaktion k_{-i} mit der Polydispersität und dem Umsatz^{51,54} berechnet. Somit kann für die Berechnung von k_i bzw. k_p/k_{-i} der Zusammenhang der Polydispersität mit verschiedenen Initiatorkonzentrationen bei einem vollständigen Umsatz von 100% genutzt werden (siehe Abschnitt 1.1.2, Gl. 6). Mit dieser Methode wurde der Einfluss des Additives **3b** auf die Geschwindigkeitskonstante der Aktivierungsreaktion k_i und demzufolge das Gleichgewicht der karbokationischen Polymerisation von IB untersucht.

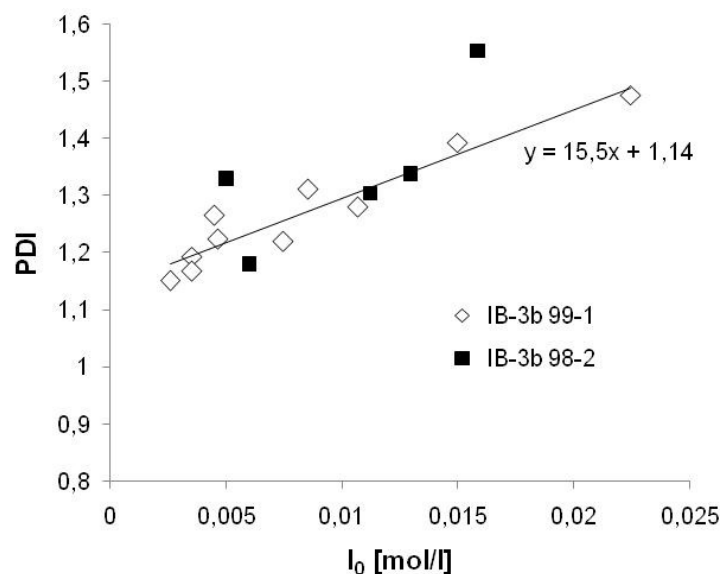


Abb. 25 Zusammenhang von Polydispersität und Initiatorkonzentration bei 100% Umsatz der Polymerisation von IB in Gegenwart von 1 und 2 mol% Additiv **3b**.

Für die Bestimmung von k_p/k_i wurden Polymerisationen mit verschiedenen Initiatorkonzentrationen ($[I]_0 = 0,002 - 0,022 \text{ mol/l}$) durchgeführt und Polymere mit einer Polydispersität im Bereich von ($\text{PDI} = 1,48 - 1,15$) erhalten. Die Ermittlung der Polydispersität erfolgt mit Hilfe von GPC-Messungen. In Abb. 25 ist der resultierende Zusammenhang zwischen den Polydispersitäten und den verschiedenen Initiatorkonzentration bei 100% Umsatz der karbokationischen Polymerisation von IB in Gegenwart von 1 und 2 mol% des Additives **3b** dargestellt. Es zeigt sich ein linearer Zusammenhang, der im gewählten Konzentrationsbereich von **3b** keine erkennbaren Unterschiede aufweist. Aus dem Anstieg der Gerade ergibt sich für das Verhältnis k_p/k_i ein Wert von 15,52. Über Gleichung 10 kann aus dem Verhältnis von k_p/k_i die Geschwindigkeitskonstante der Aktivierung/Initiation k_i berechnet werden.

$$k_i = \frac{k_{app}}{[I]_0 [TiCl_4]^2} \cdot \frac{k_{-i}}{k_p} \quad (10)$$

Die Geschwindigkeitskonstante k_{app} wird, über den Anstieg der kinetischen Darstellungen erster Ordnung ($\ln([M]_0/[M]_t)$ gegen t) bestimmt. $[I]_0$ und $[TiCl_4]^2$ sind die Ausgangskonzentrationen des Initiators sowie der Lewis Säure unter Berücksichtigung deren Reaktionsordnung von 2 (dimere Form Ti_2Cl_6 , siehe Abschnitt 1.1.4.5). Unter Anwendung von Gl. 10 wird $k_i = 34,19 \frac{1}{sM^2}$ berechnet. Dieser Wert ist etwa doppelt so hoch als der von Storey et al.⁵³ bestimmte Wert von $k_i = 15,5 \frac{1}{sM^2}$ für eine lebende karbokationische Polymerisation von IB. Diese Berechnung bzw. dieser Vergleich zeigt eindeutig, dass die Initiation in Gegenwart der Additives **3b** offensichtlich doppelt so schnell erfolgt wie in der herkömmlichen lebenden karbokationischen IB-Polymerisation. Untersuchungen von Müller et al.¹⁹⁰ zeigten bereits, dass die Zugabe von Nukleophilen einen wesentlichen Einfluss auf die Kinetik der lebenden karbokationischen Polymerisation hat indem sie k_i im Vergleich zu k_p erhöhen. Aufgrund der geringen Kontrollmöglichkeiten der Polymerisation von IB in Gegenwart von **3a**, sind eindeutige Bestimmungen der k_{app} -Werte sowie Umsätze von 100% nicht für alle Versuchsbedingungen gegeben. Das hat zur Folge dass für die Bestimmung des k_i/k_p -Wertes nur wenige Werte zur Verfügung stehen. Es zeichnet sich eine Tendenz für die k_i/k_p -Wert, die um einen Faktor von 7 höher sind als die für **3b** ermittelten k_i/k_p -Werte. Das entspricht einer k_i von etwa $0,3 \frac{1}{sM^2}$. Demzufolge ist die Initiation der IB Polymerisation in Gegenwart von **3a** im Vergleich zur Polymerisation in Gegenwart von **3b** um das 10fache langsamer. Entsprechend der Untersuchungen von Storey et al.^{49,53}, die zeigten dass Styrol einen geringere k_i (langsame Ionisation) sowie geringere k_i -Werte (langsame Desaktivierung) aufweist als die Polymerisation von IB und schlussfolgerten auf eine längere Lebensdauer der aktiven Spezies für die S-Polymerisation, können die unterschiedlichen Polymerisationsgeschwindigkeiten von IB in Gegenwart von **3a** als langsamer ($k_i = 0,3 \frac{1}{sM^2}$) und **3b** als schneller ($k_i = 34,19 \frac{1}{sM^2}$) interpretiert werden.

Nach den Untersuchungen von Matyjaszewski et al.³⁶⁶, die feststellten dass k_i mit der Elektrophilie des Carbokations sinkt wobei k_{-i} ansteigt (wenn $K_i = k_i/k_{-i} = \text{konstant}$), ist es demzufolge weiterhin denkbar dass **3a**, im Vergleich zu **3b** und der konventionellen lebenden IB-Polymerisation, die Elektrophilie des Carbokations erhöht.

Es ist weiterhin denkbar, dass die Gegenwart der Triazoleinheiten nicht direkt das Gleichgewicht bzw. dessen Kinetik (Geschwindigkeitskonstanten) sondern die Konzentration an aktiven Zentren beeinflusst, da Faust et al.²⁵ herausfanden, dass die Konzentration an aktiven Zentren in der lebenden karbokationischen Polymerisation stark durch Temperatur, Lösungsmittelpolarität und der Stärke der Lewis Säure beeinflusst wird.

In Hinsicht auf genauere Untersuchungen der Wirksamkeit der Triazolringe in der lebenden karbokationischen Polymerisation, wurden Vergleichsreaktionen der Comonomeren **2a**, **2b** sowie der Additive **3a**, **3b** mit TMPCl als dimeres IB-Analog mit TiCl_4 als Coinitiator bei -80°C in n-Hexan/DCM (v:v) 60/40 durchgeführt. Weiterhin wurden Konkurrenzversuche der Comonomeren **2a**, **2b** in Gegenwart und Abwesenheit von IB mit Diphenylmethylchlorid nach Mayr et al.^{157,367} durchgeführt. Beide Methoden an kinetischen Vergleichsreaktionen führten zu keinen eindeutigen Ergebnissen und werden aus diesem Grunde bei der Diskussion nicht berücksichtigt.

3.1.2.3 Copolymerisation mit funktionalisierten Styrolen 4 – 6

Neben der direkten Copolymerisation von IB mit Pyridin-funktionalisierten Comonomeren **1a – 1c** und Triazol-funktionalisierten Comonomeren **2a – 2c**, wurde ebenfalls die Copolymerisation von IB mit Chlorid- (**4**), Azid- (**5**) und Trimethylsilylacetylen- (**6**) funktionalisiertem Styrol in Hinsicht auf nachträgliche Einführung von stärkeren H-Brücken-Einheiten (z.B. Thymin oder 2,6-Diaminotriazin) als Pyridin in die PIB-Ketten durch Azid/Alkin-„Click“-Reaktion untersucht. Die Copolymerisationen von **4 – 6** mit IB sind bezüglich des Einflusses der Comonomerkonzentration auf die Polymereigenschaften insbesondere der Einbaurrate sowie die Kinetik der Polymerisation untersucht worden. Die Ergebnisse der Copolymerisationen sind in Tabelle 12 dargestellt.

Tabelle 12 Copolymerisationen von IB mit Monomeren **4**, **5** und **6**; [IB]=1,2M; [TiCl₄]=0,128M; [TMPCl]=0,0067 M; [DtBP]=2,2mM; [DMA]=5,4mM; n-Hexan/DCM v:v 60:40;-80 °C; berechnetes M_n=10000 g/mol

Nr.	Monomer	mol (%)	M _n ^a (g/mol)	M _w /M _n	Einbau (%) ^b	k _{app} (10 ⁻² s ⁻¹)	k _p ^c (10 ⁸ s ⁻¹ M ⁻¹)	Probenname
1	4	1	7 000	1,5	0,2	0,24	0,76	
2		5	9 800 190 000	1,6 1,1	<0,1	- ^d	- ^d	
3	5	1	5 600	1,5	1	6,42	16,3	PIB-5 (5.6K)
4		2	13 000	1,3	2	0,84	4,96	
5		3	11 000	1,5	0,3	0,72	3,57	
6		4	6 200	1,5	1,8	- ^d	- ^d	
7		5	10 000	1,5	0,5	0,93	4,20	
8		10	5 800	2,5	0,25	- ^d	- ^d	
9	6	1	10 400	1,5	0,8	1,75	8,23	PIB-6 (10.4K)
10		5	8 300	1,3	0,64	0,54	2,02	
11		10	8 000	1,4	0,64	- ^d	- ^d	

^a M_n mittels GPC-Messungen in THF als Lösungsmittel bestimmt, Kalibrierung mit PIB-Standards (g/mol).

^b bestimmt über Integration von 4,2 – 4,5 ppm (**4** – **5**) bzw. 0,2 – 0,3 ppm (**6**) gegen 1,0-1,1 ppm (IB) ¹H-NMR. ^c berechnet über Gl. 8 ($k_{-i}=7,5 \times 10^7$ 1/s, $k_i=15$ 1/sM²)⁵³, Berechnung von k_p über Kombination von Gl. 4 und Definition von k_{app}. ^d keine kinetische Auswertung möglich

Die Copolymerisation von IB mit **4** zeigt unter Zugabe von 1 mol% eine Molekulargewichtsverteilung von 1,5 was im oberen Grenzbereich für lebende Polymerisationen liegt, jedoch wird sowohl die Molekulargewichtskontrolle als auch eine zufriedenstellende Einbaurrate von ≥ 1 mol% nicht erreicht. (siehe Tabelle 12, Nr. 1) Bei der Erhöhung der Konzentration auf 5 mol% im Bezug auf die IB-Konzentration wird eine nichtlebende Polymerisation mit bimodaler Molekulargewichtsverteilung erhalten. (siehe Tabelle 12, Nr. 2). Die Copolymerisation von p-Azidomethyl-funktionalisiertem Styrol **5** mit IB führt zu Polymeren, die bis zu einer Konzentration von 5 mol% **5** (siehe Tabelle 12, Nr. 3 – 7) schmale Polydispersitäten von 1,3 – 1,5 sowie eine weitestgehende Molekulargewichtskontrolle aufweisen. Es wurde unter Zugabe von 2 mol% eine maximale Einbaurrate von 2 mol% der Azid-Funktionalität in die PIB erreicht. Eine weitere Erhöhung der Konzentration bewirkte den Rückgang der Einbaurrate auf < 1 mol%. Die Zugabe von 10 mol% **5** führt zu Copolymeren mit einer breiten Molekulargewichtsverteilung und einer Einbaurrate mit $\ll 1$ mol% an der Detektionsgrenze der ¹H-NMR-Messung (siehe Tabelle 12, Nr. 8). Neben dem Azid-funktionalisierten Monomer **5**, wurde ebenfalls ein mit Trimethylsilyl-geschütztes Alkin-funktionalisiertes Styrolmonomer **6** hinsichtlich der lebenden karbokationischer Copolymerisation mit IB untersucht. Die Copolymerisation unter Verwendung von 1 mol% **6** erreichte einen lebenden Charakter mit schmäler

Molekulargewichtsverteilung und vorhandener Molekulargewichtskontrolle. Es konnte ebenfalls eine Einbaurrate von etwa 1 mol% erreicht werden (siehe Tabelle 12, Nr. 9). Eine weitere Erhöhung der Konzentration von **6** auf bis zu 10 mol% bewirkte zwar keinen negativen Einfluss auf den lebenden Charakter der Polymerisation, allerdings konnte die Einbaurrate, wie bereits bei den anderen Monomeren **1a – 2c** und **5**, nicht auf über 2 mol% erhöht werden (siehe Tabelle 12, Nr. 10 – 11).

Der kinetische Einfluss der Comonomer **5** und **6** auf die Polymerisation in Abhängigkeit deren Konzentration ist vergleichbar zu dem Einfluss, den bereits Picolin als Additiv zeigte (siehe Tabelle 8, Nr. 6 – 8). Die kinetischen Darstellungen erster Ordnung (Abb. 26) zeigen für alle lebenden Polymerisationen einen linearen Verlauf und demzufolge eine konstante Anzahl der aktiven Zentren. Die Zugabe von 1 mol% der Comonomere **5** und **6** führt zu höheren k_p -Werten im Vergleich zu konventionellen lebenden IB Polymerisation und deutet eine Beschleunigung der Polymerisation an. Der weiteren Erhöhung der Konzentration von **5** bzw. **6** (> 1 mol%) folgt allerdings keine weitere Beschleunigung, sondern ein Rückgang auf einen mittleren Wert von k_p . Dieser mittlere Wert von k_p ist für **5** vergleichbar mit dem der Polymerisation in Gegenwart von Picolin als zusätzliches Additiv (siehe Tabelle 8, Nr. 6 – 8). Für Comonomer **6** mit Konzentrationen > 1 mol% liegen die k_p -Werte nahezu im Bereich der konventionellen lebenden IB-Polymerisation (siehe Tabelle 8, Nr. 1), was auf die relativ unpolare Struktur von **6** zurückzuführen ist.

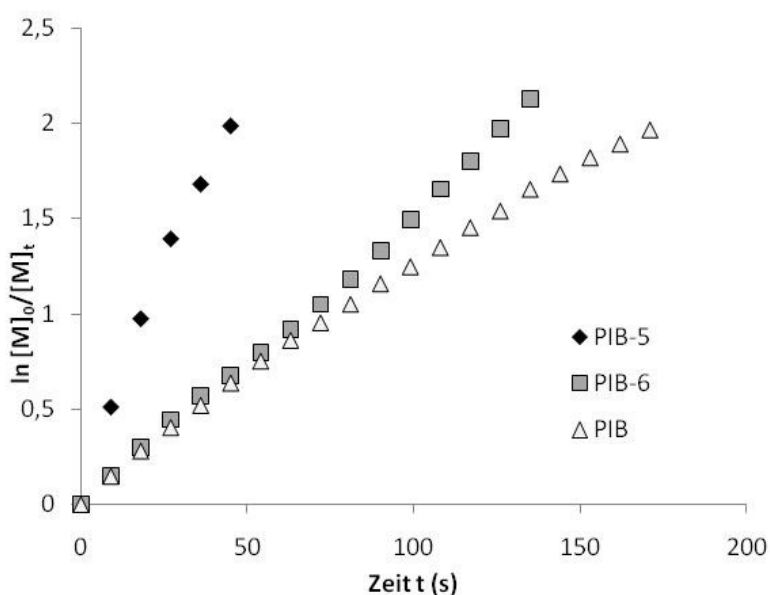
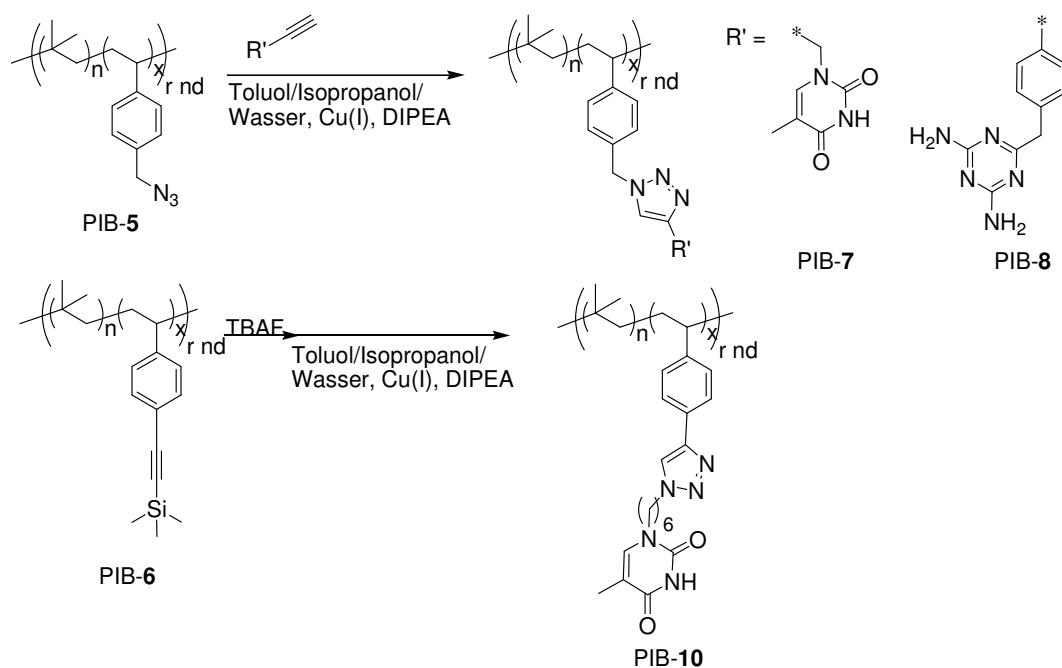


Abb. 26 Kinetik-Darstellung erster Ordnung der Polymerisation von IB in Gegenwart von 1 mol% **5** bzw. **6**; Reaktionsbedingungen: n-Hexan/DCM (v/v) 60:40; $[IB]_0=1,2$ M; $[TMPCl]_0=0,007$ M; $[TiCl_4]=0,128$ M; $[DtBP]=2,2$ mM; $[DMA]=5,4$ mM.

3.2 Funktionalisierung der Copolymere PIB-5 und PIB-6 mit Wasserstoffbrückenbindungs- Donoren und Akzeptoren

Die nachträgliche Funktionalisierung der Hauptketten des Polymers in Form von Seitenkettenfunktionalisierungen wird als „grafting“ bezeichnet. Nachdem die Darstellung von Azid- bzw. Alkin- funktionalisiertem PIB realisiert werden konnte, ist es nun möglich entlang der PIB-Hauptkette komplexere H-Brückenbindungs-Akzeptoren und –Donoren wie Thymin und 2,6-Diaminotriazin mittels Azid/Alkin-„Click“-Reaktion einzuführen. Im Vergleich zu PIB-1a, dass aufgrund der Pyridineinheit eine schwache H-Brückenbindungseinheit hat, verfügt das System Thymin/2,6-Diaminotriazin über die Möglichkeit der dreifachen H-Brückenbindungen und weist demzufolge wesentlich stärker Wechselwirkungen auf. In Schema 22 ist die Synthese der Thymin- und 2,6-Diaminotriazin-funktionalisierten PIB dargestellt.



Schema 22 „grafting“-Reaktionen zur Einführung von H-Brückenbindungs-Akzeptoren und –Donoren mittels Azid/Alkin-„Click“-Reaktion.

Die Reaktionsbedingungen für die Azid/Alkin-„Click“-Reaktionen von Thymin und 2,6-Diaminotriazin als H-Brückenbindungs- Akzeptoren und –Donoren an PIB sind in der Arbeit von Herbst und Binder³²⁶ beschrieben und werden demzufolge weitestgehend für die hier vorliegenden Reaktionen übernommen. Die „grafting“-Reaktionen von PIB-5 (siehe Tabelle 12, Nr. 3) wurden mit Alkin-funktionalisiertem Thymin zu Thymin-funktionalisiertem PIB (PIB-7) durchgeführt. Mit Hilfe von Alkin-funktionalisiertem 2,6-Diaminotriazin wird PIB-5 ebenfalls in 2,6-Diaminotriazin-

funktionalisiertes PIB (PIB-8) überführt. Weiterhin kann Alkin-funktionalisiertes PIB (PIB-6) mit Azid-funktionalisiertem Thymin ebenfalls in Thymin-funktionalisiertes PIB (PIB-10) dargestellt werden.

Die Polymere PIB-7, PIB-8 und PIB-10 wurden mittels Säulenchromatographie von Ausgangsstoffen und Nebenprodukten gereinigt. Die Umsätze dieser Reaktionen betragen zwischen 20 und 40%. Über die Einführung der Thymin- bzw. 2,6-Diaminotriazin-Einheiten in die PIB-Kette kann weiterhin indirekt der Nachweis des Einbaus der 5- bzw. 6-Funktionalisierung erfolgen. So machen diese polaren Gruppen im PIB-7, PIB-8 und PIB-10 zusätzlich zu GPC, NMR und IR-Messungen (für PIB-7/PIB-8; Abwesenheit der Azid-Bande bei 2100 cm^{-1}) auch MALDI-TOF MS Charakterisierung möglich.

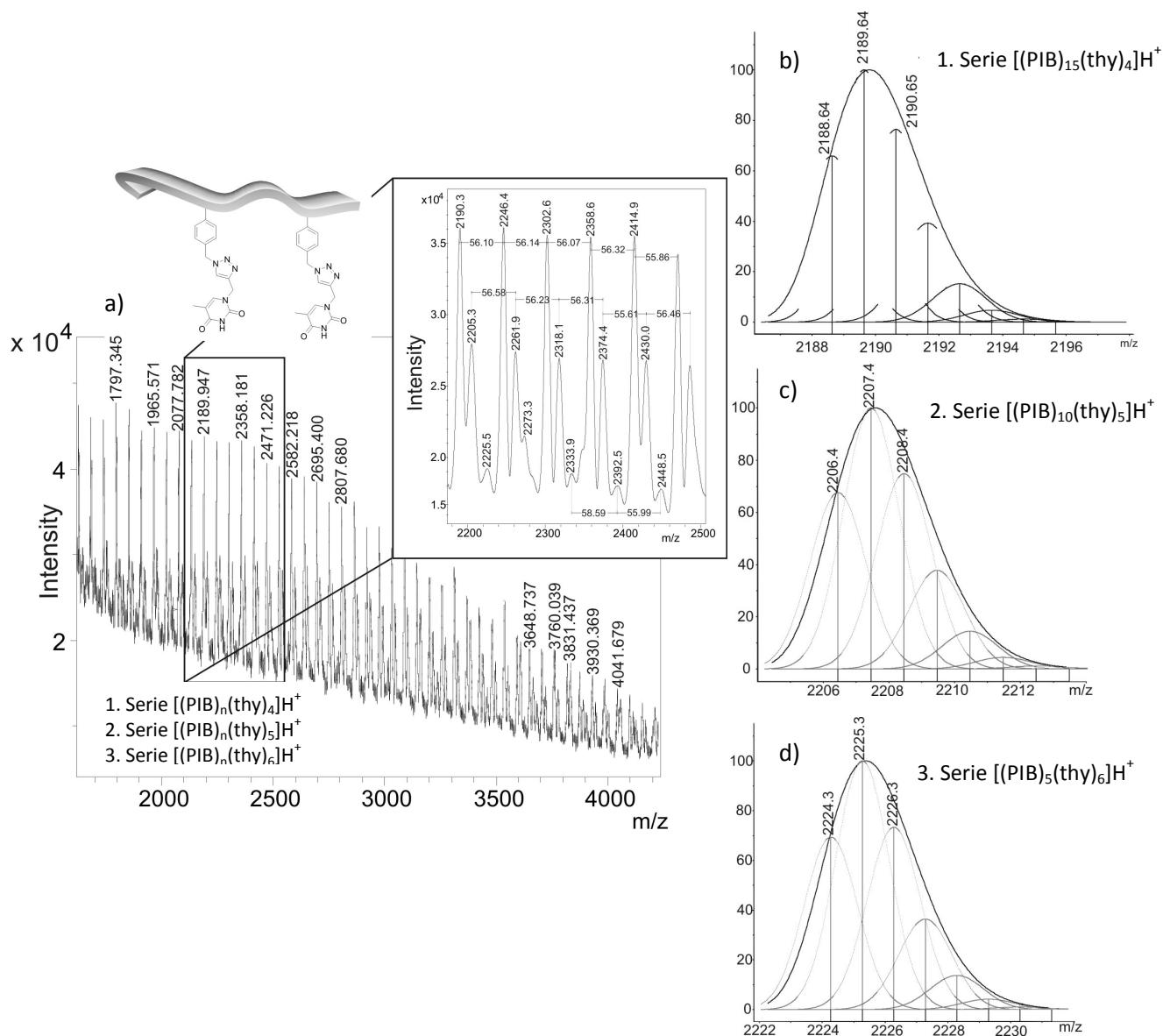


Abb. 27 MALDI-TOF MS a) von PIB-7 mit drei Serien, b) - d) simulierte und gemessene Peaks b) Hauptserie mit $[(PIB)_n\text{thy}_4E^2]H^+$, c) $[(PIB)_n\text{thy}_5E^2]H^+$, d) $[(PIB)_n\text{thy}_6E^2]H^+$ ($E^2 = \text{Vinyl-Endgruppen}$).

Abb. 27 zeigt das MALDI-TOF MS mit entsprechend gemessenen und simulierten Peaks der drei Serien für PIB-7. Die ermittelten Strukturen/Zusammensetzungen der Serien stimmen gut mit den simulierten Isotopenmustern überein, haben jeweils einen Peak-Abstand von etwa 56 g/mol (IB-

Einheit) und zeigt deutlich, dass **7** in vier bis sechs Einheiten in den PIB-Ketten eingebaut wurde. Hierbei wurden der Hauptserie vier Einheiten von **7** mit einer Ionenstruktur von $[\text{PIB}_n\mathbf{7}_4]\text{H}^+$ mit Vinyl-Endgruppen zugeordnet. Für die beiden Nebenserien wurden jeweils fünf und sechs Einheiten an **7** mit den Ionenstrukturen $[\text{PIB}_n\mathbf{7}_5]\text{H}^+$ und $[\text{PIB}_n\mathbf{7}_6]\text{H}^+$ mit ebenfalls Vinyl-Endgruppen ermittelt.

Das MALDI-TOF Massenspektrum von PIB-**8** ist in Abb. 28 dargestellt. Die Messung zeigt 4 Serien, die in der Mehrheit PIB-Ketten mit zwei Einheiten des Comonomers **8** zugeordnet werden konnten und den jeweiligen Peak-Abstand von etwa 56 g/mol einer IB-Einheit aufweisen. Einer vierten Serie, mit dem gleichen Peak-Abstand, wurde eine Copolymerstruktur mit drei Einheiten **8** zugeordnet.

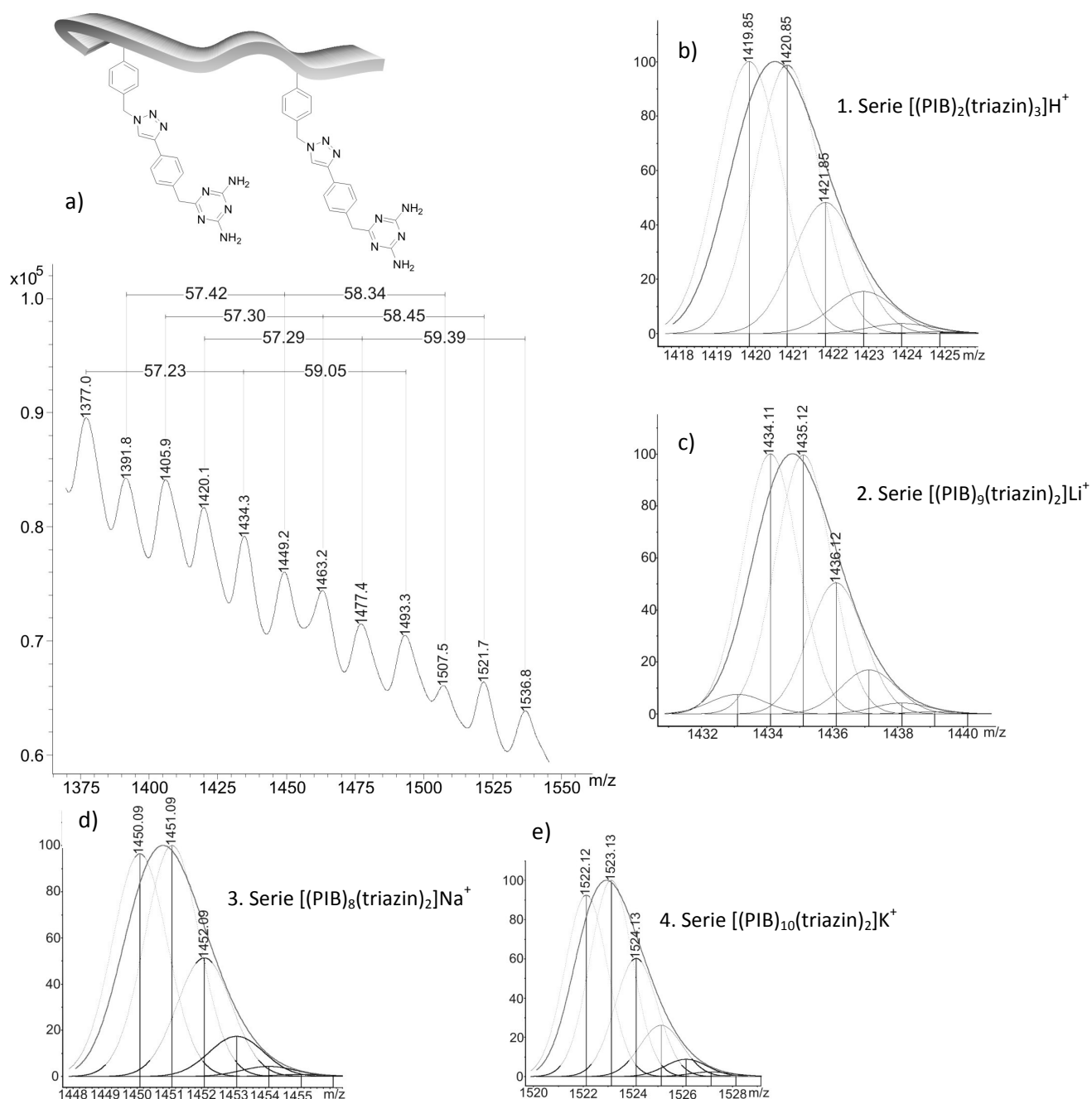


Abb. 28 a) MALDI-TOF MS von PIB-**8** mit 4 Serien simulierter und zugeordnet als Peak b) für $[(\text{PIB})_2(\text{triazin})_3]\text{H}^+$ c) für $[(\text{PIB})_9(\text{triazin})_2]\text{Li}^+$ d) für $[(\text{PIB})_8(\text{triazin})_2]\text{Na}^+$ und e) für $[(\text{PIB})_{10}(\text{triazin})_2]\text{K}^+$ ($\text{E}^2 = \text{Vinyl-Endgruppe}$).

Wie bereits für PIB-7, sind auch in diesem Fall alle Endgruppen Vinyl-Endgruppen, da für beide Azid/Alkin-„Click“-Reaktionen ebenfalls das Ausgangspolymer PIB-5 verwendet wurde.

In Abb. 29 sind die Ergebnisse der MALDI-TOF MS Analyse des Polymers PIB-10 dargestellt. Es können 4 Serien mit jeweiligem Peak-Abstand von etwa 56 g/mol einer IB-Einheit detektiert werden. Drei der vier Serien wurden einer Struktur entsprechend Copolymeren mit je drei Einheiten an **10** und unterschiedlichen Salzen als Ionen zugeordnet. Die vierte Serie zeigt mit guter Übereinstimmung zur Simulation fünf **10**-Einheiten in den PIB-Ketten. Für das Ausgangspolymer PIB-6 wurde ATMS als Quenchreagenz verwendet, sodass alle Serien allylische Endgruppen aufweisen.

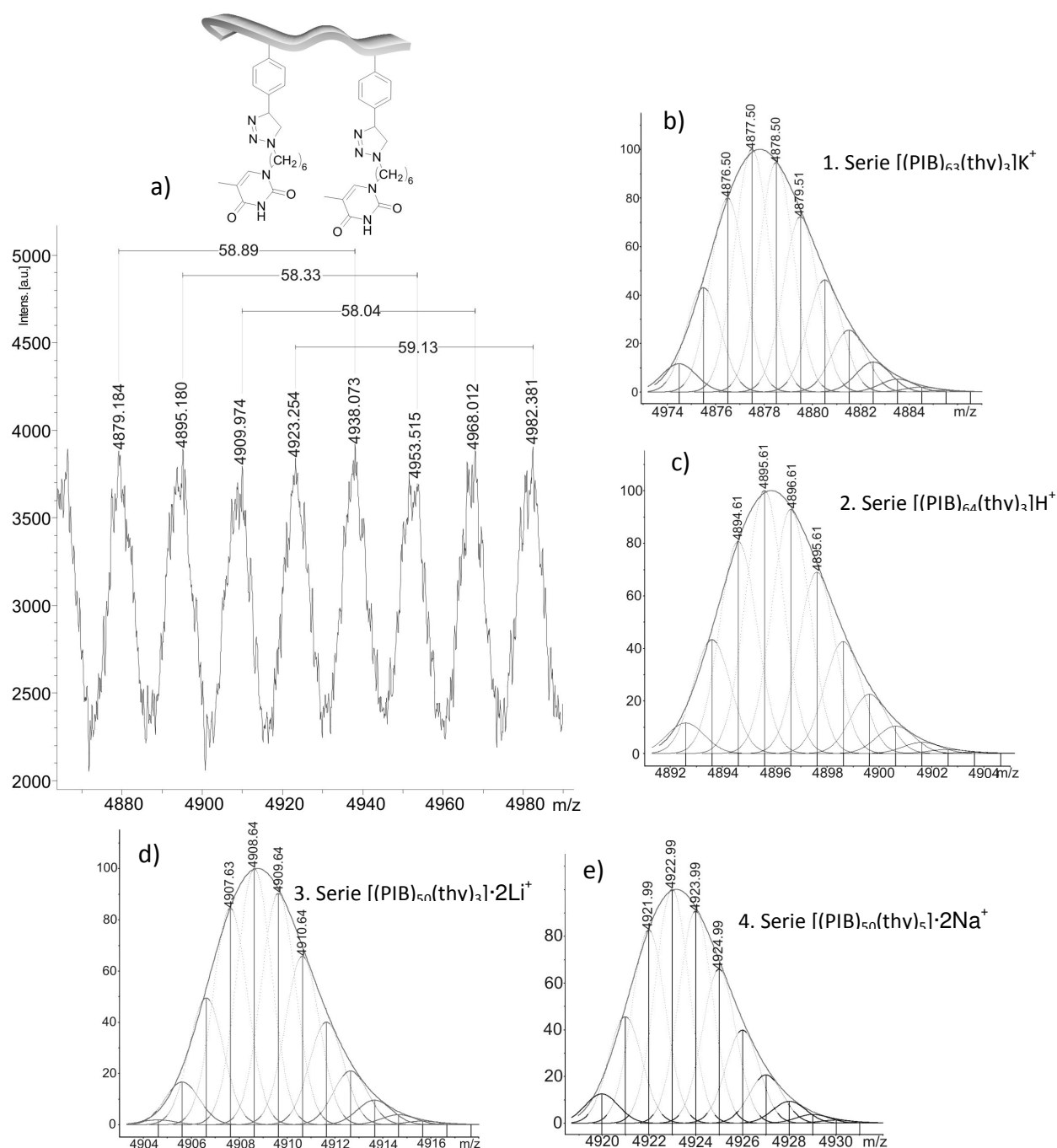


Abb. 29 a) MALDI TOF MS PIB-10 mit 4 Serien der zugeordneten und simulierter Strukturen b) $[(\text{PIB})_{63}(\text{thv})_3\text{E}^3]\text{K}^+$, c) $[(\text{PIB})_{64}(\text{thv})_3\text{E}^3]\text{H}^+$, d) $[(\text{PIB})_{50}(\text{thv})_3\text{E}^3]\cdot 2\text{Li}^+$ und e) $[(\text{PIB})_{50}(\text{thv})_5\text{E}^3]\cdot 2\text{Na}^+$ (E^3 = Allyl-Endgruppe).

Demzufolge war es möglich über die Copolymerisation von IB mit Comonomer **5** und **6** funktionelle Gruppe in die PIB-Ketten von 2 – 6 Einheiten einzubringen. Durch die anschließende, erfolgreiche „grafting“-Reaktion mit den H-Brückenbindungssystemen Thymin/2,6-Diaminotrazin über Azid/Alkin-„Click“-Reaktion war neben der ursprünglichen Charakterisierung mit GPC, NMR und IR-Messungen auch die MALDI-TOF MS möglich. Diese Charakterisierungen unterstreichen die Annahme der NMR-Spektren, dass im Durchschnitt zwar etwa eine Einheit der Funktionalisierung vorhanden ist, aber es durchaus Ketten mit wesentlich mehr als einer Einheit gibt. Weiterhin zeigt dies, dass die Comonomer nicht zu Capping- bzw. Quenchreaktionen führen.

3.3 Rheologische Charakterisierung der supramolekularen Netzwerke

Nach der bereits erwähnten Definition des „sticky reptation“-Modells von Leibler, Rubinstein und Colby³⁴⁷ mit der wesentliche Voraussetzung für die Anwendung des Modells, dass weder die Kettenkonformation noch der topologische Zustand signifikant durch die Gegenwart von schwachen Quervernetzern beeinflusst wird, ist diese Voraussetzung für die hier verwendeten Polymere nicht erfüllt.

Die PIB-Copolymere in dieser Arbeit liegen in einem Bereich des Molekulargewichts von 2800 g/mol, was weit unterhalb der in der Literatur beschriebenen Segmentlänge liegt, bis 19000 g/mol, im Bereich beginnender Verschlaufungen. Die Einbauraten der Copolymere (Quervernetzer) liegen mit 1 mol% bei bis zu 3 Einheiten (für $M_n = 19000$ g/mol). Unter Berücksichtigung dieser beiden wesentlichen Eigenschaften der hier dargestellten Polymere und des zu erwartenden Einflusses auf „Kettenkonformation (und den) topologischen Zustand“ durch die Gegenwart der Quervernetzer und der mit nicht erfüllten Bedingungen für die Anwendbarkeit der „sticky reptation“-Modells, ist das sticky Rouse-Modell als Grundlage der Interpretationen der supramolekularen Netzwerkdynamiken zu verwenden. Das sticky Rouse-Modell von Rubinstein und Semenov³⁶⁸⁻³⁶⁹ wurde für gelartige Systeme in Lösung entwickelt und bezieht sich auf eine große Anzahl an Quervernetzern. Die hier untersuchten Systeme wurden allerdings in der Schmelze rheologisch untersucht und verfügen über sehr wenige Quervernetzer.

Um diese Modellwahl, sticky Rouse- anstelle von „sticky reptation“-Modell, weiterhin zu bekräftigen wurden statistische Vergleichscopolymere aus PIB-PS mit 1 mol% Styrol mit Molekulargewichten $M_n = 8000$ (8K) und 20000 (20K) g/mol dargestellt und rheologisch untersucht. Die Ergebnisse der rheologischen Messungen ist in Abb. 30 dargestellt. Diese Untersuchungen wurden bei einer Messtemperatur von 0°C durchgeführt, um Vergleichsmöglichkeiten zu den später untersuchten PIB-**1a**, PIB-**7**, PIB-**8** bzw. der Blendmischung PIB-**7**+PIB-**8** gewährleisten zu können.

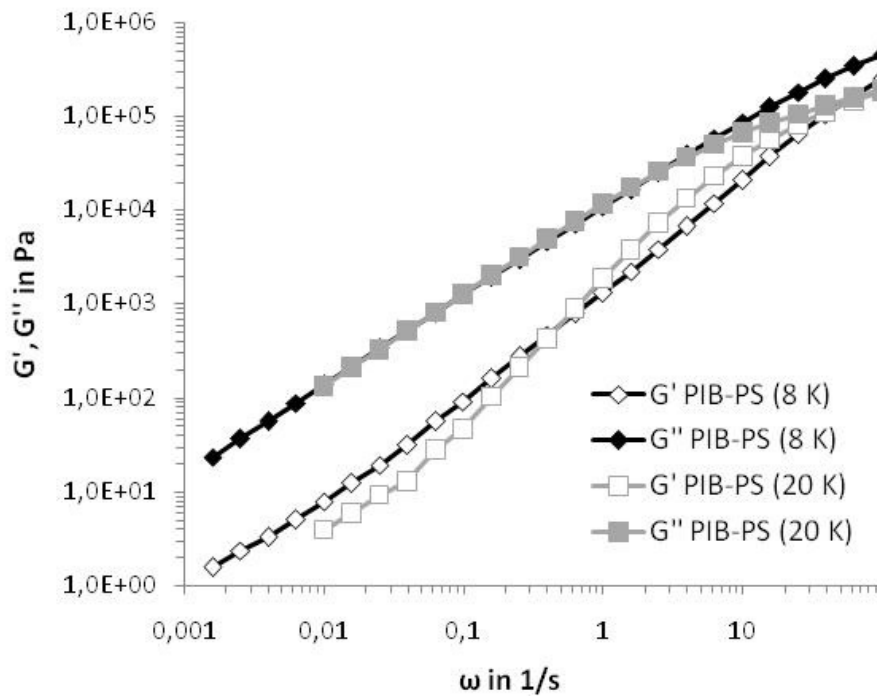


Abb. 30 Frequenzverlauf von G' und G'' von PIB-PS Copolymeren mit 1 mol% eingebautem Styrol und $M_n = 8000$ bzw. 20000 g/mol.

Das PIB-PS Copolymer mit einem Molekulargewicht von 8000 g/mol (PIB-PS (8K)) zeigt über den gesamten untersuchten Frequenzbereich von $0,001$ bis 100 s^{-1} Rouse-Verhalten. Untersucht man nun PIB-PS mit einem Molekulargewicht von 20000 g/mol (PIB-PS (20K)), was oberhalb des höchsten M_n von PIB-**1a** liegt, so zeigen sich beginnende Verschlaufungen in Form der Überschneidung von G' und G'' bei einer Frequenz von etwa 60 s^{-1} .

Eine vereinfachte Annahme nach dem Rouse-Modell besagt, dass die Rekombination der H-Brücken-Quervernetzer im Wesentlichen durch Diffusion bestimmt wird und demzufolge gleich der Rouse-Zeit gesetzt werden kann. Somit gilt Gleichung 11,

$$\tau_r = \tau_D = \frac{R_g^2}{6D} \quad (11)$$

mit R_g als Gyrationradius³⁷⁰ und D als Diffusionskoeffizient von PIB (gemessen von Seiffert et al.³⁷¹⁻³⁷² für $M_n = 3000$ g/mol). Unter Berücksichtigung der Molekulargewichtsabhängigkeit von $D \sim M_n^{-2}$ sowie $R_g = 0,54M_w - 1,567$ können über $K = \frac{\tau_b^*}{\tau_r}$ die scheinbaren Gleichgewichtskonstanten der Pseudoquervernetzungen bzw. Netzwerkstrukturen berechnet werden. Die aus den rheologischen Messungen ermittelten τ_b^* -Werte entsprechen der maximalen Lebenszeit τ_{max} der Netzwerkstrukturen nach dem sticky Rouse-Model³⁶⁸. Das erlaubt den Vergleich der Dynamiken der PIB-**1a**-Copolymere untereinander in Abhängigkeit des Molekulargewichtes.

3.3.1 Untersuchung von PIB-1a

Wie bereits in Abschnitt 3.1.2.1 beschrieben, wurden PIB mit Comonomer **1a** in einem Molekulargewichtsbereich von 2800 g/mol bis 19000 g/mol mit schmalen Molekulargewichtsverteilungen und einer Einbaurrate von etwa 1 mol% dargestellt. Durch die pH-empfindlichen Pyridineinheiten des Copolymers wurden schwache supramolekulare Netzwerke aufgrund eines teilprotonierten Zustandes der Pyridinringe erhalten (siehe Abb. 31) und deren dynamischen sowie thermischen Eigenschaften in Abhängigkeit der Molekulargewichte oszillations-rheologisch untersucht.

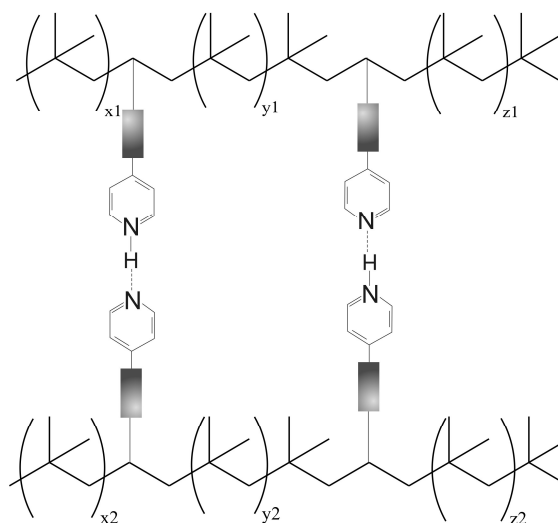


Abb. 31 schematische Darstellung der teilprotonierten Pyridin-Wechselwirkungen in PIB-**1a**.

Die Ergebnisse und Berechnungen dieser Messungen bezogen auf eine Messtemperatur von 0°C bzw. die ermittelten Masterkurven nach Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip (TTS-Prinzip) bezogen auf 20°C und sind in Tabelle 13 aufgeführt. Als Bestimmungsmethode des Plateauwertes G_N^0 wurde G' am Minimum des $\tan(\delta)$ gewählt, da diese die einzige Bestimmungsmethode darstellt, die für alle gemessenen Proben angewendet werden konnte.³⁴⁶ In Abb. 32 sind drei Beispielkurven für den

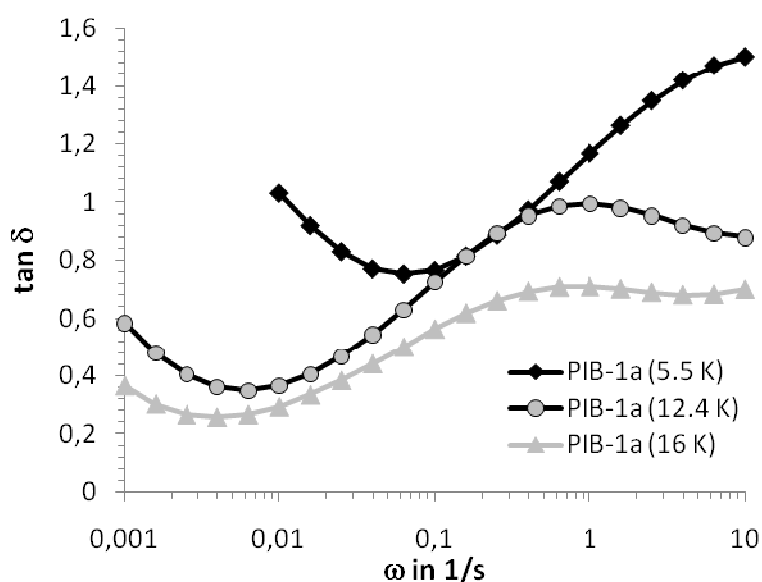


Abb. 32 Beispiele der Frequenzverläufe von $\tan(\delta)$ für $M_n = 5500$ g/mol (PIB-**1a** (5.5K)), $M_n = 12400$ g/mol (PIB-**1a** (12.4K)) und $M_n = 16000$ g/mol (PIB-**1a** (16K)).

Frequenzverlauf des $\tan(\delta)$ gezeigt und man erkennt deutlich die Lage der Minima in Abhängigkeit der Kettenlänge (Molekulargewicht) durch die Verschiebung von höheren zu niedrigeren Frequenzen. Als χ sind die durchschnittlichen Einheiten der Comonomere pro Kette angegeben, die nach 1 mol% Einbau (mittels $^1\text{H-NMR}$) berechnet wurden.

Tabelle 13 Daten der oszillations-rheologischen Messungen (bei 0°C) und Masterkurven (bezogen auf 20°C) von PIB-1a in Abhängigkeit des Molekulargewichtes

Nr	M _n (kg/mol)	Proben- name	G _N ^{0a} (kPa)	χ ^b	v _χ ^c (mmol/l)	M _c ^d (kg/mol)	τ _b ^{*e} (s)	D ^f 10 ⁻¹² (m ² /s)	K ^g
1	2,8	PIB-1a (2.8K)	19,4	0,54	7,97	1,48 ^h	0,5	2	8,16
2	5,5	PIB-1a (5.5K)	12,1	0,98	4,95	2,71 ^h	1	1	0,48
3	9,9	PIB-1a (9.9K)	15,1	1,78	6,19	4,84	20	0,6	0,0059
4	12,4	PIB-1a (12.4K)	16,9	2,14	6,94	5,74	16,1	0,5	0,0039
5	16	PIB-1a (16K)	20,5	2,85	8,42	7,45	53,8	0,38	0,00061
6	19	PIB-1a (19K)	32,8	3,39	13,44	8,34	149	0,32	0,000084

^a Plateaumodul mittels oszillations-rheologischen Messungen bestimmt; ^b χ durchschnittliche Anzahl an 1a-Einheiten pro Kette mit ¹H-NMR bestimmt; ^c v_χ Netzknottedichte über Gl. (9) berechnet; ^d M_c Molekulargewicht zwischen 2 Netzknoten über Gl. (9) berechnet; ^e τ_b^{*} effektive Lebensdauer, bestimmt bei der Frequenz von 90% (Speichermodul) G_N⁰ nach Kramer et al.³⁴⁵; ^f D (M_n = 3000g/mol) = 2 · 10⁻¹² m²/s gemessen von Seiffert et al.³⁷¹⁻³⁷²; ^g D ~ M⁻² für die Berechnung von D für Proben mit unterschiedlichem M_n; ^h K Gleichgewichtskonstante berechnet nach K = τ_b^{*}/τ_r mit τ_r = τ_D = R_g²/6D; ⁱ da im Durchschnitt die Zahl an Quervernetzern unter 1/Kette ist, sind diese Werte nicht repräsentativ und werden nur der Vollständigkeit halber angeführt.

Wie in Abb. 34 dargestellt zeigt die Probe PIB-1a (2.8K) noch kein Plateau-Wert aufgrund des sehr geringen Molekulargewichtes und einem Einbau von 1 mol% (im Durchschnitt in jeder zweiten Kette ein Quervernetzer). Allerdings nähern sich der Speicher- und Verlustmodul auf den gleichen Wert im Bereich von 0,1 – 0,4 s⁻¹ an, was durch ein gelartiges Verhalten hervorgerufen werden kann. Nach dem sticky Rouse-Modell und dem Vergleich der Messkurven (siehe Abb. 34) mit theoretischen Kurven (siehe Abb. 33), liegen die Copolymere PIB-1a (2.8K) und PIB-1a (5.5K) unterhalb des Gelpunktes.

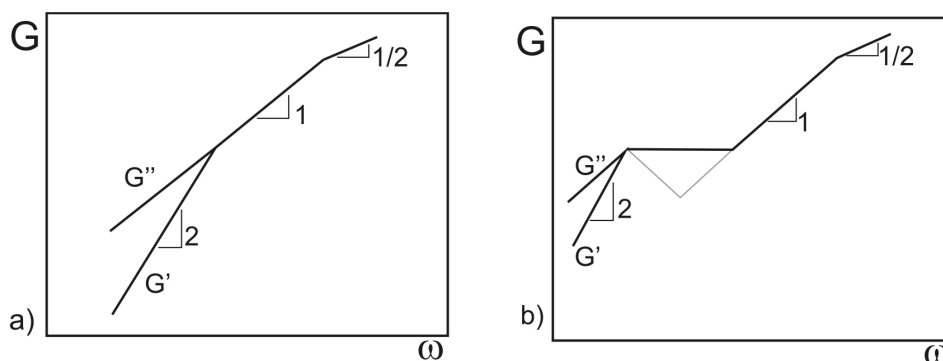


Abb. 33 der frequenzabhängige Verlauf von G' und G'' für a) unterhalb des Gelpunktes und b) oberhalb der Gelpunktes nach dem sticky Rouse-Modell von Rubinstein und Semenov³⁶⁸

Allerdings zeigen bereits diese kurzen Ketten mit wenigen Funktionalisierungen einen signifikant unterschiedlichen Frequenzverlauf im Vergleich zu un"vernetztem" PIB mit Molekulargewichten unterhalb des Verschlaufungsmolekulargewichtes (M_e), dass reines Rouse-Verhalten zeigt (siehe Abb. 30, PIB-PS (8K)). Erhöht man das Molekulargewicht M_n auf 5500 g/mol (nach wie vor weit $< M_e$), verfügen die Copolymere im Durchschnitt über eine Comonomereinheit in jeder Polymerkette. Nach den MALDI-TOF MS Ergebnissen sind durchaus auch Polymerketten mit zwei Funktionalisierungen vorhanden, die eine anfängliche Netzwerkbildung möglich machen. Demzufolge wird ein deutliches Überkreuzen vom Speichermodul G' über den Verlustmodul G'' im Bereich von $0,01 - 0,5 \text{ s}^{-1}$ im Frequenzverlauf der beiden Größen erkennbar (siehe Abb. 34). Zieht man wieder den Vergleich zu Abb. 30, PIB-PS (8K), dass sowohl im Molekulargewicht als auch PS-Anteil vergleichbar ist, kann man eindeutig das gemessene rheologische Verhalten auf die Wirkung der H-Brücken-Quervernetzungen mit teilprotonierten Pyridin-Einheiten zurückführen.

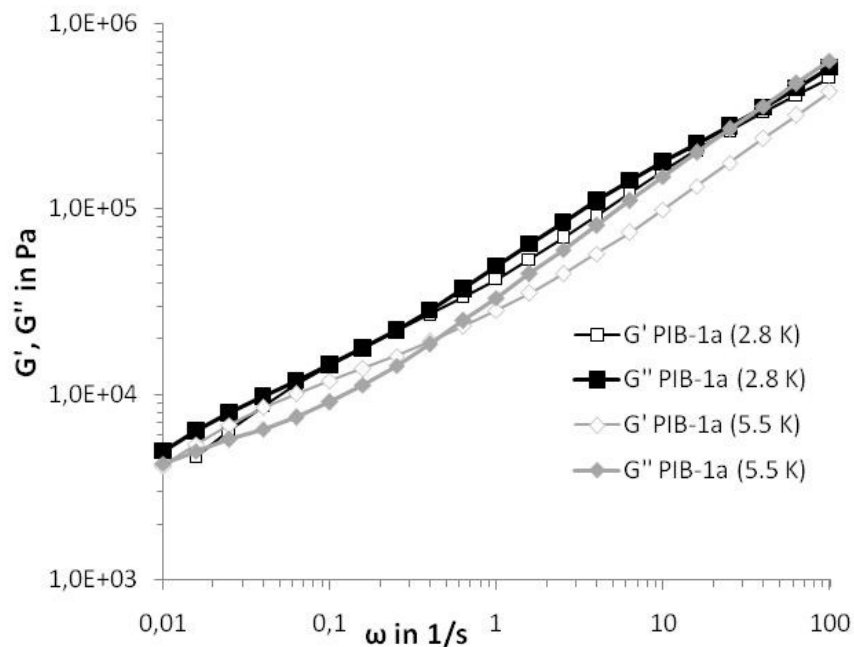


Abb. 34 Frequenzverlauf der oszillations-rheologischen Messung von PIB-1a $M_n = 2800 \text{ g/mol}$ und $M_n = 5500 \text{ g/mol}$ bei 0°C .

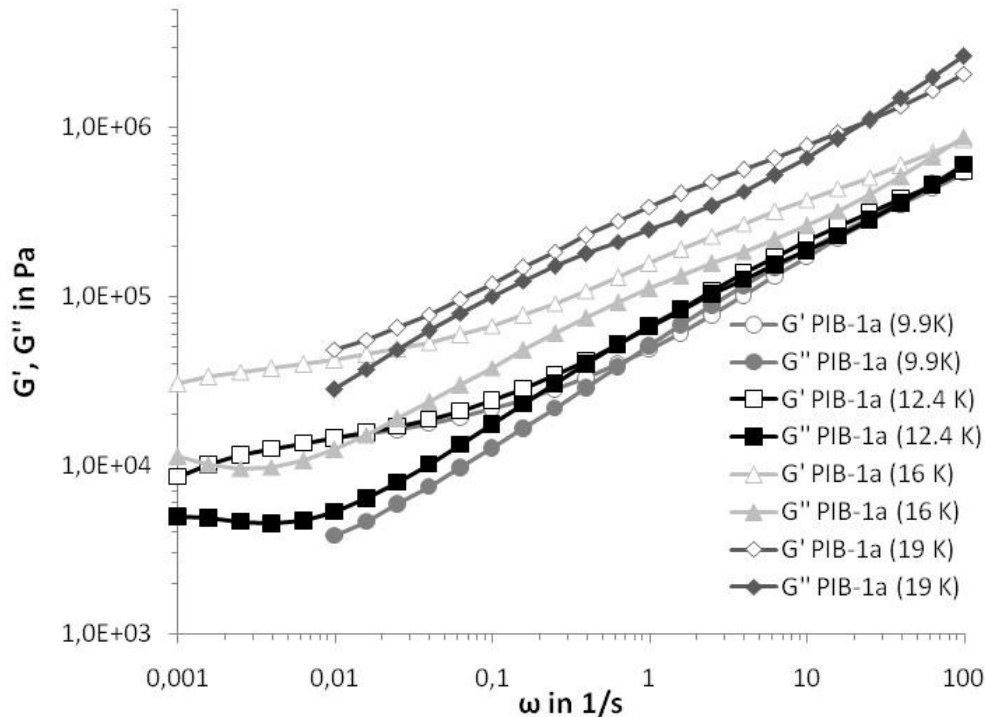


Abb. 35 Frequenzverlauf der oszillations-rheologischen Messung von PIB-1a $M_n = 9900$, 12400, 16000 g/mol und $M_n = 19000$ g/mol bei 0°C.

Eine weitere Erhöhung des Molekulargewichtes (bis auf 19000 g/mol, beginnende Verschlaufungen) und demzufolge auch die Erhöhung der Anzahl der quasi-Quervernetzer auf durchschnittlich etwa 3 Einheiten pro Kette, führt zu deutlichen Überschneidungsbereichen von Speichermodul G' über den Verlustmodul G'' . Diese Überschneidungsbereiche entsprechen ausgeprägten Kautschukplateaus in diese gehen mit steigendem Molekulargewicht auch beginnende Verschlaufungen ein. Das Kautschukplateau verschiebt sich mit zunehmendem Molekulargewicht zu kleineren Frequenzen und steigenden Modulwerten. Demzufolge steigt auch der Plateaumodul G_N^0 sodass sich dieser Wert im Molekulargewichtsbereich von 9900 auf 19000 g/mol verdoppeln (siehe Tabelle 13, Nr. 3 und 6). Dieser Trend setzt sich nichtlinear fort bis ein maximales Molekulargewicht erreicht ist, bei dem sich der Plateauwert nicht weiter ändert sondern konstant bleibt.³⁴⁵ Ab diesem Molekulargewicht wird eine maximale Netzwerkdicke aufgrund maximaler Verschlaufungen erreicht, die bis dahin mit steigendem Molekulargewicht zunimmt. Dieses Verhalten ist unabhängig von der Anzahl oder Stärke an Quervernetzern. In Übereinstimmung mit dem verdoppelten G_N^0 , verdoppelt sich im angegebenen Molekulargewichtsbereich von 9900 – 19000 g/mol ebenfalls die Netzwerkdicke ν_x von 6 auf 13 mmol/l. Der sich ebenfalls verdoppelnde Wert des Molekulargewichtes zwischen zwei Netzwerkpunkten M_c lässt sich nur auf nicht unerheblichen Einfluss des Flory-Korrekturfaktors $\left(1 - \frac{2M_c}{M_n}\right)^{345}$ bei kleinen Molekulargewichten zurückführen. Alle anderen Parameter zur Berechnung von M_c ändern sich nur marginal in Hinsicht des Plateaumoduls und des Molekulargewichtes.

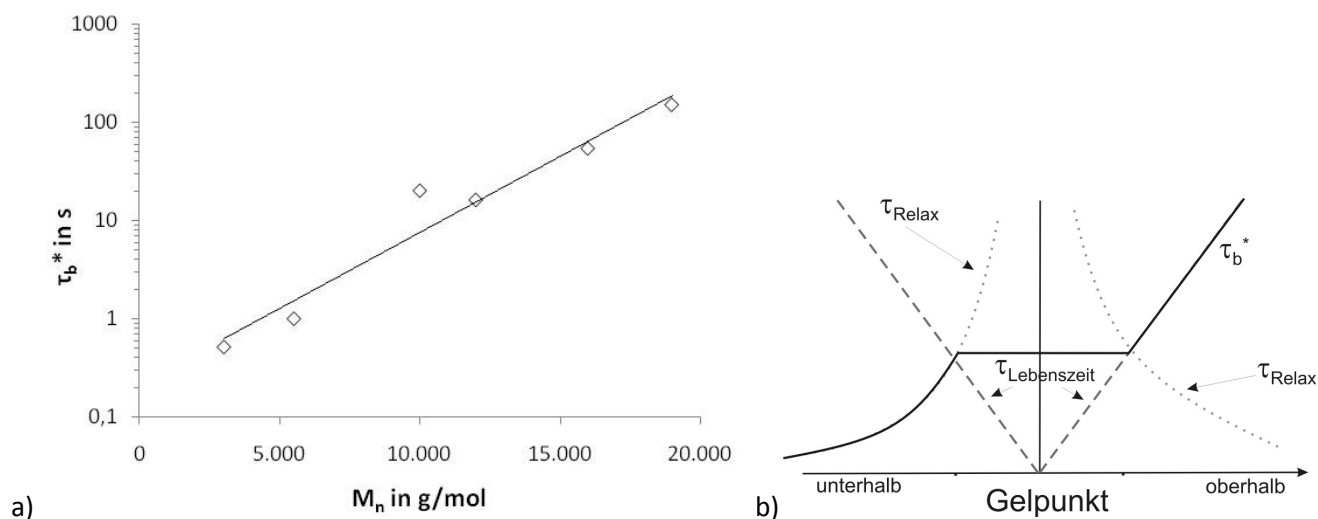


Abb. 36 a) Abhängigkeit von τ_b^* zum Molekulargewicht von PIB-**1a** und b) Verlauf der effektiven Lebensdauer τ_b^* (durchgezogene Linie) eines supramolekularen Gels unterhalb und oberhalb des Gelpunktes bzw. unmittelbar um den Gelpunkt (gepunktete Linie τ_{Relax} entspricht theoretischem Verlauf der Relaxationszeit um den Gelpunkt; gestrichelte Linie $\tau_{Lebenszeit}$ theoretische Lebensdauer der Netzwerkstruktur vom Gelpunkt ausgehend) nach Rubinstein und Semenov.³⁶⁸

Der Zusammenhang der effektiven Bindungs- oder besser Lebensdauer τ_b^* der supramolekularen Netzwerke mit dem Molekulargewicht der PIB-**1a** Copolymere ist in Abb. 36 a) dargestellt. Es zeigt sich ein exponentieller Zusammenhang, der sich ebenfalls indirekt in den Gleichgewichtskonstanten K ($K = \tau_b^*/\tau_r$, Dissoziation zu Assoziation der supramolekularen Netzwerkstrukturen) widerspiegelt. Die τ_b^* -Werte steigen von 0,5 s (siehe Tabelle 13, Nr. 1) um drei Zehnerpotenzen auf 149 s (siehe Tabelle 13, Nr. 6) mit steigendem Molekulargewicht an und entsprechen der Annahme, aufgrund der Interpretation der rheologischen, frequenzabhängigen Messungen nach dem sticky Rouse-Modells, dass PIB-**1a** (2.8K) und PIB-**1a** (5.5K) Strukturen unterhalb des Gelpunktes und PIB-**1a** (9.9K)-PIB-**1a** (19K) oberhalb der Gelpunktes liegen. Verdeutlicht wird dieses Verhalten noch einmal im direkten Vergleich des theoretischen Verlaufs der maximalen Bindungsdauer in Abb. 36 b) (durchgezogene Linie, τ_b^*) mit dem experimentell bestimmten Verlauf der effektiven Lebensdauer τ_b^* Abb. 36 a), die in der Definition gleichzusetzen sind. Allerdings wird das Plateau von τ_b^* um den Gelpunkt im experimentellen Verlauf nicht deutlich. Aufgrund der Relevanz des sticky Rouse-Modells und des starken Molekulargewichtseinfluss auf die effektiven Lebensdauern τ_b^* der Netzwerkstrukturen, ist die vereinfachte Berechnung der Gleichgewichtskonstante nach dem Rouse Model (Rouse Zeit τ_r bezogen auf eine spezifische Wechselwirkung) nicht anwendbar.

Für den Vergleich der τ_b^* -Werte als Dissoziationszeit der Netzwerkstrukturen in der Polymerschmelze mit der Dissoziationszeit für Pyridin/ Pyridinium-Systeme in Lösung (hier Nitrobenzol) muss berücksichtigt werden, dass in der Literatur Assoziationskonstanten der $K_{assn.} (PHP^+) = 11,2 \text{ l/mol}^{373}$ in Nitrobenzol angegeben werden. Die Dissoziationszeit beträgt demnach $\tau_{dissn.} (PHP^+) = 1,8 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$.

Mit dem gezeigten Zusammenhang von Netzwerkparametern und Molekulargewicht wird deutlich, dass das Molekulargewicht sowie die Kettenbeweglichkeit einen signifikanten Einfluss auf die Dynamiken der supramolekularen Netzwerkstrukturen und damit die H-Brückenquervernetzer haben. Da sich G_N^0 mit steigendem Molekulargewicht einem Maximalwert annähert, ist zu erwarten, dass ebenfalls die Dynamiken einem solchen Trend folgen und sich einem Maximal- τ_b^* bzw. minimalen K annähern. Allerdings nimmt mit steigendem Molekulargewicht auch die Komplexität der Dynamik-beeinflussenden Überstrukturen zu, was eine genaue Vorhersage nicht möglich macht. Aufgrund der Annahme dass die vorliegenden supramolekularen Netzwerk auf teilprotonierten Pyridin-Quervernetzern basieren, muss das Netzwerk durch vollständiger Protonierung oder Deprotonierung dieser Einheiten aufgelöst bzw. zerstört werden können, was sich in den rheologischen Eigenschaften äußert. Für die Deprotonierung wurde das supramolekulare Netzwerk PIB-1a (9.9K) in THF gelöst und mit gesättigter KOH-Lösung gerührt. Die Ergebnisse der rheologischen Untersuchung nach der Aufarbeitung des Polymers sind in Abb. 37 dargestellt.

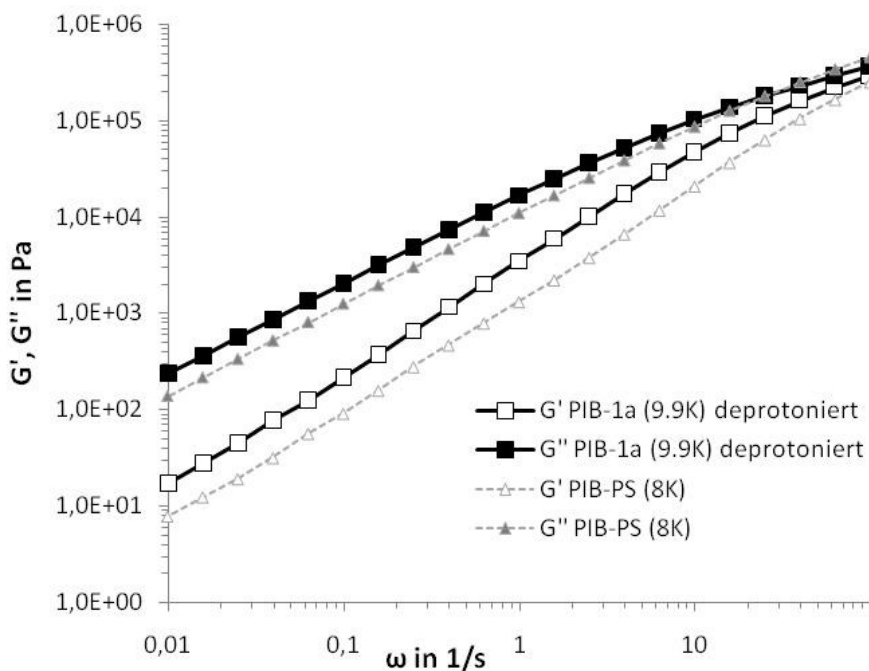


Abb. 37 Frequenzverlauf der vollständig deprotonierten PIB-1a bei 0°C Messtemperatur (im Vergleich zu PIB-PS).

Nach der vollständigen Deprotonierung der Pyridineinheiten im PIB-Copolymer zeigt dieses das typische Rouse-Verhalten von PIB, wie der direkte Vergleich zu PIB-PS vergleichbarer Molmasse in Abb. 37 belegt. PIB-1a deprotoniert und PIB-PS jeweils mit 1 mol% eingebautem Comonomer unterscheiden sich in ihrem rheologischen Verhalten in Bezug auf die Frequenzabhängigkeit nicht wesentlich voneinander. Damit wird zum Einen verdeutlicht, dass das Netzwerkverhalten von PIB-1a auf supramolekulare Vernetzungspunkte durch eingebauten H-Brückeneinheiten zurückzuführen ist, zum Anderen diese supramolekularen Pyridin-Quervernetzer wesentlich durch den pH-Wert und

demzufolge die Netzwerkeigenschaften durch deren Protonierungszustand beeinflusst werden können.

Neben dem Frequenzverlauf wurde für das Molekulargewicht 9900 g/mol sowie 19000 g/mol ebenfalls die Temperaturverläufe (0 – 80 bzw. 100°C) bei einer Deformation von 1 %, einer Heizrate von 2 K/min und einer Frequenz von 1 Hz untersucht. Die Ergebnisse dieser Messung sind in Abb. 38 dargestellt. Diese temperaturabhängigen, rheologischen Untersuchungen unterstreichen die bisherige Beobachtung, dass das Kautschukplateau G_N^0 mit steigendem Molekulargewicht deutlicher und ausgeprägter wird. Auch eine Verschiebung von G_N^0 zu höheren Temperaturen wird beobachtet und entspricht damit der allgemeinen Molekulargewichtsabhängigkeit der rheologischen und dynamischen Eigenschaften der PIB-1a-Netzwerke.

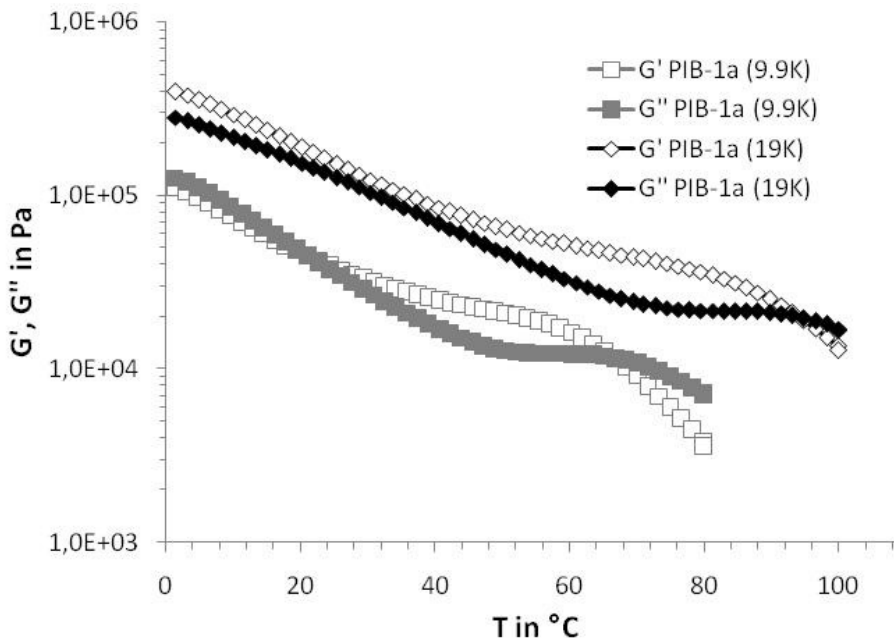


Abb. 38 Temperaturverlauf von PIB-1a mit 9900 g/mol und 19000 g/mol bei 1% Deformation und Frequenz = 1Hz.

Aus der Überkreuzung des Verlustmoduls G'' über den Speichermodul G' bei höheren Temperaturen (60 – 100°C), lässt sich eine kritische Temperatur ablesen bei der unter den gewählten Bedingungen der Übergang des kautschukartigen zum Rouse-Verhalten stattfindet. Diese liegt für PIB-1a der Molmasse $M_n = 9900$ g/mol bei 66,9 °C und steigt bei einem Molekulargewicht von 19000 g/mol auf 94°C. Demzufolge spiegeln sich in diesen Werten ebenfalls die bereits ermittelten Zusammenhänge der Netzwerkeigenschaften mit dem Molekulargewicht wider.

3.3.2 Untersuchung von PIB-7, PIB-8 und PIB-7+PIB-8

Wie bereits in Abschnitt 3.2 beschrieben wurden, konnten in PIB-5 ($M_n = 5600$ g/mol) erfolgreich mehrfache Thymin- und 2,6-Diaminotriazinfunktionalisierungen eingeführt werden. Deren Einfluss auf das rheologische Verhalten im Vergleich zu PIB-PS sowie dem schwachen, supramolekularen Netzwerk PIB-1a (5.5K) werden im folgenden Abschnitt untersucht und ausgewertet. Die für diese Polymere möglichen Quervernetzerstrukturen von Thymin/Thymin, 2,6-Diaminotriazin/2,6-Diaminotriazin und die aufgrund einer Mischung (Blend) von PIB-7 und PIB-8 erhaltenen Thymin/2,6-Diaminotriazin sind in Abb. 39 a) bis c) schematisch dargestellt.

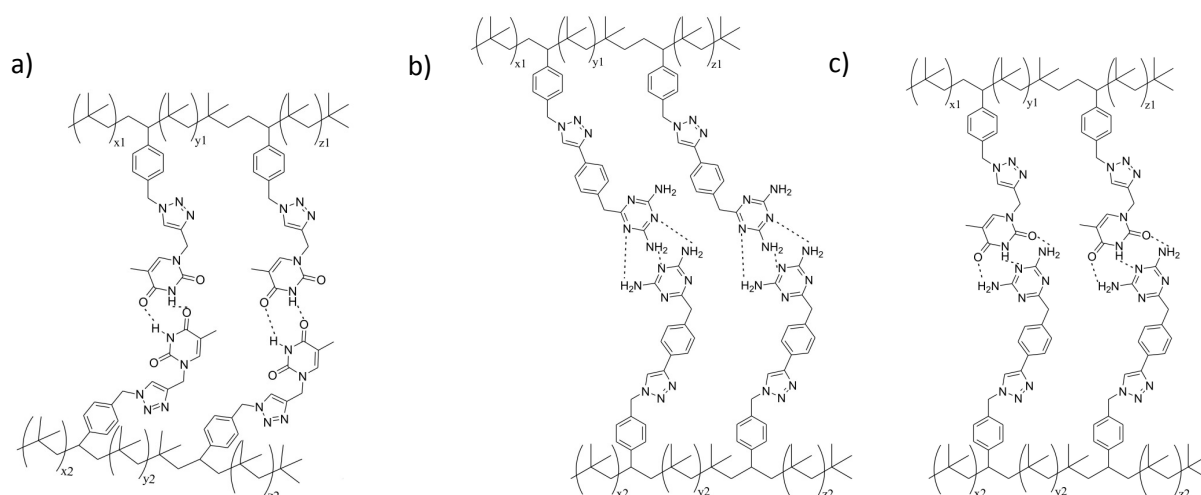


Abb. 39 schematische Darstellung der H-Brückenbindungswechselwirkungen in a) PIB-7, b) PIB-8 und c) PIB-7+PIB-8-Blend.

Die eingebrachten Thymin- und 2,6-Diaminotriazinfunktionalitäten sind im Vergleich zu den Pyridineinheiten in PIB-1a wesentlich stärkere H-Brücken-Donoren bzw. -Akzeptoren, was auf die möglichen mehrfachen H-Brückenbindungen zurückzuführen ist. Aus diesem Grund sollten sie trotz des geringen Molekulargewichts von $M_n = 5600$ g/mol ($\ll M_e$) ein ausgeprägteres Netzwerkverhalten zeigen als PIB-1a (5.5K). Die Ergebnisse der Frequenzabhängigen Messungen bei Messtemperaturen von 20 – 50 °C sind in Tabelle 14 dargestellt.

Tabelle 14 Daten der oszillations-rheologischen Messungen von PIB-7, PIB-8 und PIB-7+PIB-8-Blend bei Temperaturen von 20-50°C, einem Molekulargewicht von $M_n = 5600$ g/mol und einer Einbaurrate von 1 mol%

Nr.	T (°C)	Probename	G_N^{0a} (kPa)	v_χ^b (mmol/l)	M_c^c (kg/mol)	τ_b^{*d} (s)
1	20	PIB-7	48,8	20,04	2,593	10
2	30	PIB-7	51,03	20,26	2,592	1,59
3	50	PIB-7	42,87	15,96	2,624	0,159
4	20	PIB-8	322,8	132,53	1,965	40
5	30	PIB-8	271,1	107,6	2,076	6,33
6	50	PIB-8	149,7	55,74	2,354	1,25
7	20	PIB-7 +PIB-8	51,0	20,95	2,587	100
8	30	PIB-7 +PIB-8	49,5	19,66	2,596	40
9	50	PIB-7 +PIB-8	47,5	17,69	2,611	1

$\chi = 0.98$ und $D = 1 \cdot 10^{-12}$ m²/s für alle Polymere gleich, basierend auf dem gleichen PIB-Copolymer PIB-5 (5.6K);

^a Plateaumodul mittels oszillations-rheologischen Messungen bestimmt; ^b v_χ Netzknotendichte über Gl. (9) berechnet; ^c M_c Molekulargewicht zwischen 2 Netzknoten über Gl. (9) berechnet; ^d τ_b^* effektive Lebensdauer, bestimmt bei der Frequenz von 90% (Speichermodul) G_N^0 nach Kramer et al.³⁴⁵

In Abb. 40 sind die frequenzabhängigen Verläufe von Speicher- und Verlustmodul für PIB-7 in Temperaturabhängigkeit bei Messtemperaturen von 0 – 30°C dargestellt. Im Temperaturbereich von 0 – 20°C zeigt sich eindeutig ein Plateau und demzufolge eindeutig kein Rouse-Verhalten, wie nichtfunktionalisiertes PIB gleicher Molmasse. Bei 30°C ist ein signifikant verschiedener Verlauf der Module ermittelt worden. Es tritt kein Plateau auf, allerdings liegt der Speichermodul über den gesamten Messbereich oberhalb des Verlustmoduls und lässt damit nach dem sticky Rouse-Model auf Systeme unterhalb des Gelpunktes schließen. Das heißt es treten nur noch sehr schwache Wechselwirkungen auf, die zu keinem ausgeprägten Netzwerk führen. Die Lage des Plateaus verschiebt sich allgemein mit steigender Temperatur zu niedrigeren Modulwerten sowie höheren Frequenzen. Diese Temperaturabhängigkeit wird ebenfalls in den rheologischen und dynamischen Größen wie Plateaumodul G_N^0 , Netzknotendichte v_χ sowie effektive Lebensdauer τ_b^* deutlich und ist damit ein Hinweis für die Präsenz der H-Brücken-Wechselwirkungen bzw. supramolekularen Vernetzungspunkten.

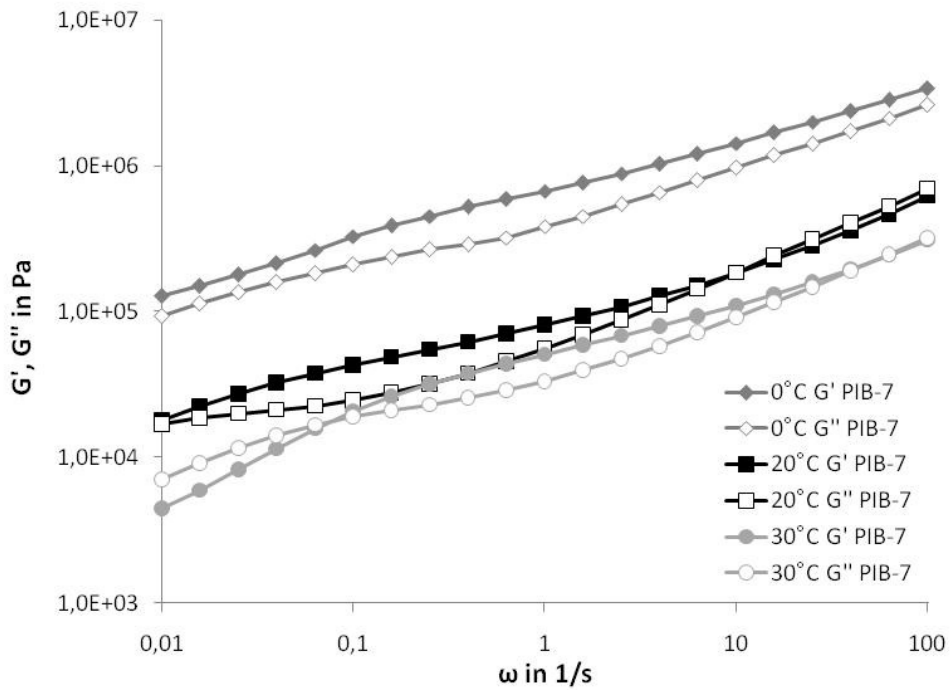


Abb. 40 Frequenzabhängiger Verlauf von G' und G'' von PIB-7 im Zusammenhang mit verschiedenen Messtemperaturen (0, 20 und 30°C).

Ein gleiches temperaturabhängiges Verhalten zeigt ebenfalls das 2,6-Diaminotriazin-funktionalisierte PIB-8 im Bereich von -10 – 30°C, allerdings sind hier die Plateaus wesentlich ausgeprägter und liegen bei höheren Moduli, sodass auch bei 30°C noch ausgeprägte Netzwerkstrukturen vorhanden sind. (siehe Abb. 41)

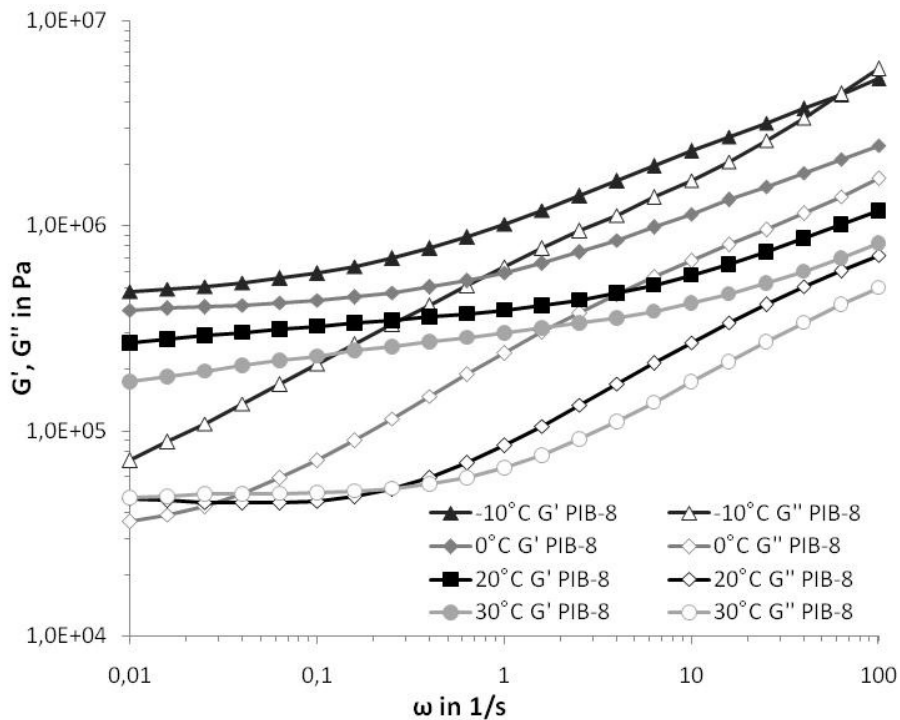


Abb. 41 Frequenzabhängiger Verlauf von G' und G'' von PIB-8 im Zusammenhang mit verschiedenen Messtemperaturen (-10 , 0 , 20 und 30°C).

Durch die einfache, stöchiometrische Mischung (Blend) der Polymere PIB-7 und PIB-8 wird das Donor/Akzeptor-Paar Thymin/2,6-Diamnotriazin mit spezifischen H-Brückenbindungen nach dem Schlüssel/Schloss-Prinzip ausgebildet. Dieses Donor/Akzeptor-Paar verfügt in Lösung über eine Bindungskonstante (Assoziationskonstante) $K_{\text{assn.}} = 1,1 \cdot 10^3 \text{ l/mol}$ in Chloroform³²⁶ ($\tau_{\text{dissn.}} = 3,7 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$). Das frequenzabhängige Verhalten von G' und G'' ist in Abb. 42 für die Messtemperaturen von -10 , 0 , 20 und 30°C dargestellt und zeigt den gleichen Zusammenhang der Kautschukplateaus der Polymere PIB-7 und PIB-8.

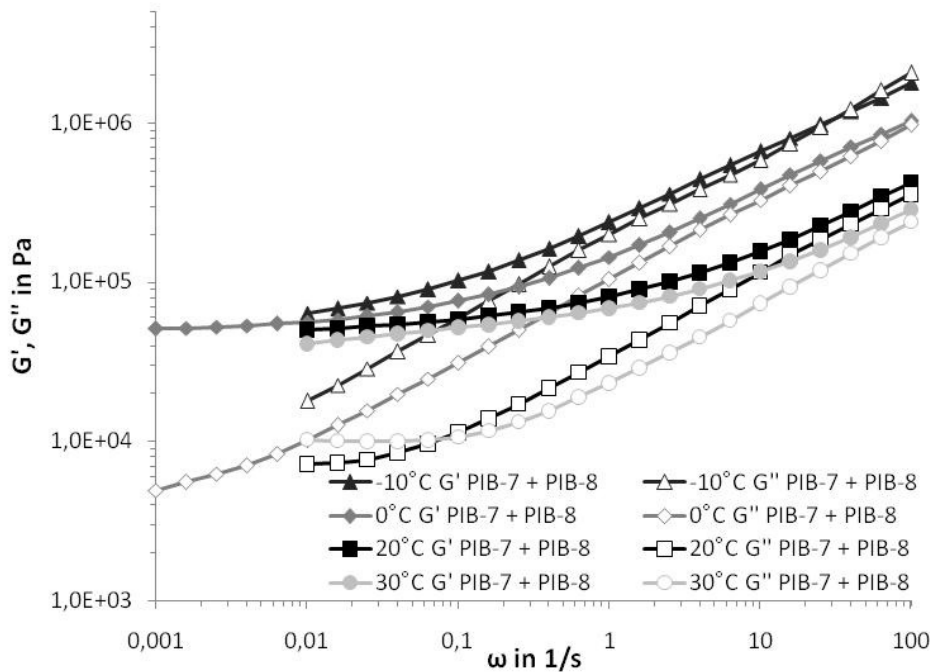


Abb. 42 Frequenzabhängiger Verlauf von G' und G'' von PIB-7+PIB-8 im Zusammenhang mit verschiedenen Messtemperaturen (-10, 0, 20 und 30°C).

Abb. 40 (PIB-7), Abb. 41 (PIB-8) und Abb. 42 (PIB-7+PIB-8) zeigen selbst bei einer Messtemperatur von 30°C signifikant unterschiedliche, frequenzabhängige Verläufe der Moduli im Vergleich zu PIB-PS (8K) (siehe Abb. 30) in Form von ausgeprägten Kautschukplateaus. Vergleicht man die Plateauwerte G_N^0 der Netzwerke PIB-7, PIB-8 und PIB-7+PIB-8 bei 20 °C miteinander, so zeigt sich eine Reihenfolge von PIB-7 < PIB-7+PIB-8 < PIB-8 (siehe Tabelle 14, Nr. 1, 4 und 7). Diese Reihenfolge lässt sich mit dem Zusammenhang der Kautschukplateaus mit der Bindungsstärke sowie der Dynamik der H-Brückenbindungen erklären, wie Meijer et al.³²⁸ basierend auf dem Vorteil der reversiblen H-Brückenquervernetzungen zu kovalenten Quervernetzungen formulierten. 2,6-Diaminotriazin verfügt über mehrere Möglichkeiten der auszubildenden H-Brückenbindung und somit über eine größere Dynamik aufgrund der statistisch begünstigten Bindungsvielfalt dieser Funktionalisierung. Als Folge der höheren Vielfalt an Möglichkeiten für H-Brückenquervernetzungen weisen diese Polymere eine wesentlich höhere Netzwerkdicke auf und zeigt dementsprechend einen höheren Plateauwert.

Betrachtet man wiederum die effektive Lebensdauer τ_b^* ergibt sich eine Reihenfolge von PIB-7 < PIB-8 < PIB-7+PIB-8 (siehe Tabelle 14, Nr. 1, 4 und 7 bzw. Tabelle 15). Diese ist vergleichbar mit Reihenfolge der Dissoziationszeit $\tau_{\text{Disssn.}}$ in Lösung (CHCl_3) PIB-Thymin < PIB-2,6-Diaminotriazin < PIB-Thymin+PIB-2,6-Diaminotriazin.³²⁶ Die Dissoziationszeit $\tau_{\text{Disssn.}}$ der Thymin/Thymin-Wechselwirkung bzw. 2,6-Diaminotriazin/2,6-Diaminotriazin-Wechselwirkung unterscheiden sich in Lösung nicht wesentlich, in Schmelze zeigt 2,6-Diaminotriazin allerdings eine höhere effektive Lebensdauer (etwa Faktor 4).

Tabelle 15 Vergleich der effektiven Lebensdauer τ_b^* bzw. Dissoziationszeit $\tau_{\text{Disso.}}$ der Thymin- bzw. 2,6-Diaminotriazin-Funktionalisierung untereinander sowie in Blendmischung in Chloroform³²⁶ und in Schmelze

Funktionalisierung	entspr. Polymer	$\tau_{\text{Disso.}}$ (Lösung, CHCl_3) ³²⁶	τ_b^* (Schmelze, 20°C)
Thymin	PIB-7	$3,9 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$	10 s
2,6-Diaminotriazin	PIB-8	$8,8 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$	40 s
Thymin/ 2,6-Diaminotriazin	PIB-7 + PIB-8 (Blend)	$3,7 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$	100 s

Die spezifischen Netzwerkstrukturen zwischen Thymin und 2,6-Diaminotriazin weist eine effektive Lebensdauer um einen Faktor 2,5 größer als die von 2,6-Diaminotriazin bzw. etwa 10 größer als Thymin untereinander.

Unter Berücksichtigung der kleinen Molekulargewichte von 5600 g/mol und die damit verbundene durchschnittliche Anzahl an Funktionalisierungen von $\chi \approx 1$ lassen für höhere Molekulargewichte ausgeprägtere Netzwerkstrukturen und demzufolge höhere rheologische Kennwerte (Plateaumodul G_N^0 , Netzwerkdicke ν_χ sowie effektive Lebensdauer τ_b^*) erwarten, unter Berücksichtigung des hohen Einflusses des Molekulargewichtes, der für PIB-1a nachgewiesen wurde

Die Thymin-(PIB-7), 2,6-Diaminotriazin-(PIB-8) und Thymin/2,6-Diaminotriazin-(PIB-7+PIB-8) Copolymere ordnen sich von deren effektive Lebensdauer τ_b^* in einem breiten Molekulargewichtsbereich von PIB-1a ein. PIB-7 mit τ_b^* ordnet sich genau zwischen PIB-1a (5.5K) und PIB-1a (9.9K) ein und zeigt somit stärkere Netzwerkstrukturen (als PIB-1a (5.5K)) aufgrund der stärkeren H-Brückenbindungen Thymin/Thymin. PIB-8 ordnet sich mit $\tau_b^* = 40 \text{ s}$ etwa bei PIB-1a (16K) ein und zeigt dass stärkere Quervernetzer den gleichen Effekt auf die Netzwerkstrukturen haben, wie ein dreifach höheres Molekulargewicht für schwache Quervernetzer PIB-1a. Die effektive Lebensdauer der spezifischen H-Brücken-Wechselwirkung von Thymin/2,6-Diaminotriazin in der Blendmischung von PIB-7+PIB-8 ordnet sich im Vergleich zu PIB-1a bei einem Molekulargewicht von 19000 g/mol ein. Somit erzielen die τ_b^* der spezifischen H-Brücken-Wechselwirkung Thymin/2,6-Diaminotriazin den gleichen Effekt auf die Netzwerkstrukturen, wie ein vierfach höheres Molekulargewicht bei schwachen H-Brücken-Wechselwirkungen.

Demnach weisen stärkere H-Brückenbindungseinheiten sowie Molekulargewicht einen signifikanten Einfluss auf die rheologischen und insbesondere auf die dynamischen Eigenschaften der supramolekularen Netzwerke auf. Das äußert sich in wesentlich in höheren Netzwerkichten und in einer deutlich erhöhter effektiver Lebensdauer für Systeme mit supramolekularen Quervernetzer und vergleichbaren Molmassen.

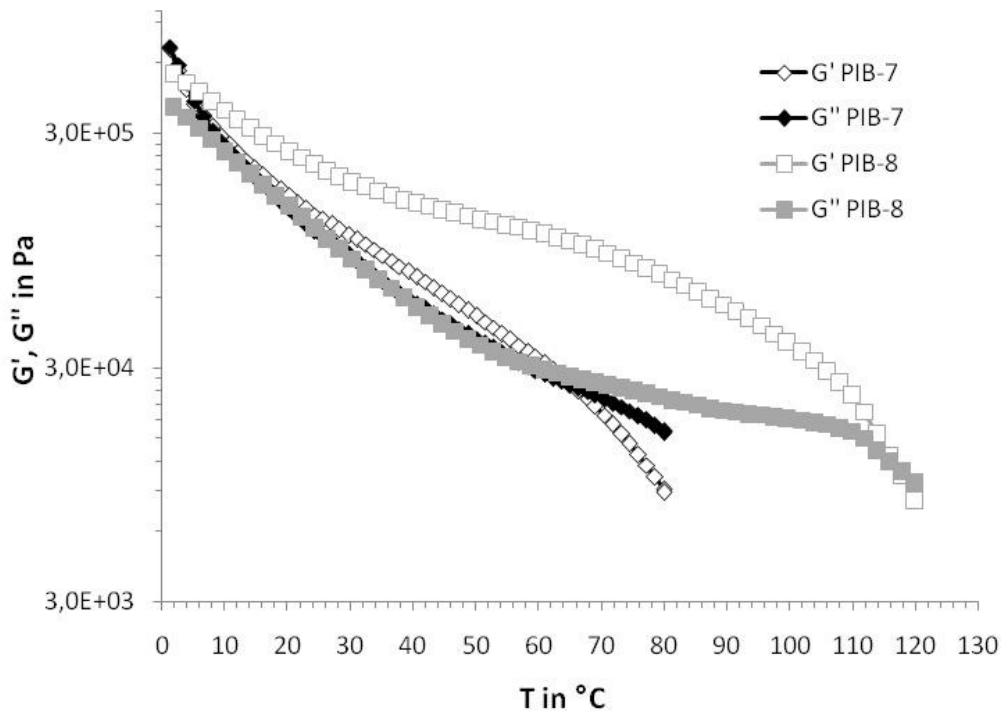


Abb. 43 Temperaturverlauf von PIB-7 und PIB-8 bei 1% Deformation und Frequenz = 1Hz

Unter Betrachtung des temperaturabhängigen Verhaltens der supramolekularen Netzwerke PIB-7, PIB-8 und PIB-7+PIB-8, zeigt sich ein vergleichbares Verhalten wie für die frequenzabhängigen Messungen. Die Ergebnisse dieser Messungen bei einer Frequenz von 1 Hz sowie einer Verformung von 1% sind in Abb. 43 (PIB-7 und PIB-8) bzw. Abb. 44 (PIB-7+PIB-8-Blend) in einem Temperaturbereich von $T = 0 - 120^{\circ}\text{C}$ dargestellt. PIB-7 mit Thymin als supramolekulare H-Brücken zeigt wie zuvor das am schwächsten ausgeprägte Kautschukplateau mit einer kritischen Temperatur T_{cr} von 65°C , was in etwa der von PIB-1a (9.9K) entspricht. PIB-8 weist das am stärksten ausgeprägte Kautschukplateau auf und demzufolge auch die höchste kritische Temperatur $T_{\text{cr}} = 118^{\circ}\text{C}$, was der Reihenfolge der Plateauwerte G_{N}^0 der frequenzabhängigen Messungen entspricht (PIB-7 < PIB-7+PIB-8 < PIB-8; siehe Tabelle 14, Nr. 1, 4 und 7 bzw. S. 84). Die Mischung aus PIB-7+PIB-8 als spezifisches Donor/Akzeptor-Paar zeigt eine kritische Temperatur T_{cr} von 87°C und ordnet sich entsprechend G_{N}^0 zwischen PIB-7 und PIB-8 ein. Demzufolge spielt für die kritische Temperatur, wie bereits für G_{N}^0 , die Dynamik der supramolekularen Quervernetzer die entscheidende Rolle (neben der Bindungsstärke der Systeme).

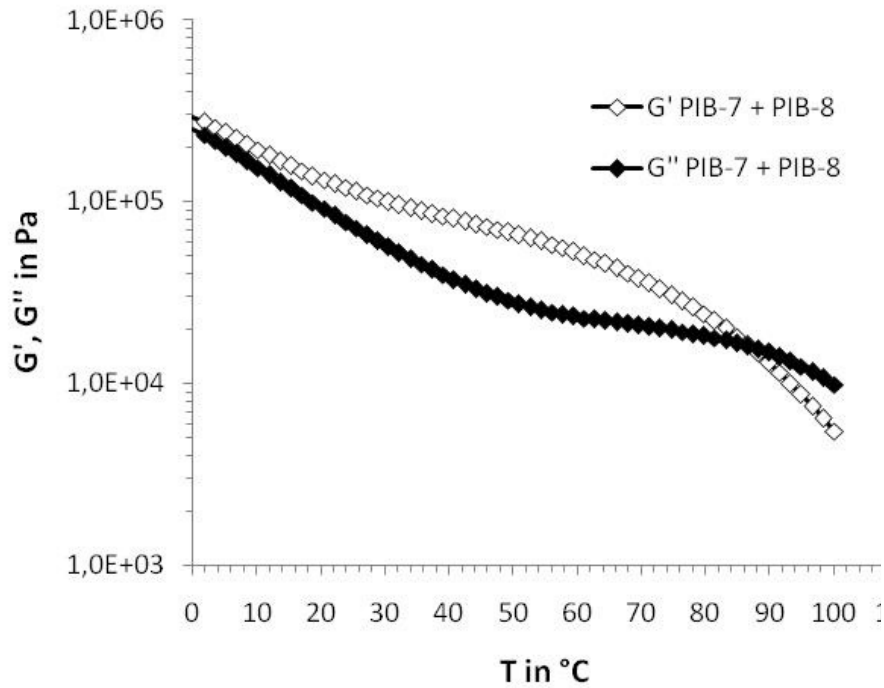


Abb. 44 Temperaturverlauf von PIB-7+PIB-8 bei 1% Deformation und Frequenz = 1 Hz

Eine Ausbildung von übergeordneten, regelmäßigen Clusterstrukturen, wie von Herbst und Binder et al.³²⁶ für vergleichbare, endgruppenfunktionalisierte PIB gefunden wurden, konnten für die vorliegenden Netzwerke mittels SAXS-Untersuchungen nicht nachgewiesen werden.

4 Experimenteller Teil

4.1 Materialien

Die Lösungsmittel Tetrahydrofuran (THF), Toluol und Diethylether wurden über KOH vorgetrocknet und vor dem Gebrauch frisch über Natrium und Benzophenon destilliert. Hexan wurde destilliert und zur Entolefinierung 24 Stunden unter Rückfluss mit konzentrierter Schwefelsäure gekocht. Anschließend wurde mit NaOH-Lösung und Wasser bis zur pH-Neutralität gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Vor dem Gebrauch wurde das so vorbereitete und entolefinierte Hexan über CaH₂ destilliert. Dichlormethan (DCM) wurde über KOH vorgetrocknet und ebenfalls vor dem Gebrauch über CaH₂ frisch destilliert. Die Destabilisierung von Styrol erfolgte mit dreimaligem Waschen mit verdünnter NaOH-Lösung. Anschließend wurde mit Wasser bis zu einem neutralen pH-Wert gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Vor jedem Gebrauch wurde das Styrol frisch über CaH₂ destilliert. IB wurde zur Trocknung durch mit KOH gepackte Säulen geleitet. Die Darstellung von 2-Chloro-2,4,4'-trimethylpentan (TMPCl) erfolgte, wie in der Literatur³³ beschrieben und das gereinigte Produkt wurde im Tiefkühlschrank bereit gehalten. Monomer **4** wurde über CaH₂ getrocknet und vor dem Gebrauch frisch destilliert. Die Synthese von 1-(6-Azidohexyl)thymidin **9** wurde von Nowick et al.³⁷⁴ und Summers et al.³⁷⁵ beschrieben und dementsprechend durchgeführt. Nach Literatur³⁶¹ erfolgte die Synthese von 4-(Trimethylsilyl)ethynylstyrol **6**.

Alle weiteren Reagenzien/Chemikalien insbesondere **13a** (Reinheit ≥95 %), **13b** (Reinheit ≥97%), **14c**, **14d** (Reinheit 97%) und **14e** (Reinheit 98%) wurden von Sigma Aldrich bezogen und ohne weitere Reinigung/Aufarbeitung verwendet.

4.2 Instrumentarisierung und Messmethoden

¹H-NMR (400MHz) und ¹³C-NMR (100 MHz) wurden mit einem Varian Gemini 2000 FT-NMR Spektrometer aufgenommen, unter Verwendung von CDCl₃ und DMSO-d₆ als Lösungsmittel. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit MestReC 4.7.0.0. Die chemische Verschiebung ist in ppm und die Kopplungskonstanten in Hz angegeben.

Das zahlenmittlere Molekulargewicht (M_n) sowie die Molekulargewichtsverteilung wurden unter Verwendung der Gel-Permeations-Chromatografie (GPC) gemessen. Als Lösungsmittel diente THF mit einer Fließrate von 1 ml/min. Das Messgerät war ein Viscotek GPCmax VE 2001, welches mit einem Brechungsindex-Detektor VE 3580 RI Detektor und einem Säulenset H_{HR}+GMH_{HR}-N (mixed bed) der Firma Viscotek ausgestattet ist. Zur Kalibrierung wurden PS-Standards von 1050 g/mol – 115000 g/mol sowie PIB-Standards von 350 – 87300 g/mol verwendet.

Die inline-Polymerisationsverfolgung von IB wurde mit einem Bruker Vertex 70 MIR-Spektrometer durchgeführt. Die kinetischen Messungen erfolgten über eine „abgeschwächten Totalreflexion“ (ATR) FT-IR Fiberglas Sonde, ausgestattet mit einem Diamantprisma. Es wurde eine Scanzahl von 20 Scans pro Spektrum verwendet mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} , sodass aller 9 Sekunden ein Spektrum erhalten wurde. Konventionelle IR-Messungen wurden mit einer ATR-Golden Gate-Einheit durchgeführt, die ebenfalls mit einem Diamantkristall ausgestattet war. Als Scanzahl pro Spektrum wurden 32 Scan und einer Auflösung von 2 cm^{-1} gewählt. Die Auswertung erfolgt mit Hilfe der Software OPUS 6.5.92 der Firma Bruker (Optics) GmbH.

Die Matrix-unterstützte Laser-Desorption/Ionisation (MALDI) mit Flugzeitanalysator (time-of-flight = TOF) Massenspektroskopie (MS) – Messungen wurden an einem Bruker autoflex III smartbeam Massenspektrometer, welches mit einem Flugzeitanalysator ausgestattet ist, durchgeführt. Der Laser war ein Stickstofflaser, der 3 ns Laserpulse bei 337 nm abgibt. Die positiven Ionen wurden im linearen und Reflektor-Betrieb gemessen. Die Polymerproben (2 mg/ml) in THF wurden mit der Matrix *trans*-2[3-(4-*tert*-Butylphenyl)-2-methyl-2-propenyliden]-malononitril (DCTB) (40 mg/ml in THF) versehen. Um die Bildung von Kationen zu fördern, wurde Silbertrifluoracetat (AgTFA) in THF mit einer Konzentration von 1 mg/ml gelöst und zu der Matrix/Polymer-Lösung gegeben. Das Mischungsverhältnis der drei Komponenten betrug 10:5:1 = Matrix/Polymer/Salz. Ein Volumen von 0,5 μl dieser Mischung wurde auf die Target-Platte (aus Edelstahl) aufgetragen und an Luft getrocknet. Die MALDI-TOF MS-Spektren wurden mit Hilfe von flexControl 3.0. aufgenommen und die Peaks unter Verwendung der flexAnalysisTM3.0-Software[®] ausgewertet. Die Simulation der Isotopenmuster erfolgte mittels DataAnalysis4.0[®] und IsotopePattern[®].

Die oszillationsrheologischen Messungen erfolgten an einem Anton Paar (Physica) MCR 501 in Verwendung zweier paralleler Platten mit einem Durchmesser von 8 mm. Die Messtemperatur wurde unter einer Stickstoffatmosphäre mit Hilfe einer thermoelektrischen Peltier-Kammer eingestellt und die Proben temperiert. Für jede Messtemperatur wurden die Proben 15 Minuten in der entsprechenden Temperatur gehalten und abgeglichen, bevor die Messungen durchgeführt wurden. Alle Proben wurden im dynamischen (linear-viskoelastischen) Betrieb gemessen. Nach den Messungen der jeweils höchsten Temperatur (z.B. 50°C), wurde die Messung bei 20°C nach dem Abkühlen und Temperieren für 20 Minuten wiederholt. Diese Messungen unterschieden sich üblicherweise nicht mehr als 5-10% von den ersten Messungen bei 20°C.

Der translatorische Diffusionskoeffizient von PIB ($M_n = 3000\text{ g/mol}$) wurde mittels „Fluorescence recovery after photobleaching“ (FRAP)-Technik³⁷¹ bestimmt und um die Polydispersität berücksichtigen zu können, wurde eine Multikomponentenanalyse angewendet³⁷². Diese Untersuchungen ergaben eine Diffusion von $2 \cdot 10^{-12}\text{ m}^2/\text{s}$ mit einer guten Übereinstimmung der Einkomponenten-Diffusion.³⁷² Um die FRAP-Messungen durchführen zu können, wurde ein Leica TCS

SP2 konfokales Laser-Streuungs-Mikroskop verwendet. Unter dem 10x DRY Objektiv von NA = 0,3 wurde das Fluorophor im Streumodus mit einem 543-nm HeNe-Laser bei 50% dessen Intensität angeregt. (was als 0,22 mW der Objektebene gemessen wurde) Die Entfärbung des Fluorophors wurde erreicht, indem es mit der vollen Intensität eines 543-nm HeNe-Laser und eines 488-nm Ar-Laser bestrahlt wurde. (die hierbei gemessenen Objektebenen betragen 0,22, 7,0 und 6,2 mW) Weitere Einstellungen waren: Zeilenabtastgeschwindigkeit = 1 000 Hz im bidirektionalen Messmodul, Strahlenerweiterer = 3 und Vergrößerung = 20 (führt zu einer Bildgröße von etwa 80 x 80 µm).

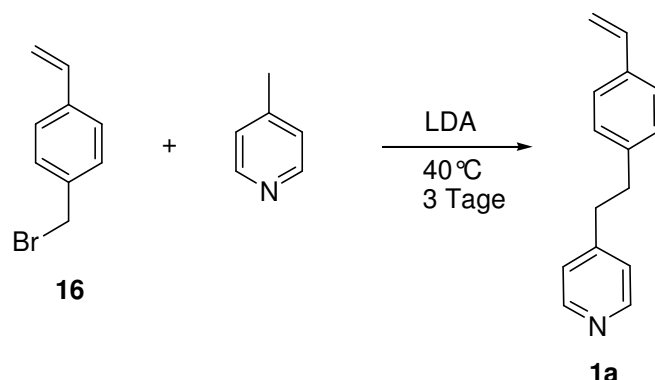
Die Proben für die FRAP-Messungen wurden vorbereitet, indem ein Tropfen der Lösung auf einen Mikroskop-Objektträger aufgetragen und mit einem Deckgläschen abgedeckt wurde. Das System wurde mit Nagellack versiegelt. Mit dieser Methode wurde Proben mit Schichtdicken von etwa 60 µm erhalten. Die konfokale Ebene wurde etwa in die Mitte der Probe gesetzt. Vor der Entfärbung wurden 10 Bilder aufgenommen, um die Ausgangssituation genau beschreiben zu können. Um einen Punkt in der konfokalen Ebene, wurde ein ausgewählter Spot etwa 3 Sekunden mit dem bereits beschriebenen Lasereinstellungen bestrahlt. Nach der Entfärbung wurden im Durchschnitt 20 Bilder mit einer Abtastfrequenz von 1 fps und einer Auflösung von 512 x 512 Pixeln aufgenommen, um die Erholung des Systems dokumentieren zu können. Die Zeitinformationen wurden automatisch von der Leica confocal Software in einer Informationsdatei aufgenommen und in der MATLAB Software eingelesen sowie ausgewertet. Alle Messungen bei einer Temperatur von $T = 25^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ durchgeführt.

4.3 Synthesen

4-Vinylbenzylbromid **16**³⁷⁶

Lithiumbromid (0,45 g; 5 mmol) wurden in 10 ml trockenem THF gelöst. Anschließend wurde p-Vinylbenzylchlorid (0,7 ml; 4,94 mmol) mit einem Mal zugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 24 Stunden bei 40°C unter Schutzgasatmosphäre gerührt und direkt für den nächsten Syntheseschritt eingesetzt.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ 7,29 (m, 4H, Ar—H); 6,63 (m, 1H, CH=C), 5,68 (d, 1H, J = 17,6, C=CH₂); 5,20 (d, 1H, J = 10,9, C=CH₂); 4,41 (s, 2H, CH₂Br).

4.3.1 (4-Pyridylethyl)-4-vinylbenzol **1a**

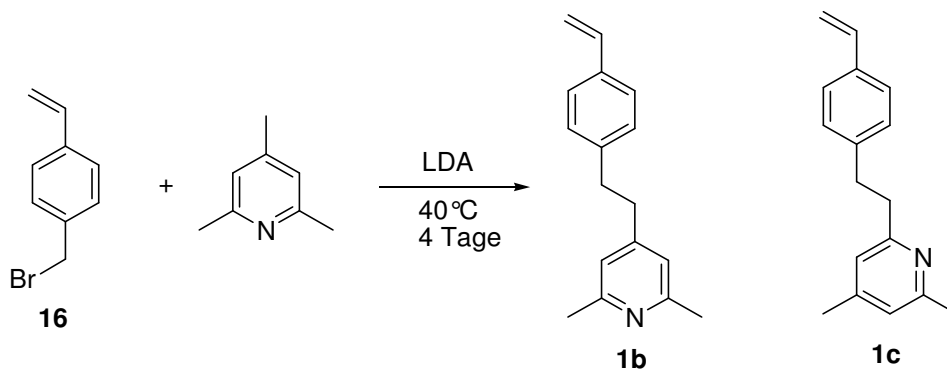
Eine Lösung aus Lithium-Diisopropylamin (LDA) (0,58 g; 5,37 mmol) in 5 ml THF wurden in eine Lösung von Picolin (0,50 g; 5,37 mmol) in 2 ml trockenem THF unter langsamen Rühren bei -80°C getropft. Die Reaktionslösung wurde für 1 h gerührt. Während dieser Stunde erwärmte sich die Reaktionslösung von -80°C auf etwa -35°C. Anschließend wurde eine Lösung von **16** (10 ml Reaktionslösung von **16**; siehe oben) unter langsamen Rühren zugetropft. Während dessen erwärmte sich die Reaktionslösung auf Raumtemperatur. Nach der kompletten Zugabe von **16** wurde die Reaktionslösung auf 40°C erhitzt und für 3 Tage unter Schutzgasatmosphäre gerührt. Zum Abbruch der Reaktion wurden 2 ml Methanol zugegeben. Das Lösungsmittel (THF) wurde bis zur Trockne unter reduziertem Druck abgezogen. Das resultierende ölige Rohprodukt wurde in DCM gelöst und mit dest. Wasser/NaCl-Lösung gewaschen sowie anschließend über Na₂SO₄ getrocknet. Das Rohprodukt wurde bis zu Trockne eingengt. Die weitere Reinigung erfolgte mittels Säulenchromatographie (SiO₂, DCM/MeOH = 100/1; R_f = 0,36 – 0,14).

Ausbeute an **1a**: 0,66 g (3,16 mmol; 63% d. Th.)

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ 8,46 (d, 2H, J = 6,03, Ar—H); 7,28 (d, 2H, J = 8,13, Ar—H); 7,08 (dd, 4H, J = 6,09, Ar—H); 6,68 (dd, 1H, J = 10,87, CH=C); 5,71 (d, 1H, J = 16,74, C=CH₂); 5,20 (d, 1H, J = 10,88, C=CH₂); 2,99 (s, 4H, CH₂).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ 150,2 (C-N); 149,6 (*tert*C-hetero-Ar); 140,22 (*tert*C-CH₂); 136,42 (CH=); 135,6 (*tert*C-CH=CH₂); 128,5 (Ar); 126,2 (Ar); 123,8 (Ar); 113,2 (CH₂=); 36,87 (CH₂); 36,2 (CH₂).

4.3.2 (4-(2,6-Di-methylpyridylethyl))-4-vinylbenzol **1b** und 1-(2-(4,6-dimethylpyridylethyl))-4-vinylbenzol **1c**



Die experimentelle Durchführung wurde nach Literatur³⁷⁷ realisiert. Demnach wurde Butyllithium in Hexan (2,5 M, 2 ml; 5 mmol) in 1,2 ml frisch destilliertem THF gelöst (Lösung A). Diisopropylamin (DIPA) (0,7 ml; 5 mmol) wurde in 15 ml THF gelöst und zu Lösung A gegeben. Nach einer Rührzeit der Lösung von etwa 15 Minuten wurde s-Collidin (0,67 ml; 5 mmol; in 2,5 ml THF gelöst) tropfenweise in die Reaktionsmischung gegeben. Nach der kompletten Zugabe wurde die Reaktionslösung auf -50°C gekühlt und für etwa 1 Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde eine Lösung von **16** (10 ml Reaktionslösung von **16**, siehe oben) in THF innerhalb einer Stunde bei -50°C zugetropft. Die Reaktionslösung wurde langsam auf RT erwärmt und anschließend auf 40°C erhitzt. Bei dieser Temperatur wurde die Reaktionslösung für 4 Tage unter Schutzgasatmosphäre gerührt. Nach den 4 Tagen wurde die Reaktionslösung auf 0°C gekühlt und 10 ml gekühltes dest. Wasser zugegeben. Die organische Phase wurde mit 10%iger NaOH-Lösung gewaschen. Das Produkt wurde mit Diethylether (3 x 30 ml) extrahiert und über Na₂SO₄ getrocknet. Nachdem das Lösungsmittel evaporiert wurde, wurde das Rohprodukt in Hexan gelöst und mittels Säulenchromatographie (SiO₂ (80g), Hexan/DCM = 1/3; R_f = 0,4 (DCM/Hexan/Methanol = 3/1/0,3)) gereinigt. Da nach diesem Reinigungsschritt immer noch Verunreinigungen nachgewiesen werden konnten, wurde eine zweite Säulenchromatographie durchgeführt. Nachdem die Rohprodukte intensiv im Hochvakuum getrocknet wurden, erfolgt die zweite Säulenchromatographie (SiO₂ (160g); Hexan/Ethylacetat = 1/3) nach der 2 Produkte erhalten werden konnten. Das Hauptprodukt wurde als **1b** charakterisiert und ein zweites Produkt konnte der Struktur des Regioisomers **1c** (R_f = 0,37) zugeordnet werden.

Ausbeute: **1b** 230 mg (1 mmol; 20% d. Th.)

1c 60 mg (0,25 mmol; 5% d. Th.)

(4-(2,6-Di-methylpyridylethyl))-4-vinylbenzol 1b ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ 7.,3 (d, 2H, J = 6,1, Ar—H); 7,11 (d, 2H, Ar—H); 6,76 (d, 2H, Ar—H); 6,68 (dd, 1H, J = 10,88, CH=C); 5,71 (d, 1H, J = 18,05, C=CH₂); 5,18 (d, 1H, J = 11,3, C=CH₂); 2,85 (m, 2H, CH₂); 2,81 (m, 2H, CH₂); 2,46 (s, 6H, Ar—CH₃).

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ 157,6 (*tert*C-N); 150,9 (*tert*C-hetero-Ar); 140,8 (*tert*C- CH_2); 136,6 (CH=); 135,6 (*tert*C-CH=CH $_2$); 128,6 (Ar); 126,2 (Ar); 120,4 (Ar); 113,2 (CH $_2$ =); 36,9 (CH $_2$); 36,4 (CH $_2$); 24,4 (CH $_3$).

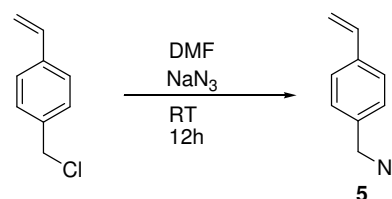
1-(2-(4,6-Di-methylpyridylethyl)-4-vinylbenzol 1c ^1H -NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ 7,3 (d, 2H, J = 6,1, Ar-H); 7,16 (d, 2H, Ar-H); 6,79 (d, 2H, Ar-H); 6,67 (dd, 1H, J = 10,88, CH=C); 5,7 (d, 1H, J = 18,05, C=CH $_2$); 5,18 (d, 1H, J = 11,3, C=CH $_2$); 2,99 (s, 4H, CH $_2$); 2,49 (s, 3H, Ar-CH $_3$); 2,23 (s, 3H, Ar-CH $_3$).

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ 160,3 (*tert*C-N); 157,6 (CH $_3$ -*tert*C-N); 147,4 (CH $_3$ -*tert*C-hetero-Ar); 141,6 (*tert*C-CH $_2$); 136,6 (CH=); 135,2 (*tert*C-CH=CH $_2$); 128,6 (Ar); 126,1 (Ar); 121,6 (Ar); 120,7 (Ar); 112,9 (CH $_2$ =); 39,9 (CH $_2$); 35,9 (CH $_2$); 24,4 (CH $_3$ -C-N); 20,9 (CH $_3$).

4.3.3 4-Vinylbenzylazid 5 und (Azidomethyl)-benzol 12

4-Vinylbenzylazid 5

Die Darstellung von 4-Vinylbenzylazid **5** wurde analog zu Literatur³⁵⁷ durchgeführt. 4-Vinylbenzylchlorid **4** (1,53 g; 10 mmol) wurden in eine heterogene Lösung aus NaN_3 (1,48 g; 20 mmol) in trockenem DMF unter Argon-Schutzgasatmosphäre gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit einem großen Überschuss an Diethylether (500ml) extrahiert. Die Diethylether-Phase wurde mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Um das Produkt 4-Vinylbenzylazid zu erhalten, wurde der Diethylether unter leicht reduziertem Druck abgezogen.



Ausbeute: 0,8 g (5,0 mmol; 68% d. Th.)

^1H -NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ 7,42 (d, 2H, J = 7,9, Ar-H); 7,27 (d, 2H, J = 7,9, Ar-H); 6,72 (dd, 1H, J = 10,9, CH=C); 5,79 (d, 1H, J = 17,0, C=CH $_2$); 5,27 (d, 1H, J = 11,6, C=CH $_2$); 4,31 (s, 2H, CH $_2\text{N}_3$).

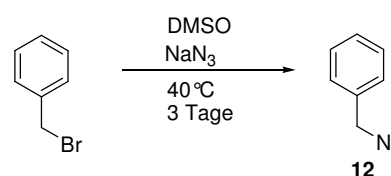
^{13}C -NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ 137,7; 136,2; 134,8; 128,4; 126,6; 114,4; 54,7.

IR (cm^{-1}): 3088, 3008, 2964, 2876, 2092, 1677, 1629, 1512, 1407, 1344, 1250, 990, 910, 822, 767, 669.

(Azidomethyl)-benzol 12

Die allgemeine Synthesemethode wurde Literatur³⁵⁸ entnommen.

Eine Stammlösung von 0,5 M NaN_3 in DMSO wurde hergestellt indem die Lösung für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt wird. Zu dieser 0,5 M-Lösung von NaN_3 (0,715 g; 11 mmol) in 22



ml DMSO wurde Benzylbromid (1,2 ml; 10 mmol) gegeben. Dieses Reaktionsgemisch wurde 3 Tage bei 40°C gerührt, bis etwa alle der Ausgangsmaterialien umgesetzt sind (TLC (= DC) –Kontrolle; DCM). Die Reaktion wird beendet, indem dest. Wasser (50 ml) unter einer leichten exothermen Reaktion zugegeben wird. Die Lösung wird gerührt, bis sie RT erreicht hat. Das Produkt wird aus dieser Lösung mittel Diethylether (3 x 30 ml) extrahiert, mit dest. Wasser (2 x 50 ml) und zum Schluss einmal mit gesättigter NaCl-Lösung (50 ml) gewaschen. Die Diethylether-Phase wird über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter leicht-reduziertem Druck evaporiert, sodass das saubere Produkt erhalten wird.

Ausbeute: 1,4 g (10,5 mmol; 97% d. Th.)

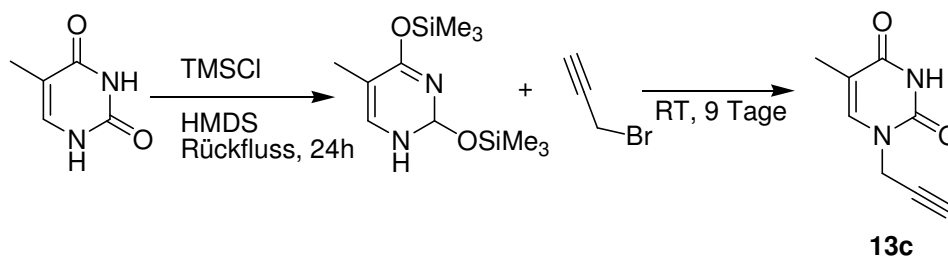
¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ 7,4 – 7,3 (m, 5H, Ar–H); 4,35 (s, 2H, Ar–CH₂).

¹³C-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ 135,4; 128,8; 126,3; 126,2; 54,8.

IR (cm⁻¹): 3032, 2933, 2090, 1496, 1455, 1253, 847, 736, 696.

4.3.4 1-(Prop-2-ynyl)-5-methylpyrimidin-2,4(1H, 3H)dion **13c** und 6-(4-Ethynylbenzyl)-1,3,5-triazin-2,4-diamin **15**

1-(Prop-2-ynyl)-5-methylpyrimidin-2,4(1H, 3H)dion **13c**



Die Darstellung von **13c** erfolgt wie in Literatur³⁶⁰ beschrieben. Dafür wurden Chlorotrimethylsilan (0,77 ml; 7,12 mmol) und Thymin (3,84 g; 30,40 mmol) in Hexamethyldisilazan (HMDS) (5,89 g; 36,55 mmol) unter Rückfluss für 24 Stunden erhitzt. Der Überschuss an HMDS wird mit trockenem Toluol unter Vakuum coevaporiert um so das Rohprodukt 5-Methyl-bis-2,4-trimethylsilyloxy-pyrimidin zu erhalten. Dieses Zwischenprodukt wird mit Propargylbromid (3,35 g; 28,4 mmol) 9 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird dest. Wasser (50 ml) zugegeben und das Produkt mit Chloroform (5 x 50 ml) extrahiert. Die organischen Phasen werden zusammengeführt, über Na₂SO₄ getrocknet und bis zu Trockne abgedampft.

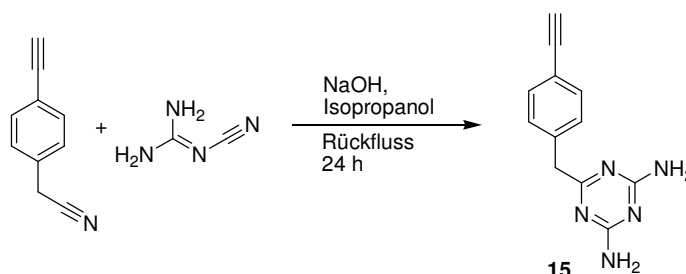
Ausbeute: 2,72 g (16,6 mmol; 58 % d. Th.)

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ 8,38 (s, 1H, NH); 7,22 (d, 1H, CH); 4,51 (d, 2H, CH₂); 2,45 (t, 1H, HC≡C); 1,94 (s, 3H, CH₃).

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ 163,4; 150,1; 138,2; 111,5; 109,9; 75,1; 36,7; 12,4.

6-(4-Ethynylbenzyl)-1,3,5-triazin-2,4-diamin 15

Die Synthese von **15** wurde analog zu Literatur³²⁶ durchgeführt. Dicyanodiamid (17,70 mmol; 1,49 g), 4-Ethynylphenylacetonitril (4,41 mmol; 600 μL) und Natriumhydroxid (2,21 mmol; 0.14 g) wurden in trockenem Isopropanol



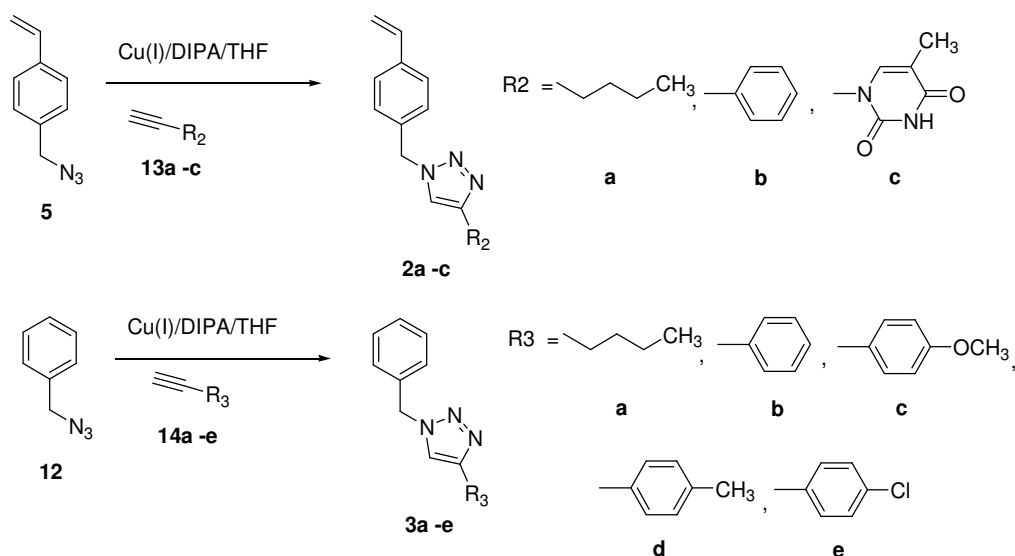
(60 ml) gelöst und unter Rückfluss für 24 Stunden erhitzt. Dabei wurde die Bildung eines Niederschlags beobachtet. Isopropanol wurde vorsichtig abdekantiert und der Rückstand wurde zweimal mit Isopropanol (70 ml) 10 Minuten unter Rückfluss erhitzt. Der Niederschlag wurde filtriert und im Hochvakuum als ein beiger Feststoff getrocknet.

Ausbeute: 910 mg (4 mmol; 91 % d. Th.)

^1H -NMR (DMSO-d_6 , 400 MHz): δ (ppm) 7,39 (d, 2H); 7,27 (d, 2H); 6,62 (s, 4H); 4,10 (s, 1H); 3,65 (s, 2H).

^{13}C -NMR (DMSO-d_6 , 100MHz): δ (ppm) 175,6; 166,9; 139,9; 131,3; 129,1; 119,4; 83,3; 80,1; 44,2.

4.3.5 Generelles Verfahren für die Darstellung von **2a - 2c** sowie **3a - 3e**



Die allgemeinen Reaktionsbedingungen und Reaktionskonzentrationen wurden von Yoo et al.³⁵⁹ übernommen. Zu einer gerührten Mischung des Acetylens (**13a - 13c**, **14a - 14e**; 0,5 mmol), des Azids (**5** und **12**; 0,6 mmol) und Cu(I)I (9,5 mg; 0,05 mmol) in THF (10 ml) wird langsam DIPA (0,085 ml; 0,597 mmol) bei 25°C zugegeben. Nachdem die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur für 24 Stunden gerührt wurde, wurde die Lösung mit DCM (2 ml) verdünnt und mit gesättigter, wässriger

NH₄Cl-Lösung (3 ml) beendet. Diese Mischung wird für weitere 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und 2 Phasen bilden sich aus. Die wässrige Phase wird mit DCM (3 x 5 – 10 ml) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen zusätzlich mit gesättigter, wässriger NH₄Cl-Lösung gewaschen, bis die wässrige Phase farblos bleibt. Die organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und im Vakuum aufkonzentriert. Die Rohprodukte werden in DCM gelöst und mittels Säulenchromatographie (SiO₂, DCM bzw. DCM/Methanol = 100/1) gereinigt.

(4-Butyl-1-(4-vinylbenzyl)-1H-1,2,3-triazol) 2a Ausbeute: 128 mg (0,53 mmol; 94 % d. Th.)

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ 7,4 (d, 2H, J = 8,2, Ar—H); 7,2 (m, 3H, Ar—H + triazol—H); 6,7 (dd, 1H, CH=C); 5,75 (d, 1H, J = 17,6, C=CH₂); 5,45 (s, 2H, Ar—CH₂); 5,28 (d, 1H, J = 10,8, C=CH₂); 2,67 (t, 2H, J = 7,7, alk—H); 1,6 (qi, 2H, J = 7,7, alk—H); 1,35 (qi, 2H, J = 7,5, alk—H); 0,89 (t, 3H, J = 7,4, alk—H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ 138,8 (CH=); 138,0 (*tert*C-CH=CH₂); 135,9 (*tert*C-CH₂); 134,3 (*tert*C-triazol); 128,2 (Ar); 126,8 (Ar); 120,4 (CH-triazol); 114,8 (CH₂=); 53,8 (Ar-CH₂-triazol); 31,5 (CH₂); 25,4 (CH₂); 22,4 (CH₂); 13,8 (CH₃).

IR (cm⁻¹): 3115, 3064, 2960, 2932, 2874, 2859, 1868, 1548, 1513, 1465, 1436, 1407, 1336, 1319, 1230, 1213, 1129, 1115, 1049, 994, 909, 859, 790, 762, 724, 703, 677.

(4-Phenyl-1-(4-vinylbenzyl)-1H-1,2,3-triazol) 2b Ausbeute: 141 mg (0,53 mmol, 96 % d. Th.)

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ 7,8 (d, 2H, J = 7,1, Ar—H); 7,64 (s, 1H, triazol—H); 7,39- 7,27 (m, 7H, Ar—H); 6,7 (dd, 1H, CH=C); 5,77 (d, 1H, J = 17,0, C=CH₂); 5,46 (s, 2H, Ar—CH₂); 5,28 (d, 1H, J = 11,6, C=CH₂).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ 138,2 (CH=); 135,9 (*tert*C-CH₂); 133,9 (*tert*C-CH=CH₂); 130,8 (*tert*C-triazol); 128,8 (Ar); 128,3 (Ar); 128,1 (Ar); 126,9 (Ar); 125,7 (Ar); 119,3 (CH-triazol); 114,9 (CH₂=); 54,1 (Ar-CH₂-triazol).

IR (cm⁻¹): 3088, 3045, 2960, 1726, 1513, 1483, 1463, 1442, 1428, 1408, 1345, 1287, 1223, 1209, 1189, 1134, 1076, 1050, 1019, 991, 975, 918, 857, 831, 779, 764, 738, 717, 692.

(1-(1-(4-Vinylbenzyl)-1H-1,2,3-triazol-4-yl)-5-methylpyrimidin-2,4(1H,3H)-dion) 2c

Acetonitril wurde anstelle von THF als Lösungsmittel verwendet. Ausbeute: 0,661 mg (2,05 mmol; 89 % d. Th.)

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ 8,16 (s, 1H, N—H); 7,56 (s, 1H, triazol—H); 7,39 (d, 2H, Ar—H); 7,31 (s, 1H, thy—H); 7,23 (d, 2H, Ar—H); 6,7 (dd, 1H, CH=C); 5,77 (d, 1H, J = 17,0, C=CH₂); 5,46 (s, 2H, Ar—CH₂); 5,28 (d, 1H, J = 11,6, C=CH₂); 4,9 (s, 2H, thy—CH₂); 1,88 (s, 3H, CH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ 163,7 (C=O); 153,5 (C=O); 140,1 (CH-N); 136,2 (CH=); 135,8 (*tert*C-CH₂); 134,2 (*tert*C-CH₂); 133,3 (*tert*C-triazol); 128,5 (Ar); 126,9 (Ar); 120,0 (CH-triazol); 115,1 (CH₂=); 111,2 (*tert*C-CH₃); 56,0 (Ar-CH₂-triazol); 42,8 (triazol-CH₂-Pyrimidin); 12,3 (CH₃).

IR (cm⁻¹): 3131, 3033, 2833, 1683, 1647, 1514, 1465, 1380, 1351, 1338, 1309, 1343, 1215, 1134, 1064, 1029, 993, 904, 879, 781, 763, 721, 704, 560, 434, 474.

(1-Benzyl-4-butyl-1H-1,2,3-triazol) 3a Ausbeute: 100 mg (0,46 mmol; 83 % d. Th.)

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ 7,4 – 7,17 (m, 5H, Ar—H + triazol—H); 5,47 (s, 2H, Ar—CH₂); 2,67 (t, 2H, J = 7,7, alk—H); 1,6 (qi, 2H, J = 7,7, alk—H); 1,35 (qi, 2H, J = 7,5, alk—H); 0,89 (t, 3H, J = 7,4, alk—H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ 129 (Ar); 128,6 (*tert*C-triazol); 127,9 (Ar); 120,6 (CH-triazol); 54,3 (Ar—CH₂-triazol); 31,6 (CH₂); 25,4 (CH₂); 22,5 (CH₂); 13,9 (CH₂).

IR (cm⁻¹): 3114, 3063, 2959, 2925, 2858, 1726, 1557, 1496, 1448, 1310, 1288, 1228, 1215, 1176, 1131, 1052, 1033, 857, 825, 748, 704, 673, 642.

(1-Benzyl-4-phenyl-1H-1,2,3-triazol) 3b Ausbeute: 115 mg (0,49 mmol; 88 % d. Th.)

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ 7,8 (d, 2H, J = 7,1, Ar—H); 7,64 (s, 1H, triazol—H); 7,4-7,28 (m, 8H, Ar—H); 5,56 (s, 2H, Ar—CH₂).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ 134,6 (*tert*C-triazol); 130,4 (*tert*C-CH₂); 129,1 (CH-triazol); 128,8 (Ar); 128,2 (Ar); 128,0 (Ar); 125,7 (Ar); 54,4 (Ar-CH₂-triazol).

IR (cm⁻¹): 3122, 3096, 3065, 2973, 2937, 1608, 1497, 1483, 1467, 1455, 1442, 1427, 1357, 1320, 1225, 1206, 1156, 1075, 1049, 1029, 1003, 976, 913, 898, 827, 780, 765, 727, 708, 692.

(1-Benzyl-4-(4-methoxyphenyl)-1H-1,2,3-triazol) 3c Ausbeute: 175 mg (0,45 mmol; 91% d. Th.)

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ 7,7 (d, 2H, J = 8,8, Ar-H); 7,55 (s, 1H, triazol-H); 7,4-7,28 (m, 5H, Ar-H); 6,91 (d, 2H, J = 8,8, Ar-H); 5,55 (s, 2H, CH₂); 3,8 (s, 3H, CH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ 159,6 (*tert*C-O); 148,0 (*tert*C-triazol); 134,7 (*tert*C-CH₂); 129,1 (CH-triazol); 128,7 (Ar); 128,0 (Ar); 126,9 (Ar); 123,2 (Ar); 118,7 (Ar-*tert*C-triazol); 114,2 (CH-O); 55,3 (CH₃-O); 54,3 (Ar-CH₂-triazol).

IR (cm⁻¹): 3136, 3049, 2928, 2837, 2349, 2050, 1897, 1615, 1578, 1558, 1496, 1454, 1439, 1349, 1302, 1249, 1218, 1171, 1070, 1049, 1028, 973, 834, 795, 718, 658, 579, 532, 477.

(1-Benzyl-4-p-tolyl-1H-1,2,3-triazol) 3d Ausbeute: 94 mg (0,38 mmol; 75% d. Th.)

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ 7,7 (d, 2H, J = 8,2, Ar-H); 7,6 (s, 1H, triazol-H); 7,4-7,25 (m, 5H, Ar-H); 7,18 (d, 2H, J = 7,8, Ar-H); 5,55 (s, 2H, CH₂); 2,3 (s, 3H, CH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ 137,9 (*tert*C-triazol); 134,7 (*tert*C-CH₂); 129,4 (Ar); 129,1 (CH-triazol); 128,7 (*tert*C-CH₃); 128 (Ar); 127,8 (Ar); 125,6 (Ar); 54,4 (Ar-CH₂-triazol); 21,4 (CH₃).

IR (cm⁻¹): 3145, 3019, 2956, 2916, 2858, 1683, 1603, 1586, 1496, 1453, 1349, 1223, 1182, 1137, 1067, 1047, 971, 827, 792, 719, 663, 605, 581, 513, 481.

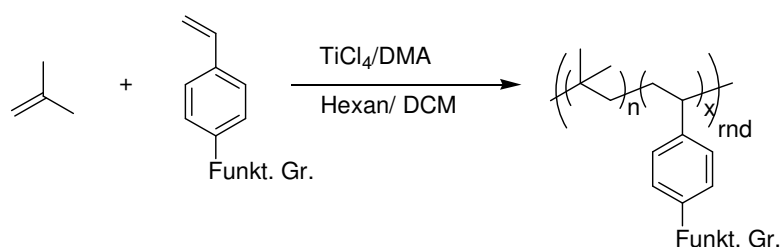
(1-Benzyl-4-(4-chlorophenyl)-1H-1,2,3-triazol) 3e Ausbeute: 97 mg (0,43 mmol; 85% d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ 7,7 (d, 2H, $J = 8,5$, Ar-H); 7,62 (s, 1H, triazol-H); 7,4-7,34 (m, 5H, Ar-H); 2,3 (m, 2H, Ar-H); 5,56 (s, 2H, CH_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ 147,1 (*tert*C-triazol); 134,5 (*tert*C- CH_2); 133,9 (*tert*C-Cl); 129,2 (Ar); 129,1 (Ar); 129 (Ar); 128,9 (Ar); 128,1 (Ar); 126,9 (Ar); 119,5 (Ar); 54,4 (Ar- CH_2 -triazol).

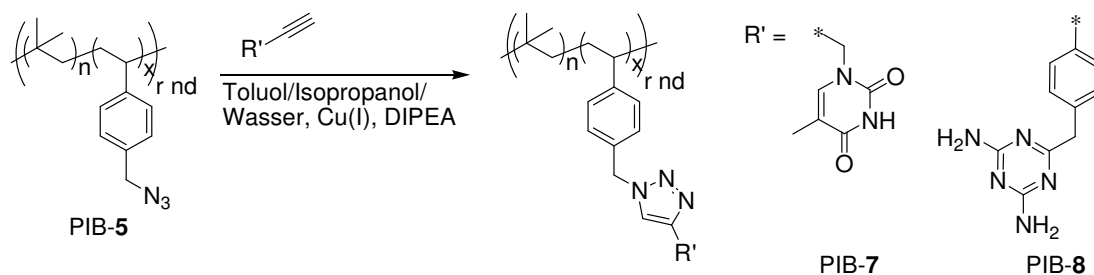
IR (cm^{-1}): 3117, 3069, 3041, 2950, 1683, 1606, 1551, 1478, 1452, 1433, 1403, 1345, 12268, 1208, 1186, 1136, 1091, 1069, 1052, 1013, 977, 810, 724, 707, 660, 584, 514, 475, 459.

4.3.6 Allgemeine Durchführung der Polymerisation von IB



Die Polymerisationen und Copolymerisationen wurden in einem 2-Hals Schlenkgefäß unter Argon-Schutzgasatmosphäre durchgeführt, der mit der optischen ATR-FTIR-Sonde ausgestattet war. Eine Lösung aus Hexan/DCM (60:40; v:v) von 20 ml mit N,N-Dimethylacetamid (DMA) ($c = 4,4 \cdot 10^{-3}$ mol/l) und der Lewis Base (2,6-Di-*tert*-Butylpyridin) ($c = 2,5 \cdot 10^{-3}$ mol/l) wurde auf -10°C gekühlt und anschließend der Initiator TMPCl zugegeben. Die Comonomere (**1a – 2c**, **4 – 6**, **Styrol**), die Additive (**3a – 3e**) oder die Amino-Basen in Mengen von 1 – 7 mol% wurden in DCM gelöst und zu der Reaktionslösung gegeben. Nach der Initiatorzugabe wurde die Reaktionsmischung auf -80°C gekühlt und IB ($c = 1,2$ mol/l) nach Ausfrieren bei -80°C mittels Spritze zur Lösung gegeben. Die Polymerisation wurde durch die Zugabe der Lewis Säure TiCl_4 (Coinitiator; $c = 0,124$ mol/l) gestartet. Das gesamte Lösungsvolumen der Polymerisation umfasste etwa 20 ml. Nach dem vollständigen Umsatz, der mit Hilfe der inline ATR-FTIR Messungen ermittelt wurde, wurde die Reaktion durch die Zugabe von Allyltrimethylsilan (ATMS; $c = 5 \times c_{\text{TMPCl}}$) und/oder destilliertem Methanol (3 ml) gequenchet. Dann wurde die Reaktionslösung langsam auf RT erwärmt, ein Teil des Lösungsmittel evaporiert und in Aceton (**2a – 2c**) oder Aceton/Methanol v:v 50:50-Gemisch (**1a – 1c**) ausgefällt. Die Abwesenheit von unreaktiertem Comonomer wurde mittels TLC (DCM/Methanol = 100/1) kontrolliert. Die Aufarbeitung der Polymere erfolgte nach Literatur.³²⁴ Das ausgefällte Polymer wurde in DCM gelöst, mit NaHCO_3 -Lösung und Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und das verbleibende Polymer im Hochvakuum getrocknet.

4.3.7 Graft-Reaktion von PIB-5 zu PIB-7 und PIB-8



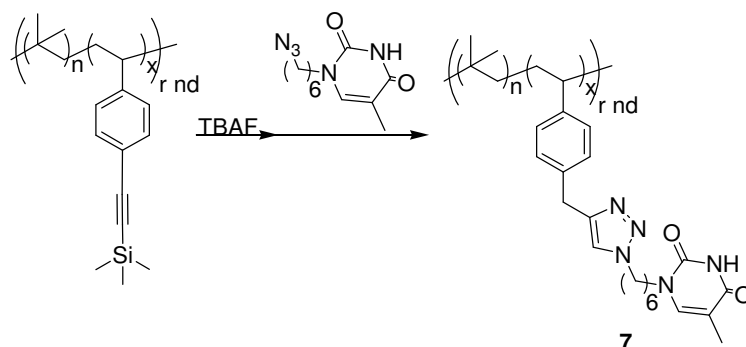
Die Reaktionsbedingungen der Azid/Alkin-„Click“-Reaktion wurden von Herbst et al.³²⁶ übernommen. Die Reaktionen wurden in einer CEM Discover Mikrowelle durchgeführt. In einem Einhals-Reaktionsgefäß wurde das Azido-PIB-Copolymer (PIB-5, 1 Äquivalent) in Toluol gelöst. Isopropanol und Wasser wurden anschließend zugegeben sowie nach und nach N,N-Diisopropylethylamin (DIPEA) (1 Äquivalent), Tris[(1-benzyl-1H-1,2,3-Triazol-4-yl)methyl]amin (TBTA) (0,1 Äquivalent) und **13c** bzw. **15** (1,1 Äquivalente). Das Gemisch wurde bei Raumtemperatur für 15-20 Minuten gerührt und anschließend mit Argon für weitere 30 Minuten durchspült. Zuletzt erfolgte die Zugabe des Kupfer-Katalysators (für **13c** Bromotris(triphenylphosphin)-Kupfer(I), für **15** Iodo(triethylphosphit)-Kupfer(I); 0,1 Äquivalent) und die Reaktion wurde durch das einbringen in die Mikrowelle umgehend gestartet. Die Mikrowellen-Methode SPS wurde bei einer maximalen Temperatur von 90°C mit einer Toleranz von $\pm 6^\circ\text{C}$ und einer Stärke von 100W (**13c**) bzw. 50W (**15**) verwendet. Die Messung der Reaktionstemperatur in der Mikrowelle erfolgte über einen inline IR-Temperatursensor. Die Reaktionen liefen über Nacht und deren Umsatz wurde mit Hilfe von TLC ($\text{CHCl}_3/\text{Methanol} = 100/1$) kontrolliert. Anschließend wurden die Lösungsmittel unter Vakuum evaporiert und das Rohprodukt in wenig Hexan gelöst. Das Polymer wurde in einem 10-fachen Überschuss an Methanol gefällt. Reines H-Brückenfunktionalisiertes PIB wurde mittels Säulenchromatographie erhalten. Hierfür wurde eine kleine Menge an $\text{CHCl}_3/\text{Methanol}$ (100/1) zum Lösen des gefällten Polymers verwendet. Mit reinem CHCl_3 als Laufmittel, konnte das unfunktionalisierte PIB abgetrennt werden und mit einem Eluent aus $\text{CHCl}_3/\text{Methanol}$ konnte das gereinigte H-Brückenfunktionalisierte PIB in Ausbeuten von 20 – 40% erhalten werden.

PIB-7: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 7,61 (s, 1H); 7,55 (s, 1H); 7,49 – 7,45 (bs, 4H); 5,47 (s, 2H); 4,97 (s, 2H); 1,91 (s, 4H); 1,41 (bs, 610Hs); 1,11 (bs, 1840Hs); 0,98 (s, 30 Hs).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): 142; 138,3; 133,5; 129,8; 128,3; 127,4; 111,5; 59,5; 59,4; 58,8; 58,2; 56,9; 38,1; 37,9; 37,8; 32,4; 31,2; 30,8; 29,7; 12,4.

PIB-8 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 7,66 (bs, 2H); 7,31 (bs, 2H); 7,21 (s, 1H); 7,15 – 7,09 (bs, 4H); 5,48 (bs, 2H); 5,05 (bs, 4H); 3,76 (bs, 2H); 2,25 (s, 1H); 1,35 (bs, 170Hs); 1,04 (bs, 490Hs); 0,92 (s, 9H).
 $^{13}\text{C-NMR}$ (100MHz, CDCl_3) 167,1; 156,4; 141,3; 139,1; 128,9; 127,5; 118,6; 59,5; 38,1; 32,4; 31,6; 31,2; 30,8; 26,9; 22,6; 14,1.

4.3.8 Graft-Reaktion von PIB-6 zu PIB-10



Für die Synthese des Thymin-funktionalisierten PIB-10 Copolymer, muss das Copolymer PIB-6 entschützt werden, um eine freie Alkin-Bindung für die Azid/Alkin-„Click“-Reaktion zu erhalten. Die experimentelle Vorgehensweise für die Entschützung wurde von Malkoch et al.³⁶¹ übernommen. PIB-6 (200 mg entspr. 0,01 mmol TMS-Alkin-Gruppe) wurde in THF (2 ml) gelöst und eine 1,0 M-Lösung von *tetra*-*n*-Butylammoniumfluorid (TBAF) (15 ml; 0,015 mmol) wurden zugesetzt. Die Reaktionslösung wurde 24 Stunden bei Raumtemperatur unter Argon-Schutzgasatmosphäre gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel bis zu vollständigen Trockne evaporiert und das Rohprodukt in DCM (10 ml) gelöst. Diese Lösung wurde mit Wasser (10 ml) gewaschen und die wässrige Phase anschließend mit DCM (2 x 10 ml) extrahiert. Die kombinierten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und bis zu Trockne eingeeengt. Das Polymer wurde in einer kleinen Menge an Hexan gelöst und in einem 10-fachen Überschuss an Methanol gefällt.

Die Reaktionsbedingungen sowie Vorgehensweise der Azid/Alkin-„Click“-Reaktion wurde von Herbst et al.³²⁶ übernommen. Die Reaktion wurde in einer CEM Discover Mikrowelle durchgeführt. In einem Einhals-Reaktionsgefäß wurde das Alkin-PIB-Copolymer (entschütztes PIB-6; 1 Äquivalent) in Toluol gelöst und Isopropanol und Wasser zugegeben. Anschließend erfolgte die Zugabe von DIPEA (1 Äquivalent), TBTA (0,1 Äquivalent) und **9** (1,1 Äquivalent). Die Reaktion wurde umgehend durch das einbringen in die Mikrowelle gestartet. Wie bereits zuvor wurde die Mikrowellen-Methode SPS bei einer maximalen Temperatur von 90°C mit einer Toleranz von $\pm 6^\circ\text{C}$ und einer Stärke von 100W verwendet. Die Reaktion lief über Nacht (etwa 17 Stunden) und deren Umsatz wurde mit Hilfe von TLC ($\text{CHCl}_3/\text{Methanol} = 100/1$) kontrolliert. Die Aufarbeitung erfolgte analog zu PIB-7 und PIB-8. Die

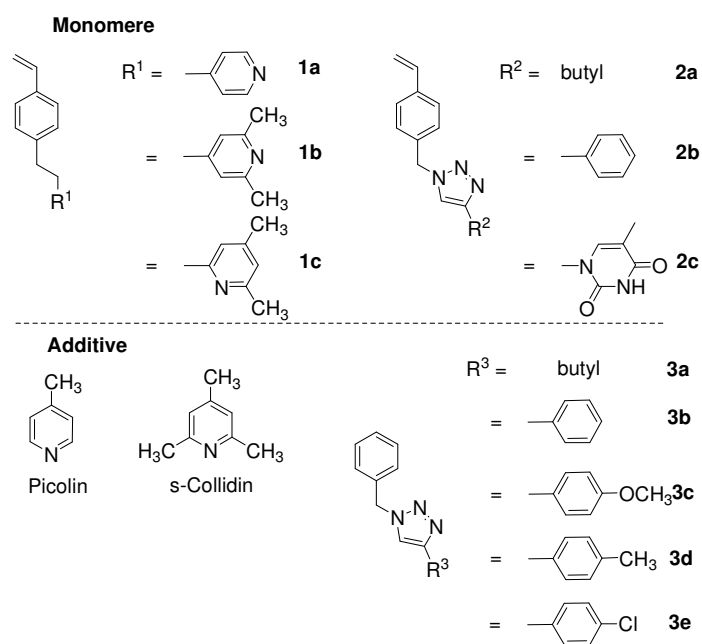
Lösungsmittel wurden unter Vakuum evaporiert, das Rohprodukt in wenig Hexan wieder gelöst und in einem 10-fachen Überschuss an Methanol gefällt. Die Reinigung des Copolymers erfolgte über Säulenchromatographie. Eine kleine Menge an CHCl_3 /Methanol (100/1) wurde zum Lösen des gefällten Polymers verwendet. Mit reinem CHCl_3 als Laufmittel, konnte das unfunktionalisierte PIB abgetrennt werden. Unter Verwendung von CHCl_3 /Methanol als Eluent konnte das gereinigte H-Brückenfunktionalisierte PIB-**10** in Ausbeuten von 20-30% erhalten werden.

PIB-10 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 7,875(s, 1H); 7,69 (s, 1H); 7,60 (bs, 2H); 7,22 (bs, 2H); 6,89 (s, 1H); 4,33 (t, J = 6,8, 2H); 3,60 (t, J = 7,3, 3H); 3,07 (bs, 4H); 2,11 (s, 1H); 1,90(bs, 3H); 1,61 (s, 2H); 1,49 (bs, 6H); 1,35 (bs, 400Hs); 1,04 (bs, 1200Hs); 0,92 (s, 15Hs).

5 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Synthese von supramolekularen Netzwerken auf der Basis von hauptkettenfunktionalisiertem PIB über lebende karbokationische Polymerisation und deren Struktur sowie rheologischen Eigenschaften untersucht.

Für die Einführung von unterschiedlichen Funktionalisierungen in die PIB-Kette über eine lebende karbokationische Polymerisation, wurden unterschiedliche Styrol-Comonomere dargestellt. (siehe Schema 23)



Schema 23 Dargestellte Styrolmonomere und deren strukturell vergleichbare Additive

IB wurde über einen lebenden karbokationischen Mechanismus mit dem Pyridin-funktionalisierten Comonomer **1a** polymerisiert und dessen Einfluss auf die Kinetik der Polymerisation mittels inline-ATR-FTIR-Spektroskopie im Vergleich zu Picolin als zusätzliches Additiv untersucht. Hierbei wurden Schwerpunkte auf den Einfluss der Comonomerkonzentration und der Initiatorkonzentration auf die Polymerisation gelegt.³⁷⁸ Mit dem Comonomer **1a** wurden Einbauraten von 1 bis 2,5 mol% in die PIB-Kette auch mit zunehmendem Molekulargewicht erreicht und über NMR-Messungen sowie MALDI-TOF MS nachgewiesen. Durch eine Reaktionsverfolgung mittels inline FTIR-Spektroskopie kann gezeigt werden, dass bei diesen Polymerisationen keine Kettenabbruchreaktionen auftreten, da ein linearer $\ln([M]_0/[M]_t)$ -t-Zusammenhang ermittelt wurde. Es wird weiterhin deutlich, dass die Gegenwart von **1a** (sowie das strukturell vergleichbare Additiv Picolin) die Polymerisation beschleunigt (k_p ist um einen Faktor 2 bzw. 3 größer als für Vergleichspolymerisation von PIB), dieser Effekt wird allerdings nicht von der Initiatorkonzentration beeinflusst.

Die sterisch gehinderten Pyridin-Comonomere **1b** und **1c** weisen entweder keinen lebenden Mechanismus auf, oder es erfolgt kein Einbau in die PIB-Ketten.

Die Copolymerisationen von IB mit Triazol-funktionalisierten Comonomeren **2a – 2c** und Additiven **3a – 3e** zeigten einen wesentlichen Einfluss auf die Polymerisationskinetik durch die Gegenwart der Triazol-Einheit. Für die Additive **3a – 3e** wird eine Reihenfolge der k_p -Werte im Vergleich zu IB: $k_p(\text{IB})$

5 Zusammenfassung

= **3a** > **3e** > **3d** > **3b** > **3c** ermittelt. Über den Zusammenhang von Polydispersität und Initiator-Konzentration konnte das k_p/k_t -Verhältnis der Additive **3a** und **3b** bestimmt und demzufolge die k_t -Werte berechnet werden. Im Vergleich zur reinen lebenden IB-Polymerisation ergibt sich eine Reihenfolge der k_t -Werte von **3b**>PIB>**3a** und zeigt deutlich den Einfluss der Triazole sowie deren Struktur auf die Kinetik der PIB-Polymerisation insbesondere auf die Initiationsgeschwindigkeit. Die Comonomere erwiesen sich im Sinne von lebenden karbokationischen Copolymerisationen sowie Einbauraten von ≥ 1 mol% als uneffektiv.

Die Copolymerisation von IB mit p-funktionalisiertem Azidomethyl- **5** bzw. trimethylsilyl-geschütztem Alkin- **6** Styrol im Sinne einer „grafting“-Reaktion mittels Azid/Alkin-„Click“-Reaktionen erwies sich mit Einbauraten von 1 mol% und einer lebenden karbokationischen Polymerisationen als erfolgreich. Auch diese Comonomere zeigen einen leichten Einfluss auf die Kinetik der Polymerisation, welcher aber nicht Konzentrationsabhängig ist. Eine nachträgliche Funktionalisierung dieser Copolymere PIB-**5** und PIB-**6** mit Thymin bzw. 2,6-Diaminotriazin zu PIB-**7**, PIB-**8** und PIB-**10** konnte quantitativ realisiert und mittels NMR, IR und MALDI-TOF MS belegt werden.

Die oszillations-rheologischen Untersuchungen der Copolymere PIB-**1a** sowie PIB-**7**, PIB-**8** und einer 1:1-Mischung aus PIB-**7**+PIB-**8** zeigten temperatur-, frequenz- und molekulargewichtsabhängige supramolekulare Netzwerke. PIB-**1a** bildet aufgrund der eingebauten Pyridin-Funktionalitäten schwache, pH-empfindliche supramolekulare Netzwerke aus, deren quervernetzende Wechselwirkungen in Abb. 45 schematisch dargestellt sind. Anhand von PIB-**1a** kann deutlich nachgewiesen werden, dass die Stärke des supramolekularen Netzwerkes in Form von G_N^0 ($G_N^0 = 19,4 - 32,8$ kPa) vom Molekulargewicht ($M_n = 2800$ bis 19000 g/mol) abhängt und dessen Dynamik in Form der effektiven Lebensdauer ($\tau_b^* = 0,5 - 149$ s) der H-Brücken-Netzwerke mit steigendem Molekulargewicht signifikant zunimmt (siehe Tabelle 13). Die pH-Abhängigkeit dieser Netzwerke (PIB-**1a** (9.9K)) wurde durch vollständige Deprotonierung und anschließend, über rheologische Messungen ermitteltem, Rouse-Verhalten der Polymerketten nachgewiesen (siehe Abb. 37). Am Übergang von kautschukartigen in Rouse-Verhalten der Polymere in der temperaturabhängigen rheologischen Untersuchungen kann die kritische Temperatur T_{cr} bestimmt werden und zeigt ebenfalls eine Molekulargewichtsabhängigkeit. T_{cr} (PIB-**1a** (9.9K)) = 67°C , T_{cr} (PIB-**1a** (9.9K)) = 94°C

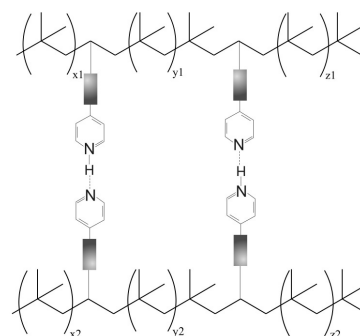


Abb. 45 schematische Darstellung der Wechselwirkungen in PIB-**1a**

Die Thymin-funktionalisierten PIB-**7**, 2,6-Diaminotriazin-funktionalisierten PIB-**8** Copolymere und die 1:1-Blend-Mischung aus beiden Polymeren für die Ausbildung der spezifische H-Brücken von Thymin/2,6-Diaminotriazin (PIB-**7**+PIB-**8**) zeigen deutlich höhere Plateauwerte G_N^0 und eine

5 Zusammenfassung

wesentlich längere effektive Lebensdauer τ_b^* als PIB-**1a** vergleichbarer Molmasse aufgrund der stärkeren H-Brückenbindungen. Die Plateauwerte G_N^0 ergeben eine Reihenfolge von $G_N^0(\text{PIB-8}) > G_N^0(\text{PIB-7+PIB-8}) > G_N^0(\text{PIB-7})$ und wird auf den Einfluss der H-Brücken-eigenen Dynamik (PIB-**8** verfügt über eine statistisch begünstigte Bindungsvielfalt) neben der Bindungsstärke zurückgeführt. Die gleiche Reihenfolge ergibt sich auch unter Betrachtung der $T_{cr}(\text{PIB-8}) = 118^\circ\text{C} > T_{cr}(\text{PIB-7+PIB-8}) = 87^\circ\text{C} > T_{cr}(\text{PIB-7}) = 65^\circ\text{C}$.

In Betrachtung der Dynamik aufgrund der Dissoziationszeiten der drei supramolekularen H-Brücken-Systeme Thymin, 2,6-Diaminotriazin und Thymin/2,6-Diaminotriazin, ergibt sich eine Reihenfolge von PIB-**7** > PIB-**8** > PIB-**7+PIB-8** (siehe Tabelle 16). Diese Reihenfolge entspricht auch der Reihenfolge der Dissoziationszeiten in Lösung (Chloroform).

Die aus den rheologischen Messungen aller supramolekularen Netzwerke PIB-**1a** (5.5K), PIB-**7**, PIB-**8** sowie Blend PIB-**7+PIB-8** und den daraus berechneten Dissoziationskonstanten ergeben eine Reihenfolge der Polymere (vergleichbaren Molekulargewichtes) von PIB-**1a** > PIB-**7** > PIB-**8** > PIB-**7+PIB-8**.

Tabelle 16 Vergleich der effektiven Lebensdauer τ_b^* der Pyridin-, Thymin- bzw. 2,6-Diaminotriazin-Funktionalisierung untereinander sowie in Blendmischung von Thymin/2,6-Diaminotriazin in Schmelze

entspr. Polymer	τ_b^* (Schmelze, 20°C)
PIB- 1a (5.5 K)	1 s
PIB- 7	10 s
PIB- 8	40 s
PIB- 7 + PIB- 8 (Blend)	100 s

6 Literaturverzeichnis

- (1) Pepper, D. C. *J. Polym. Sci., Part C: Polym. Symp.* **1975**, *50*, 51-69.
- (2) Matyjaszewski, K. *Cationic polymerizations: mechanisms, synthesis, and applications*; Marcel Dekker, 1996.
- (3) Szwarc, M.; Levy, M.; Milkovich, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 2656-2657.
- (4) Szwarc, M.; Rembaum, A. *J. Polym. Sci.* **1956**, *22*, 189-191.
- (5) Matyjaszewski, K. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1993**, *31*, 995-999.
- (6) Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **1993**, *26*, 1787-1788.
- (7) Kennedy, J. P. *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* **1982**, *18*, 1185-1187.
- (8) Puskas, J. E.; Kaszas, G. In *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*; John Wiley & Sons, Inc., 2002.
- (9) Kennedy, J. P.; Ivan, B. *Designed Polymers by Carbocationic Macromolecular Engineering: Theory and Practice*; Hanser Publishers: Munich, New York, 1992.
- (10) Faust, R.; De, P. In *Controlled and living Polymerizations: methods and materials*; Müller, A. H. E., Matyjaszewski, K., Eds.; Wiley-VCH-Verlag, 2009; pp 57-102.
- (11) Sigwalt, P.; Moreau, M. *Prog. Polym. Sci.* **2006**, *31*, 44-120.
- (12) De, P.; Faust, R. *Macromolecules* **2005**, *38*, 9897-9900.
- (13) Mayr, H.; Schneider, R.; Schade, C.; Bartl, J.; Bederke, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4446-4454.
- (14) Mayr, H.; Schneider, R.; Schade, C. *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1988**, *13-14*, 43-59.
- (15) Fodor, Z.; Bae, Y. C.; Faust, R. *Macromolecules* **1998**, *31*, 4439-4446.
- (16) Iván, B.; Kennedy, J. P.; Chang, V. S. C. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1980**, *18*, 3177 - 3191.
- (17) Kennedy, J.; Iván, B. *Designed Polymers by carbocationic macromolecular engineering - Theory and Practice*, 1991.
- (18) Miyamoto, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. *Macromolecules* **1984**, *17*, 265-268.
- (19) Higashimura, T.; Miyamoto, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* **1985**, *18*, 611-616.
- (20) Faust, R.; Kennedy, J. P. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1987**, *25*, 1847-1869.
- (21) Faust, R.; Kennedy, J. P. *Polym. Bull.* **1986**, *15*, 317-323.
- (22) Higashimura, T.; Aoshima, S.; Sawamoto, M. *Makromol. Chem., macromol. symp.* **1988**, *13-14*, 457-471.
- (23) Kaszas, G.; Puskas, J. E.; Chen, C. C.; Kennedy, J. P. *Polym. Bull.* **1988**, *20*, 413-419.
- (24) Schlaad, H.; Kwon, Y.; Sipos, L.; Faust, R.; Charleux, B. *Macromolecules* **2000**, *33*, 8225-8232.
- (25) Sipos, L.; De, P.; Faust, R. *Macromolecules* **2003**, *36*, 8282-8290.
- (26) Matyjaszewski, K.; Lin, C. H.; Pugh, C. *Macromolecules* **1993**, *26*, 2649-2654.
- (27) Kennedy, J. P.; Kelen, T.; Tüdös, F. *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* **1982**, *18*, 1189-1207.
- (28) Ivan, B.; Kennedy, J. P. *Macromolecules* **1990**, *23*, 2880-2885.
- (29) Kaszas, G.; Puskas, J. E.; Kennedy, J. P. *Makromol. Chem., macromol. symp.* **1988**, *13-14*, 473-493.
- (30) Pratap, G.; John, P. H. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1992**, *30*, 163-168.
- (31) Pratap, G.; Wang, J.; Heller, J. P. *Polymer* **1992**, *33*, 443-446.
- (32) Kennedy, J. P.; Hayashi, A. *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* **1991**, *28*, 197 - 207.
- (33) Storey, R. F.; Lee, Y. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1991**, *29*, 317-325.
- (34) Faust, R.; Iván, B.; Kennedy, J. P. *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* **1991**, *28*, 1 - 13.
- (35) Györ, M.; Wang, H.-C.; Faust, R. *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* **1992**, *29*, 639 - 653.

6 Literaturverzeichnis

- (36) Hadjikyriacou, S.; Acar, M.; Faust, R. *Macromolecules* **2004**, *37*, 7543-7547.
- (37) Kaszas, G.; Puskas, J. E.; Kennedy, J. P.; Chen, C. C. *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* **1989**, *26*, 1099 - 1114.
- (38) Zsuga, M.; Kennedy, J. P. *Polym. Bull.* **1989**, *21*, 5-12.
- (39) Pernecker, T.; Kennedy, J. P. *Polym. Bull.* **1992**, *29*, 15-20.
- (40) Pernecker, T.; Kennedy, J. *Polym. Bull.* **1991**, *26*, 305-312.
- (41) Storey, R. F.; Donnalley, A. B. *Macromolecules* **1999**, *33*, 53-59.
- (42) Storey, R. F.; Choate, K. R. *Macromolecules* **1997**, *30*, 4799-4806.
- (43) Storey, R. F.; Curry, C. L.; Brister, L. B. *Macromolecules* **1998**, *31*, 1058-1063.
- (44) Roth, M.; Mayr, H. *Macromolecules* **1996**, *29*, 6104-6109.
- (45) Storey, R. F.; Donnalley, A. B. *Macromolecules* **1999**, *32*, 7003-7011.
- (46) Storey, R. F.; Choate, K. R. *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* **1997**, *34*, 1195 - 1206.
- (47) Williams, F. *Macromolecules* **2004**, *38*, 206-209.
- (48) Taylor, R. B.; Williams, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 3728-3732.
- (49) Smith, Q. A.; Storey, R. F. *Macromolecules* **2005**, *38*, 4983-4988.
- (50) Storey, R. F.; Chisholm, B. J.; Brister, L. B. *Macromolecules* **1995**, *28*, 4055-4061.
- (51) Muller, A. H. E.; Litvinenko, G.; Yan, D. *Macromolecules* **1996**, *29*, 2339-2345.
- (52) Puskas, J. E.; Kaszas, G.; Litt, M. *Macromolecules* **1991**, *24*, 5278-5282.
- (53) Storey, R. F.; Thomas, Q. A. *Macromolecules* **2003**, *36*, 5065-5071.
- (54) Storey, R. F.; Curry, C. L.; Hendry, L. K. *Macromolecules* **2001**, *34*, 5416-5432.
- (55) Storey, R. F.; Chisholm, B. J. *Macromolecules* **1993**, *26*, 6727-6733.
- (56) Kaszas, G.; Puskas, J. E.; Chen, C. C.; Kennedy, J. P. *Macromolecules* **1990**, *23*, 3909-3915.
- (57) Plesch, P. H. *Makromol. Chem., macromol. symp.* **1992**, *60*, 11-35.
- (58) Penczek, S. *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1992**, *13*, 147-150.
- (59) Fodor, Z.; Gyor, M.; Wang, H.-C.; Faust, R. *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* **1993**, *30*, 349 - 363.
- (60) Pernecker, T.; Kennedy, J. P.; Ivan, B. *Macromolecules* **1992**, *25*, 1642-1647.
- (61) Pernecker, T.; Kennedy, J. P. *Polym. Bull.* **1992**, *29*, 27-33.
- (62) Pernecker, T.; Kelen, T.; Kennedy, J. P. *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* **1993**, *30*, 399-412.
- (63) Szwarc, M. *Makromol. Chem., macromol. symp.* **1992**, *13*, 141-145.
- (64) Bae, Y. C.; Faust, R. *Macromolecules* **1997**, *30*, 7341-7344.
- (65) Bae, Y. C.; Faust, R. *Macromol. Symp.* **1998**, *132*, 11-23.
- (66) Deák, G.; Zsuga, M.; Kelen, T. *Polym. Bull.* **1992**, *29*, 239-246.
- (67) Higashimura, T.; Teranishi, H.; Sawamoto, M. *Polymer J.* **1980**, *12*, 393-398.
- (68) Sawamoto, M.; Fujimori, J.; Higashimura, T. *Macromolecules* **1987**, *20*, 916-920.
- (69) Schimmel, H.; Ofial, A. R.; Mayr, H. *Macromolecules* **2002**, *35*, 5454-5458.
- (70) Kolishetti, N.; Faust, R. *Macromolecules* **2008**, *41*, 3842-3851.
- (71) Kolishetti, N.; Faust, R. *Macromolecules* **2008**, *41*, 9025-9029.
- (72) Nuyken, O.; Kröner, H. *Makromol. Chem.* **1990**, *191*, 1-16.
- (73) Miyamoto, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. *Macromolecules* **1984**, *17*, 2228-2230.
- (74) Sawamoto, M.; Kojima, K.; Higashimura, T. *Makromol. Chem.* **1991**, *192*, 2479-2486.
- (75) Sawamoto, M.; Okamoto, C.; Higashimura, T. *Macromolecules* **1987**, *20*, 2693-2697.
- (76) Kanaoka, S.; Higashimura, T.; Sawamoto, M. *Macromol. Symp.* **1998**, *132*, 75-84.
- (77) Kamigaito, M.; Yamaoka, K.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. *Macromolecules* **1992**, *25*, 6400-6406.
- (78) Sawamoto, M.; Shohi, H.; Sawamoto, H.; Fukui, H.; Higashimura, T. *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* **1994**, *31*, 1609-1618.
- (79) Kamigaito, M.; Maeda, Y.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. *Macromolecules* **1993**, *26*, 1643-1649.
- (80) Katayama, H.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* **1998**, *31*, 4703-4709.

6 Literaturverzeichnis

- (81) Aoshima, S.; Yoshida, T.; Kanazawa, A.; Kanaoka, S. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2007**, *45*, 1801-1813.
- (82) Zhang, X.; Goethals, E. J.; Loontjens, T.; Derks, F. *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21*, 472-475.
- (83) Zhang, X.; Goethals, E. J. *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* **2001**, *38*, 861-868.
- (84) Lubnin, A. V.; Kennedy, J. P. *Polym. Bull.* **1992**, *29*, 9-13.
- (85) Lubnin, A. V.; Kennedy, J. P. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1993**, *31*, 2825-2834.
- (86) Aoshima, S.; Higashimura, T. *Macromolecules* **1989**, *22*, 1009-1013.
- (87) Aoshima, S.; Shachi, K.; Kobayashi, E. *Makromol. Chem.* **1991**, *192*, 1759-1768.
- (88) Kishimoto, Y.; Aoshima, S.; Higashimura, T. *Macromolecules* **1989**, *22*, 3877-3882.
- (89) Hashimoto, T.; Iwata, T.; Uchiyama, N.; Kodaira, T. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1999**, *37*, 2923-2932.
- (90) Hashimoto, T.; Iwata, T.; Minami, A.; Kodaira, T. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1998**, *36*, 3173-3185.
- (91) Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. *Macromolecules* **1991**, *24*, 3988-3992.
- (92) Yoshida, T.; Tsujino, T.; Kanaoka, S.; Aoshima, S. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 468-472.
- (93) Zhou, Y.; Faust, R.; Chen, S.; Gido, S. P. *Macromolecules* **2004**, *37*, 6716-6725.
- (94) Zhou, Y.; Faust, R. *Polym. Bull.* **2004**, *52*, 421-428.
- (95) Sugihara, S.; Hashimoto, K.; Matsumoto, Y.; Kanaoka, S.; Aoshima, S. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2003**, *41*, 3300-3312.
- (96) Yamada, K.; Minoda, M.; Miyamoto, T. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1997**, *35*, 751-757.
- (97) Sudhakar, P.; Vijayakrishna, K. *ChemCatChem* **2010**, *2*, 649-652.
- (98) Aoshima, S.; Shachi, K.; Kobayashi, E. *Polym. J.* **1994**, *26*, 335-341.
- (99) Namikoshi, T.; Hashimoto, T.; Kodaira, T. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 2960-2972.
- (100) Schappacher, M.; Deffieux, A. *Macromolecules* **1991**, *24*, 2140-2142.
- (101) Bennevault, V.; Peruch, F.; Deffieux, A. *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197*, 2603-2613.
- (102) Kaszas, G.; Puskas, J. E.; Kennedy, J. P.; Hager, W. G. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1991**, *29*, 421-426.
- (103) Cao, X.; Faust, R. *Macromolecules* **1999**, *32*, 5487-5494.
- (104) Puskas, J. E.; Kaszas, G. *Prog. Polym. Sci.* **2000**, *25*, 403-452.
- (105) Ishihama, Y.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. *Polym. Bull.* **1990**, *23*, 361-366.
- (106) Ishihama, Y.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. *Polym. Bull.* **1990**, *24*, 201-206.
- (107) Higashimura, T.; Ishihama, Y.; Sawamoto, M. *Macromolecules* **1993**, *26*, 744-751.
- (108) Lin, C. H.; Xiang, J. S.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **1993**, *26*, 2785-2790.
- (109) Kwon, O.-S.; Kim, Y.-B.; Kwon, S.-K.; Choi, B.-S.; Choi, S.-K. *Makromol. Chem.* **1993**, *194*, 251-257.
- (110) Miyashita, K.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. *Macromolecules* **1994**, *27*, 1093-1098.
- (111) Hasebe, T.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* **1996**, *29*, 6100-6103.
- (112) Kwon, O.-S.; Gho, C. G.; Choi, B.-S.; Choi, S.-K. *Macromol. Chem. and Phys.* **1994**, *195*, 2187-2194.
- (113) Nagy, A.; Majoros, I.; Kennedy, J. P. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1997**, *35*, 3341-3347.
- (114) Satoh, K.; Nakashima, J.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* **2001**, *34*, 396-401.
- (115) De, P.; Faust, R.; Schimmel, H.; Ofial, A. R.; Mayr, H. *Macromolecules* **2004**, *37*, 4422-4433.
- (116) Patz, M.; Mayr, H.; Bartl, J.; Steenken, S. *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 519-521.
- (117) De, P.; Faust, R. *Macromolecules* **2005**, *38*, 5498-5505.

6 Literaturverzeichnis

- (118) De, P.; Faust, R. *Macromolecules* **2004**, *37*, 9290-9294.
- (119) Thomas, L.; Polton, A.; Tardi, M.; Sigwalt, P. *Macromolecules* **1992**, *25*, 5886-5892.
- (120) Thomas, L.; Tardi, M.; Polton, A.; Sigwalt, P. *Macromolecules* **1993**, *26*, 4075-4082.
- (121) Thomas, L.; Polton, A.; Tardi, M.; Sigwalt, P. *Macromolecules* **1995**, *28*, 2105-2111.
- (122) Yan, D.; Jiang, H.; Dong, H.; Müller, A. H. E. *Macromolecules* **1996**, *29*, 5065-5071.
- (123) Higashimura, T.; Kishiro, O. *Polymer J.* **1977**, *9*, 87-93.
- (124) Soares, B. G.; Silva, A.; Gomes, A. S. *Polym. Bull.* **1992**, *29*, 253-258.
- (125) Faust, R.; Kennedy, J. P. *Polym. Bull.* **1988**, *19*, 35-41.
- (126) Faust, R.; Kennedy, J. P. *Polym. Bull.* **1988**, *19*, 29-34.
- (127) Higashimura, T.; Kojima, K.; Sawamoto, M. *Polym. Bull.* **1988**, *19*, 7-11.
- (128) Kojima, K.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1990**, *28*, 3007-3017.
- (129) Shohi, H.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. *Macromolecules* **1992**, *25*, 53-57.
- (130) Shohi, H.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. *Makromol. Chem.* **1992**, *193*, 2027-2035.
- (131) Shohi, H.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. *Makromol. Chem.* **1992**, *193*, 1783-1792.
- (132) Higashimura, T.; Kamigaito, M.; Kato, M.; Hasebe, T.; Sawamoto, M. *Macromolecules* **1993**, *26*, 2670-2673.
- (133) Kanaoka, S.; Eika, Y.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. *Macromolecules* **1996**, *29*, 1778-1783.
- (134) De, P.; Faust, R. *Macromolecules* **2004**, *37*, 7930-7937.
- (135) J.-P. Vairon; Moreau, M.; Charleux, B.; Cretol, A.; Faust, R. *Macromol. Symp.* **2002**, *183*, 43-52.
- (136) De, P.; Sipos, L.; Faust, R.; Moreau, M.; Charleux, B.; Vairon, J.-P. *Macromolecules* **2005**, *38*, 41-46.
- (137) Kennedy, J. P.; Kurian, J. *Macromolecules* **1990**, *23*, 3736-3741.
- (138) Tsunogae, Y.; Kennedy, J. P. *Polym. Bull.* **1992**, *27*, 631-636.
- (139) Kennedy, J. P.; Meguriya, N.; Keszler, B. *Macromolecules* **1991**, *24*, 6572-6577.
- (140) Fodor, Z.; Faust, R. *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* **1994**, *31*, 1985-2000.
- (141) Tsunogae, Y.; Kennedy, J. P. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1994**, *32*, 403-412.
- (142) Satoh, K.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* **1999**, *32*, 3827-3832.
- (143) Satoh, K.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 2728-2733.
- (144) Satoh, K.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* **2000**, *33*, 4660-4666.
- (145) Cauvin, S.; Ganachaud, F.; Touchard, V.; Hémerly, P.; Leising, F. *Macromolecules* **2004**, *37*, 3214-3221.
- (146) Storey, R. F.; Scheuer, A. D. *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* **2004**, *41*, 257-266.
- (147) Higashimura, T.; Kojima, K.; Sawamoto, M. *Makromol. Chem.* **1989**, *15*, 127-136.
- (148) Kojima, K.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. *Macromolecules* **1990**, *23*, 948-953.
- (149) Satoh, K.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* **2000**, *33*, 5405-5410.
- (150) Satoh, K.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* **2000**, *33*, 5830-5835.
- (151) Li, D.; Hadjikyriacou, S.; Faust, R. *Macromolecules* **1996**, *29*, 6061-6067.
- (152) Fodor, Z.; Faust, R. *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* **1998**, *35*, 375-394.
- (153) Kwon, Y.; Cao, X.; Faust, R. *Macromolecules* **1999**, *32*, 6963-6968.
- (154) Sipos, L.; Cao, X.; Faust, R. *Macromolecules* **2001**, *34*, 456-459.
- (155) Koroskenyi, B.; Wang, L.; Faust, R. *Macromolecules* **1997**, *30*, 7667-7672.
- (156) Dimitrov, P.; Faust, R. *Macromolecules* **2010**, *43*, 1724-1729.
- (157) Baidya, M.; Brotzel, F.; Mayr, H. *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 1929 - 1935.
- (158) Mayr, H. In *Ionic Polymerization and Related Processes*; Puskas, J., Michel, A., Barghi, S., Paulo, C., Eds.; Kluwer Academic: Dordrecht, The Netherlands, 1999; pp 99-115.
- (159) Ammer, J.; Mayr, H. *Macromolecules* **2010**, *43*, 1719-1723.
- (160) Mayr, H.; Kempf, B.; Ofial, A. R. *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 66-77.
- (161) Roth, M.; Mayr, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 2250-2252.

6 Literaturverzeichnis

- (162) Buttlerow, A. M.; Gorjainow, V. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1873**, 6, 561.
- (163) Vyakaranam, K.; Barbour, J. B.; Michl, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 5610-5611.
- (164) Hijazi, A. K.; Yeong, H. Y.; Zhang, Y.; Herdtweck, E.; Nuyken, O.; Kühn, F. E. *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, 28, 670-675.
- (165) Guerrero, A.; Kulbaba, K.; Bochmann, M. *Macromolecules* **2007**, 40, 4124-4126.
- (166) Chai, J.; Lewis, S. P.; Kennedy, J. P.; Collins, S. *Macromolecules* **2007**, 40, 7421-7424.
- (167) Kwon, Y.; Faust, R. In *New Synthetic Methods*, 2004; pp 107-136.
- (168) Kunal, K.; Paluch, M.; Roland, C. M.; Puskas, J. E.; Chen, Y.; Sokolov, A. P. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2008**, 46, 1390-1399.
- (169) Cantor, A. S.; Menon, V. P. In *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*; John Wiley & Sons, Inc., 2002.
- (170) *plastics materials*; seventh ed.; Brydson, J. A., Ed.; Butterworth-Heinemann: Oxford, 1999.
- (171) Vancaeyzeele, C.; Fichet, O.; Laskar, J.; Boileau, S.; Teyssié, D. *Polymer* **2006**, 47, 2046-2060.
- (172) Puskas, J. E.; Chen, Y.; Dahman, Y.; Padavan, D. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2004**, 42, 3091-3109.
- (173) Storey, R. F.; Chisholm, B. J.; Masse, M. A. *Polymer* **1996**, 37, 2925-2938.
- (174) Balogh, L.; Faust, R. *Polym. Bull.* **1992**, 28, 367-374.
- (175) Storey, R. F.; Maggio, T. L. *Macromolecules* **2000**, 33, 681-688.
- (176) Rajabalitabar, B.; Nguyen, H. A.; Cheradame, H. *Macromolecules* **1996**, 29, 514-518.
- (177) Bahadur, M.; Shaffer, T. D.; Ashbaugh, J. R. *Macromolecules* **2000**, 33, 9548-9552.
- (178) De, P.; Faust, R. *Macromolecules* **2006**, 39, 7527-7533.
- (179) Dimitrov, P.; Emert, J.; Hua, J.; Keki, S.; Faust, R. *Macromolecules* **2011**, 44, 1831-1840.
- (180) Tawada, M.; Faust, R. *Macromolecules* **2005**, 38, 4989-4995.
- (181) Mallwitz, F.; Grasmüller, M.; Ismeier, J. R.; Eckelt, R.; Nuyken, O.; Goedel, W. A. *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, 200, 1014-1022.
- (182) Storey, R. F.; Lee, Y. *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* **1992**, 29, 1017 - 1030.
- (183) Puskas, J. E.; Lanzendorfer, M. G. *Macromolecules* **1998**, 31, 8684-8690.
- (184) Paulo, C.; Puskas, J. E.; Angepat, S. *Macromolecules* **2000**, 33, 4634-4638.
- (185) Wu, Y.; Tan, Y.; Wu, G. *Macromolecules* **2002**, 35, 3801-3805.
- (186) Thomas, Q. A.; Storey, R. F. *Macromolecules* **2003**, 36, 10120-10125.
- (187) Webb, S. P.; Gordon, M. S. *J Am Chem Soc* **1999**, 121, 2552-2560.
- (188) Jacob, S.; Majoros, I.; Kennedy, J. P. *Macromolecules* **1996**, 29, 8631-8641.
- (189) Si, J.; Kennedy, J. P. *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* **1993**, 30, 863-876.
- (190) Held, D.; Ivan, B.; Muller, A. H. E. *Macromolecules* **1998**, 31, 7199-7202.
- (191) Chang, V. S. C.; Kennedy, J. P. *Polym. Bull.* **1981**, 5, 379-384.
- (192) Kim, I.-J.; Faust, R. *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* **2003**, 40, 991-1008.
- (193) Fehervari, A. F.; Faust, R.; Kennedy, J. P. *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* **1990**, 27, 1571-1592.
- (194) Takács, A.; Faust, R. *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* **1996**, 33, 117-131.
- (195) Breland, L. K.; Murphy, J. C.; Storey, R. F. *Polymer* **2006**, 47, 1852-1860.
- (196) Breland, L. K.; Storey, R. F. *Polymer* **2008**, 49, 1154-1163.
- (197) Koroskenyi, B.; Faust, R. *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* **1999**, 36, 471-487.
- (198) Koroskenyi, B.; Faust, R. *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* **1999**, 36, 1879 - 1893.
- (199) Binder, W. H.; Zirbs, R.; Machl, D.; Gahleitner, M. *Macromolecules* **2009**, 42, 7379-7387.
- (200) Puskas, J. E.; Michel, A. *Macromol. Symp.* **2000**, 161, 141-148.
- (201) Puskas, J. E.; Brister, L. B.; Michel, A. J.; Lanzendorfer, M. G.; Jamieson, D.; Pattern, W. G. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2000**, 38, 444-452.

6 Literaturverzeichnis

- (202) Song, J.; Bódis, J.; Puskas, J. E. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2002**, *40*, 1005-1015.
- (203) Puskas, J. E.; Soytaş, S. H.; Lim, G. T. *Macromol. Symp.* **2011**, *308*, 61-67.
- (204) Goethals, E. J.; Du Prez, F. *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 220-246.
- (205) Iván, B.; Kennedy, J. P. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1990**, *28*, 89-104.
- (206) Storey, R. F.; Brister, L. B.; Sherman, J. W. *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* **2001**, *38*, 107 - 122.
- (207) Kennedy, J. P.; Guhaniyogi, S. C.; Percec, V. *Polym. Bull.* **1982**, *8*, 563-570.
- (208) Iván, B.; Chen, X.; Kops, J.; Batsberg, W. *Macromol. Rapid Commun.* **1998**, *19*, 15-19.
- (209) Hadjikyriacou, S.; Fodor, Z.; Faust, R. *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* **1995**, *32*, 1137 - 1153.
- (210) Bae, Y. C.; Fodor, Z.; Faust, R. *Macromolecules* **1997**, *30*, 198-203.
- (211) Schlaad, H.; Erentova, K.; Faust, R.; Charleux, B.; Moreau, M.; Vairon, J.-P.; Mayr, H. *Macromolecules* **1998**, *31*, 8058-8062.
- (212) Schlaad, H.; Kwon, Y.; Faust, R.; Mayr, H. *Macromolecules* **2000**, *33*, 743-747.
- (213) Hadjikyriacou, S.; Faust, R. *Macromolecules* **1999**, *32*, 6393-6399.
- (214) Hadjikyriacou, S.; Faust, R. *Macromolecules* **2000**, *33*, 730-733.
- (215) Hadjikyriacou, S.; Faust, R.; Suzuki, T. *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* **2000**, *37*, 1333-1352.
- (216) Storey, R. F.; Stokes, C. D.; Harrison, J. J. *Macromolecules* **2005**, *38*, 4618-4624.
- (217) Martinez-Castro, N.; Morgan, D. L.; Storey, R. F. *Macromolecules* **2009**, *42*, 4963-4971.
- (218) Morgan, D. L.; Storey, R. F. *Macromolecules* **2010**, *43*, 1329-1340.
- (219) Martinez-Castro, N.; Magenau, A. J. D.; Storey, R. F. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2010**, *48*, 2533-2545.
- (220) Simison, K. L.; Stokes, C. D.; Harrison, J. J.; Storey, R. F. *Macromolecules* **2006**, *39*, 2481-2487.
- (221) Harrison, J. J.; Mijares, C. M.; Cheng, M. T.; Hudson, J. *Macromolecules* **2002**, *35*, 2494-2500.
- (222) Morgan, D. L.; Martinez-Castro, N.; Storey, R. F. *Macromolecules* **2010**, *43*, 8724-8740.
- (223) Magenau, A. J. D.; Hartlage, T. R.; Storey, R. F. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2010**, *48*, 5505-5513.
- (224) Ummadisetty, S.; Morgan, D. L.; Stokes, C. D.; Storey, R. F. *Macromolecules* **2011**, *44*, 7901-7910.
- (225) De, P.; Faust, R. *Macromolecules* **2006**, *39*, 6861-6870.
- (226) Ojha, U.; Rajkhowa, R.; Agnihotra, S. R.; Faust, R. *Macromolecules* **2008**, *41*, 3832-3841.
- (227) Tripathy, R.; Ojha, U.; Faust, R. *Macromolecules* **2009**, *42*, 3958-3964.
- (228) Higashimura, T.; Mitsunashi, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* **1979**, *12*, 178-182.
- (229) Sawamoto, M.; Ohtoyo, T.; Higashimura, T.; Gührs, K.-H.; Heublein, G. *Polymer J.* **1985**, *17*, 929-933.
- (230) Kojima, K.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. *Macromolecules* **1991**, *24*, 2658-2662.
- (231) Ohmura, T.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. *Macromolecules* **1994**, *27*, 3714-3720.
- (232) Martinez-Castro, N.; Lanzendorfer, M. G.; Muller, A. H. E.; Cho, J. C.; Acar, M. H.; Faust, R. *Macromolecules* **2003**, *36*, 6985-6994.
- (233) Kaszas, G.; Puskas, J. E.; Kennedy, J. P.; Hager, W. G. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1991**, *29*, 427-435.
- (234) Gyor, M.; Fodor, Z.; Wang, H.-C.; Faust, R. *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* **1994**, *31*, 2055 - 2065.
- (235) Országh, I.; Nagy, A.; Kennedy, J. P. *J. Phys. Org. Chem.* **1995**, *8*, 258-272.
- (236) Nagy, A.; Országh, I.; Kennedy, J. P. *J. Phys. Org. Chem.* **1995**, *8*, 273-281.

6 Literaturverzeichnis

- (237) Paulo, C.; Puskas, J. E. *Macromolecules* **2001**, *34*, 734-739.
- (238) Puskas, J. E.; Chen, Y.; Antony, P.; Kwon, Y.; Kovar, M.; Harbottle, R. R.; De Jong, K.; Norton, P. R.; Cadieux, P.; Burton, J.; Reid, G.; Beiko, D.; Watterson, J. D.; Denstedt, J. *Polym. Adv. Technol.* **2003**, *14*, 763-770.
- (239) Puskas, J. E.; Grasmüller, M. *Makromol. Chem., macromol. symp.* **1998**, *132*, 117-126.
- (240) Li, A.-L.; Zhang, W.; Liang, H.; Lu, J. *Polymer* **2004**, *45*, 6533-6537.
- (241) Puskas, J. E.; Chan, S. W. P.; Mcauley, K. B.; Kaszas, G.; Shaikh, S. J. *Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2007**, *45*, 1778-1787.
- (242) Kennedy, J. P.; Kurian, J. J. *Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1990**, *28*, 3725-3738.
- (243) Hadjikyriacou, S.; Faust, R. *Macromolecules* **1995**, *28*, 7893-7900.
- (244) Bae, Y. C.; Faust, R. *Macromolecules* **1998**, *31*, 9379-9383.
- (245) Peetz, R. M.; Moustafa, A. F.; Kennedy, J. P. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2003**, *41*, 740-751.
- (246) Chen, X.; Iván, B.; Kops, J.; Batsberg, W. *Macromol. Rapid Commun.* **1998**, *19*, 585-589.
- (247) Kitayama, T.; Nishiura, T.; Hatada, K. *Polym. Bull.* **1991**, *26*, 513-520.
- (248) Storey, R. F.; Chisholm, B. J.; Lee, Y. *Polymer* **1993**, *34*, 4330-4335.
- (249) Storey, R. F.; Chisholm, B. J.; Choate, K. R. *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* **1994**, *31*, 969 - 987.
- (250) Taylor, S. J.; Storey, R. F.; Kopchick, J. G.; Mauritz, K. A. *Polymer* **2004**, *45*, 4719-4730.
- (251) Everland, H.; Kops, J.; Nielsen, A.; Iván, B. *Polym. Bull.* **1993**, *31*, 159-166.
- (252) Puskas, J. E.; Kaszas, G.; Kennedy, J. P.; Hager, W. G. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1992**, *30*, 41-48.
- (253) Kennedy, J. P.; Midha, S.; Tsunogae, Y. *Macromolecules* **1993**, *26*, 429-435.
- (254) Zhou, Y.; Faust, R.; Richard, R.; Schwarz, M. *Macromolecules* **2005**, *38*, 8183-8191.
- (255) Storey, R. F.; Shoemake, K. A. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1999**, *37*, 1629-1641.
- (256) Fodor, Z.; Faust, R. *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* **1995**, *32*, 575 - 591.
- (257) Li, D.; Faust, R. *Macromolecules* **1995**, *28*, 4893-4898.
- (258) Nagy, M.; Szöllösi, L.; Kéki, S.; Faust, R.; Zsuga, M. *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* **2009**, *46*, 331-338.
- (259) Hadjikyriacou, S.; Faust, R. *Macromolecules* **1996**, *29*, 5261-5267.
- (260) Sipos, L.; Som, A.; Faust, R.; Richard, R.; Schwarz, M.; Ranade, S.; Boden, M.; Chan, K. *Biomacromolecules* **2005**, *6*, 2570-2582.
- (261) BouchéKif, H.; Som, A.; Sipos, L.; Faust, R. *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* **2007**, *44*, 359-366.
- (262) Wu, Y.-b.; Ren, P.; Guo, W.; Li, S.-x.; Yang, X.-p.; Shang, Y.-w. *Polym J* **2010**, *42*, 268-272.
- (263) Cao, X.; Sipos, L.; Faust, R. *Polym. Bull.* **2000**, *45*, 121-128.
- (264) Storey, R. F.; Baugh, D. W.; Choate, K. R. *Polymer* **1999**, *40*, 3083-3090.
- (265) Kaszás, G.; Puskás, J. E.; Kennedy, J. P. *J. Appl. Polym. Sci.* **1990**, *39*, 119-144.
- (266) Faust, R. *Br. Polym. J.* **1987**, *19*, 379-386.
- (267) Marsalkó, T. M.; Majoros, I.; Kennedy, J. P. *Polym. Bull.* **1993**, *31*, 665-672.
- (268) Storey, R. F.; Shoemake, K. A.; Chisholm, B. J. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1996**, *34*, 2003-2017.
- (269) Wang, L.; McKenna, S. T.; Faust, R. *Macromolecules* **1995**, *28*, 4681-4685.
- (270) Kali, G.; Szesztay, M.; Bodor, A.; Iván, B. *Macromol. Chem. Phys.* **2007**, *208*, 1388-1393.
- (271) Puskas, J. E.; Kwon, Y.; Antony, P.; Bhowmick, A. K. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 1811-1826.
- (272) Puskas, J. E.; Wilds, C. J. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1998**, *36*, 85-92.
- (273) Hull, D. L.; Kennedy, J. P. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2001**, *39*, 1515-1524.

6 Literaturverzeichnis

- (274) Shim, J. S.; Asthana, S.; Omura, N.; Kennedy, J. P. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1998**, *36*, 2997-3012.
- (275) Shim, J. S.; Kennedy, J. P. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1999**, *37*, 815-824.
- (276) Shim, J. S.; Kennedy, J. P. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 279-290.
- (277) Kali, G.; Georgiou, T. K.; Iván, B.; Patrickios, C. S. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 4289-4301.
- (278) Domjan, A.; Erdodi, G.; Wilhelm, M.; Neidhofer, M.; Landfester, K.; Ivan, B.; Spiess, H. W. *Macromolecules* **2003**, *36*, 9107-9114.
- (279) Bae, Y. C.; Faust, R. *Macromolecules* **1998**, *31*, 2480-2487.
- (280) Yun, J.; Faust, R. *Macromolecules* **2002**, *35*, 7860-7862.
- (281) Kurian, P.; Zschoche, S.; Kennedy, J. P. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 3200-3209.
- (282) Binder, W. H.; Sachsenhofer, R. *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, *29*, 1097-1103.
- (283) Higashihara, T.; Feng, D.; Faust, R. *Macromolecules* **2006**, *39*, 5275-5279.
- (284) Zhu, Y.; Storey, R. F. *Macromolecules* **2010**, *43*, 7048-7055.
- (285) Feldthusen, J.; Iván, B.; Müller, A. H. E.; Kops, J. *Macromol. Symp.* **1996**, *107*, 189-198.
- (286) Feldthusen, J.; Ivan, B.; Muller, A. H. E. *Macromolecules* **1998**, *31*, 578-585.
- (287) Feng, D.; Chandekar, A.; Whitten, J. E.; Faust, R. *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* **2007**, *44*, 1141-1150.
- (288) Feng, D.; Higashihara, T.; Faust, R. *Polymer* **2008**, *49*, 386-393.
- (289) Kwon, Y.; Faust, R.; Chen, C. X.; Thomas, E. L. *Macromolecules* **2002**, *35*, 3348-3357.
- (290) Kim, M. S.; Faust, R. *Polym. Bull.* **2002**, *48*, 127-134.
- (291) Erdodi, G.; Ivan, B. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 959-962.
- (292) Groenewolt, M.; Brezesinski, T.; Schlaad, H.; Antonietti, M.; W Groh, P. W.; Iván, B. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1158-1162.
- (293) Fang, Z.; Kennedy, J. P. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2002**, *40*, 3662-3678.
- (294) Storey, R. F.; Scheuer, A. D.; Achord, B. C. *Polymer* **2005**, *46*, 2141-2152.
- (295) Ummadisetty, S.; Kennedy, J. P. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 4236-4242.
- (296) Jewrajka, S. K.; Yilgor, E.; Yilgor, I.; Kennedy, J. P. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 38-48.
- (297) Ojha, U.; Kulkarni, P.; Singh, J.; Faust, R. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 3490-3505.
- (298) Ojha, U.; Kulkarni, P.; Cozzens, D.; Faust, R. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2010**, *48*, 3767-3774.
- (299) Hanefeld, P.; Hildebrandt, N.; Mühlbach, K.; Mach, H.; Walter, H.-M.; Teyssie, D.; Fichet, O.; Vancaeyzeele, C.; Davion, B. **2008**.
- (300) Tournilhac, F.; Cordier, P.; Montarnal, D.; Soulié-Ziakovic, C.; Leibler, L. *Macromol. Symp.* **2010**, *291-292*, 84-88.
- (301) Binder, W.; Zirbs, R. In *Hydrogen Bonded Polymers*, 2007; pp 1-78.
- (302) Stadler, R. *Kautschuk Gummi Kunststoffe* **1993**, *46*, 619-628.
- (303) Jiang, M.; Li, M.; Xiang, M.; Zhou, H. In *Adv. Polym. Sci. "Polymer Synthesis/Polymer-Polymer Complexation"*, 1999; pp 121-196.
- (304) Lehn, J.-M. *PNAS* **2002**, *99*, 4763-4768.
- (305) Brunsveld, L.; Folmer, B. J. B.; Meijer, E. W.; Sijbesma, R. P. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 4071-4098.
- (306) Binder, W. H. *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly* **2005**, *136*, 1-19.
- (307) Bosnian, A. W.; Brunsveld, L.; Folmer, B. J. B.; Sijbesma, R. P.; Meijer, E. W. *Macromol. Symp.* **2003**, *201*, 143-154.
- (308) ten Brinke, G.; Ruokolainen, J.; Ikkala, O.; Binder, W., Ed.; Springer Berlin / Heidelberg, 2007; Vol. 207; pp 113-177.

- (309) Binder, W. H.; Enders, C.; Herbst, F.; Hackethal, K. In *Complex Macromolecular Architectures*; John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd, 2011; pp 53-95.
- (310) Seiffert, S.; Sprakel, J. *Chem. Soc. Rev.* **2012**.
- (311) Kunz, M. J.; Hayn, G.; Saf, R.; Binder, W. H. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 661-674.
- (312) Bouteiller, L.; Colombani, O.; Lortie, F.; Terech, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8893-8898.
- (313) Binder, W. H.; Petraru, L.; Roth, T.; Groh, P. W.; Pálfi, V.; Keki, S.; Ivan, B. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 1317-1326.
- (314) Embrechts, A.; Schnherr, H.; Vancso, G. J. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112* 7359-7362.
- (315) Kersey, F. R.; Loveless, D. M.; Craig, S. L. *J. R. Soc. Interface* **2007**, *4*, 373-380.
- (316) Knoben, W.; Besseling, N. A. M.; Cohen Stuart, M. A. *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 024907/1-024907/9.
- (317) Shikata, T.; Nishida, T.; Isare, B.; Linares, M.; Lazzaroni, R.; Bouteiller, L. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112* 8459-8465.
- (318) Wisse, E.; Spiering, A. J. H.; Pfeifer, F.; Portale, G.; Siesler, H. W.; Meijer, E. W. *Macromolecules* **2009**, *42* 524-530.
- (319) Cordier, P.; Tournilhac, F.; Soulié-Ziakovic, C.; Leibler, L. *Nature* **2008**, *451*, 977-980.
- (320) Montarnal, D.; Cordier, P.; Soulié-Ziakovic, C.; Tournilhac, F.; Leibler, L. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 7925-7936.
- (321) Montarnal, D.; Tournilhac, F. o.; Hidalgo, M.; Couturier, J.-L.; Leibler, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7966-7967.
- (322) Sen, M. Y.; Puskas, J. E.; Dabney, D. E.; Wesdemiotis, C.; Absalon, C. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2010**, *48*, 3501-3506.
- (323) Mather, B. D.; Baker, M. B.; Beyer, F. L.; Berg, M. A. G.; Green, M. D.; Long, T. E. *Macromolecules* **2007**, *40*, 6834-6845.
- (324) Binder, W. H.; Kunz, M. J.; Kluger, C.; Hayn, G.; Saf, R. *Macromolecules* **2004**, *37*, 1749-1759.
- (325) Binder, W. H.; Kunz, M. J.; Ingolic, E. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 162-172.
- (326) Herbst, F.; Schröter, K.; Gunkel, I.; Gröger, S.; Thurn-Albrecht, T.; Balbach, J.; Binder, W. H. *Macromolecules* **2010**, *43*, 10006-10016.
- (327) Woodward, P.; Merino, D. H.; Hamley, I. W.; Slark, A. T.; Hayes, W. *Austr. J. Chem.* **2009**, *62*, 790-793.
- (328) Lange, R. F. M.; Gulp, M. V.; Meijer, E. W. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1999**, *37*, 3657-3670.
- (329) Feldman, K. E.; Kade, M. J.; de Greef, T. F. A.; Meijer, E. W.; Kramer, E. J.; Hawker, C. J. *Macromolecules* **2008**, *41*, 4694-4700.
- (330) de Lucca Freitas, L.; Stadler, R. *Colloid Polym Sci* **1988**, *266*, 1095-1101.
- (331) Peng, C. C.; Abetz, V. *Macromolecules* **2005**, *38*, 5575-5580.
- (332) Nair, K. P.; Breedveld, V.; Weck, M. *Macromolecules* **2008**, *41*, 3429-3438.
- (333) Nair, K. P.; Breedveld, V.; Weck, M. *Soft Matter* **2011**, *7*, 553-559.
- (334) Xiang, M.; Jiang, M.; Zhang, Y.; Wu, C.; Feng, L. *Macromolecules* **1997**, *30*, 2313-2319.
- (335) Zhang, Y.; Xiang, M.; Jiang, M.; Wu, C. *Macromolecules* **1997**, *30*, 6084-6089.
- (336) Dobrosielska, K.; Wakao, S.; Suzuki, J.; Noda, K.; Takano, A.; Matsushita, Y. *Macromolecules* **2009**, *42*, 7098-7102.
- (337) Dobrosielska, K.; Takano, A.; Matsushita, Y. *Macromolecules* **2010**, *43*, 1101-1107.
- (338) Shibata, M.; Kimura, Y.; Yaginuma, D. *Polymer* **2004**, *45*, 7571-7577.
- (339) Tang, C.; Lennon, E. M.; Fredrickson, G. H.; Kramer, E. J.; Hawker, C. J. *Science* **2008**, *322*, 429-432.
- (340) Yount, W. C.; Loveless, D. M.; Craig, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14488-14496.
- (341) Loveless, D. M.; Jeon, S. L.; Craig, S. L. *Macromolecules* **2005**, *38*, 10171-10177.

6 Literaturverzeichnis

- (342) Xu, D.; Hawk, J. L.; Loveless, D. M.; Jeon, S. L.; Craig, S. L. *Macromolecules* **2010**, *43*, 3556-3565.
- (343) Xu, D.; Craig, S. L. *Macromolecules* **2011**, *44*, 5465-5472.
- (344) Müller, M.; Seidel, U.; Stadler, R. *Polymer* **1995**, *36*, 3143-3150.
- (345) Feldman, K. E.; Kade, M. J.; Meijer, E. W.; Hawker, C. J.; Kramer, E. J. *Macromolecules* **2009**, *42*, 9072-9081.
- (346) Liu, C.; He, J.; Ruymbeke, E. v.; Keunings, R.; Bailly, C. *Polymer* **2006**, *47*, 4461-4479.
- (347) Leibler, L.; Rubinstein, M.; Colby, R. H. *Macromolecules* **1991**, *24*, 4701-4707.
- (348) Santangelo, P. G.; Roland, C. M.; Puskas, J. E. *Macromolecules* **1999**, *32*, 1972-1977.
- (349) Ferry, J. D.; Grandine, J. L. D.; Fitzgerald, E. R. *J. Appl. Phys.* **1953**, *24*, 911-916.
- (350) Fetters, L. J.; Graessley, W. W.; Kiss, A. D. *Macromolecules* **1991**, *24*, 3136-3141.
- (351) Aharoni, S. M. *Macromolecules* **1986**, *19*, 426-434.
- (352) Fox, T. G.; Flory, P. J. *J. Phys. Chem.* **1951**, *55*, 221-234.
- (353) Xu, D.; Liu, C.-Y.; Craig, S. L. *Macromolecules* **2011**, *44*, 2343-2353.
- (354) Serpe, M. J.; Craig, S. L. *Langmuir* **2007**, *23*, 1626-1634.
- (355) Yount, W. C.; Loveless, D. M.; Craig, S. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2746-2748.
- (356) Tilliet, M.; Lundgren, S.; Moberg, C.; Levacher, V. *Advanced Synthesis & Catalysis* **2007**, *349*, 2079-2084.
- (357) Verkade, J. G.; Lin, V. S.-Y.; Sarkar, A. *U.S. Pat. Appl. Pub.* **2005**, 20050176978.
- (358) Alvarez, S. G.; Alvarez, M. T. *synthesis* **1997**, 413 - 414.
- (359) Yoo, E. J.; Ahlquist, M.; Bae, I.; Sharpless, K. B.; Fokin, V. V.; Chang, S. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 5520-5528.
- (360) Lindsell, W. E.; Murray, C.; Preston, P. N.; Woodman, T. A. *J. Tetrahedron* **2000**, *56*, 1233-1245.
- (361) Malkoch, M.; Thibault, R. J.; Drockenmüller, E.; Messerschmidt, M.; Voit, B.; Russell, T. P.; Hawker, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14942-14949.
- (362) Storey, R. F.; Donnalley, A. B.; Maggio, T. L. *Macromolecules* **1998**, *31*, 1523-1526.
- (363) Puskas, J. E.; Lanzendörfer, M. G.; Pattern, W. E. *Polym. Bull.* **1998**, *40*, 55-61.
- (364) Puskas, J. E.; Shaikh, S. *Macromol. Symp.* **2004**, *215*, 231-254.
- (365) Puskas, J. E.; Chan, P.; McAuley, K. B.; Kaszas, G.; Shaikh, S. *Macromol. Symp.* **2006**, *240*, 18-22.
- (366) Matyjaszewski, K.; Lin, C.-H. *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1991**, *47*, 221-237.
- (367) Pock, R.; Mayr, H. *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 2497-2509.
- (368) Rubinstein, M.; Semenov, A. N. *Macromolecules* **1998**, *31*, 1386-1397.
- (369) Rubinstein, M.; Semenov, A. N. *Macromolecules* **2001**, *34*, 1058-1068.
- (370) Puskas, J. E.; Chen, Y.; Kulbaba, K.; Kaszas, G.; Soleymannezhad, A. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2006**, *44*, 1770-1776.
- (371) Seiffert, S.; Oppermann, W. *J. Microsc.* **2005**, *220*, 20-30.
- (372) Hauser, G. I.; Seiffert, S.; Oppermann, W. *J. Microsc.* **2008**, *230*, 353-362.
- (373) Chmurzyński, L. *J. Heterocyclic Chem.* **2000**, *37*, 71-74.
- (374) Nowick, J. S.; Chen, J. S.; Noronha, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7636-7644.
- (375) Summers, W. A.; Lee, J. Y.; Burr, J. G. *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 1559-1561.
- (376) Yoshida, H.; Itsuno, S.; Ito, K. *Can. J. Chem.* **1995**, *73*, 1757 - 1764.
- (377) Kaiser, E. M.; Bartling, G. J.; Thomas, W. R.; Nichols, S. B.; Nash, D. R. *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 71-75.
- (378) Hackethal, K.; Döhler, D.; Tanner, S.; Binder, W. H. *Macromolecules* **2010**, *43*, 1761-1770.
- (379) Kim, M. S.; Faust, R. *Macromolecules* **2002**, *35*, 5320-5322.
- (380) Taylor, S. J.; Storey, R. F. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 5942-5953.
- (381) Mishra, M. K.; Wang, B.; Kennedy, J. P. *Polym. Bull.* **1987**, *17*, 307-314.
- (382) Zsuga, M.; Balogh, L.; Kelen, T.; Borbély, J. *Polym. Bull.* **1990**, *23*, 335-340.
- (383) Faust, R.; Kennedy, J. P. *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* **1990**, *27*, 649 - 667.

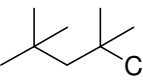
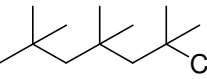
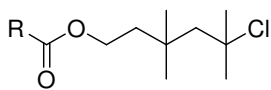
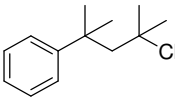
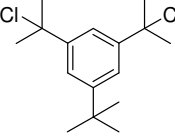
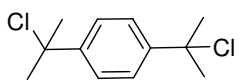
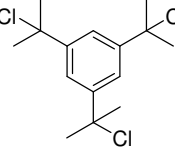
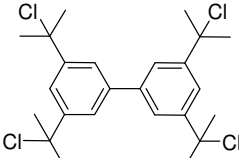
6 Literaturverzeichnis

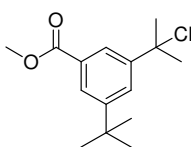
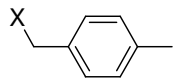
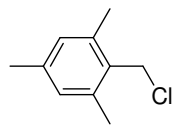
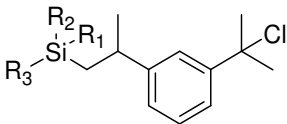
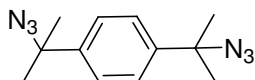
- (384) Zsuga, M.; Faust, R.; Kennedy, J. *Polym. Bull.* **1989**, *21*, 273-280.
- (385) Huang, K. J.; Zsuga, M.; Kennedy, J. P. *polym. Bull.* **1988**, *19*, 43-50.
- (386) Mishra, M. K.; Charles Chen, C.; Kennedy, J. P. *Polym. Bull.* **1989**, *22*, 455-462.
- (387) Chen, C. C.; Si, J.; Kennedy, J. P. *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* **1992**, *29*, 669-679.
- (388) Chen, C. C.; Kaszas, G.; Puskas, J. E.; Kennedy, J. P. *Polym. Bull.* **1989**, *22*, 463-470.
- (389) Pratap, G.; Mustafa, S. A.; Heller, J. P. *J. Appl. Polym. Sci.* **1992**, *46*, 559-561.
- (390) Pratap, G.; Mustafa, S. A.; Heller, J. P. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1993**, *31*, 2387-2391.

7 Anhang

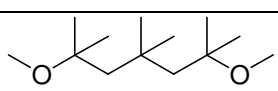
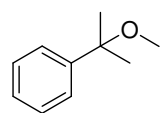
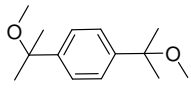
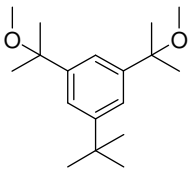
7.1 Detaillierte Initiatorstrukturen

7.1.1 Halogenide

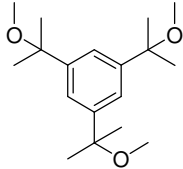
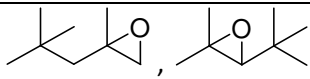
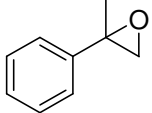
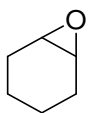
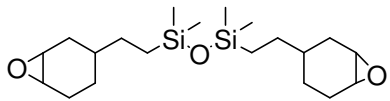
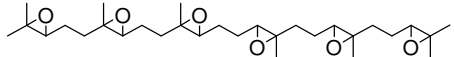
Initiator (Struktur)	Lewis Säure	Additiv	Lit.
 TMPCl	TiCl ₄ , BCl ₃	DtBP, n-Bu ₄ NCl, n-Bu ₃ N, n-Bu ₂ NH, DMA, DMF, Harnstoff, CH ₃ NO ₂ , CH ₃ CN, Aceton, CH ₃ COCl, THF, Bu ₃ P, Et ₃ P, (CH ₃) ₂ S, DMSO, 18-Krone-6 KCl,	32,34,39,45, 62,174
 TIBCl	TiCl ₄	2,4-Dimethylpyridin (2,4-DMP)	45
 R = CH ₃ , C(CH ₃)=CH ₂	TiCl ₄	DtBP, 2,6-DMP	194-195
 Cum-IB ₁ -Cl	TiCl ₄	DtBP	379
 tert-Bu-DCC	TiCl ₄ , BCl ₃	Pyridin, 2,4-DMP, DtBP, DMSO	35,45,174,18 2
 tert-Bu-DCC	BCl ₃ , TiCl ₄	DMSO, DMA, EA	23,34
 TCC	TiCl ₄	Pyridin	182
 tert-Bu-DCC	TiCl ₄	2,6-Dimethylpyridin (2,6-DMP)	380

<p>BPTCC</p> 	$\text{TiCl}_4, \text{BCl}_3$	DMA	189
 <p>4-Methylbenzylhalogenid (X = Br, Cl)</p>	TiCl_4	DMA, DtBP	190
 <p>2,4,6-Trimethyl- benzylchlorid</p>	TiCl_4	DtBP	192
 <p>mono: $\text{R}_1 = \text{Cl}; \text{R}_2, \text{R}_3 = \text{H}$ di : $\text{R}_1, \text{R}_2 = \text{Cl}; \text{R}_3 = \text{H}$ tri : $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3 = \text{Cl}$</p>	Et_2AlCl	-	176
 <p>DAMEB</p>			

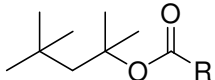
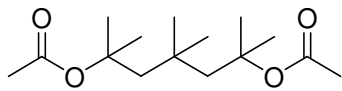
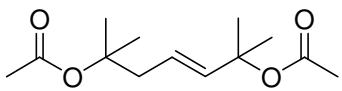
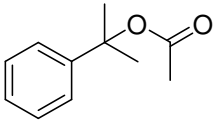
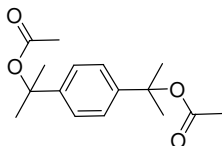
7.1.2 Ether

Initiator (Struktur)	Lewis Säure	Additiv	Lit.
	TiCl_4	EA	205
	TiCl_4	EA, DMA	23,205
	TiCl_4	EA, DMA	23,205
 <p>tert-Bu-DC-Ether</p>	TiCl_4	DtBP	35

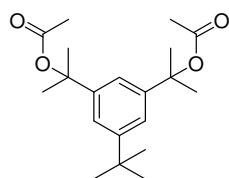
7 Anhang

	BCl_3	-, DMSO	23,205,381-382
 TMPO, TMPO-2	TiCl_4	DtBP	200-201
	TiCl_4	DtBP	200-202
	TiCl_4	DtBP	203
	TiCl_4	DtBP	203
	TiCl_4	DtBP	201

7.1.3 Ester

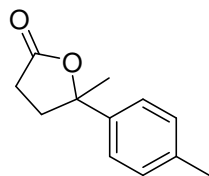
Initiator (Struktur)	Lewis Säure	Additiv	Lit.
 R = $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, CH_3 , CHCl_2 , CCl_3	BCl_3	-, EA, EO, THF, Diethylether, DtBP	20-21,34,383
	TiCl_4	EA	205
	BCl_3	-, DMSO	38,384
	BCl_3	-	20-21
	BCl_3	DMA, 1-Methyl-2-pyrrolidin	30

7 Anhang

TiCl₄

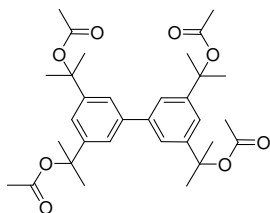
DtBP

35

BCl₃

-

193

BCl₃

-

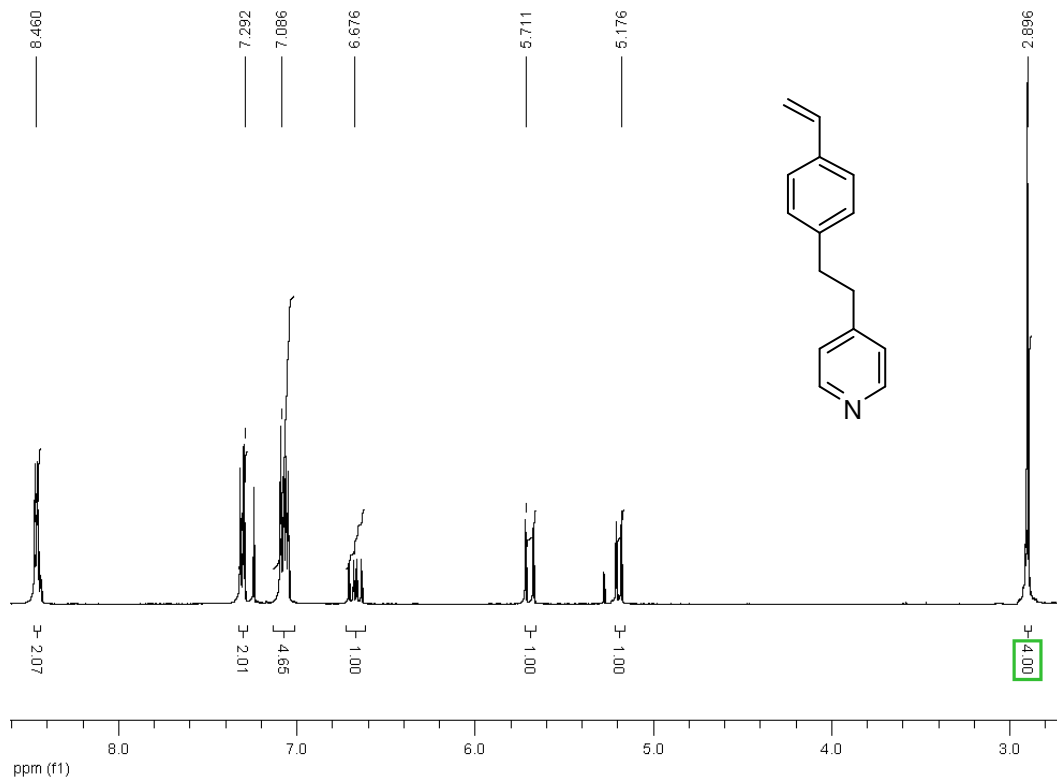
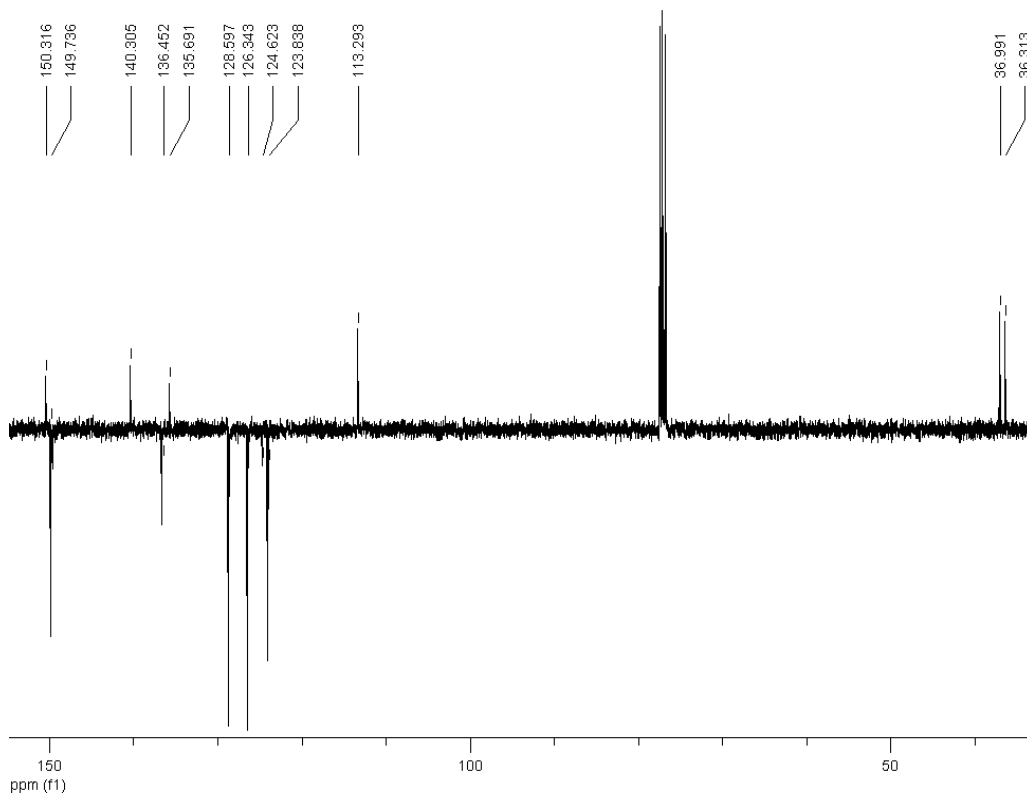
385

7.1.4 Alkohole

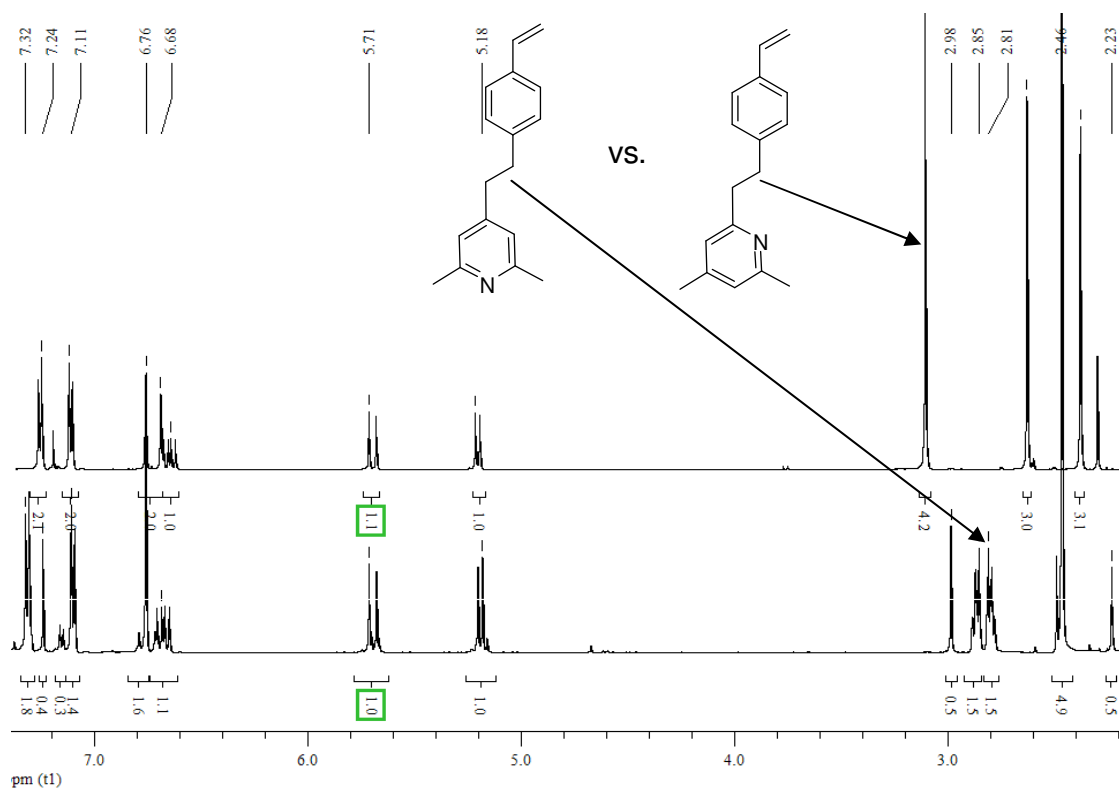
Initiator (Struktur)	Lewis Säure	Additiv	Lit.
	BCl ₃	-	386
	BCl ₃ , TiCl ₄	-, DMSO, DMA	23,386-387
	BCl ₃	-, DMA	386,388
	BCl ₃ , TiCl ₄	-, DMSO, DMA, Et ₃ N	23,387-389
	BCl ₃	DMA, Et ₃ N, 1-Methyl-2-pyrrolidin	390
	BCl ₃	DMA	388

7.2 NMR-Spektren

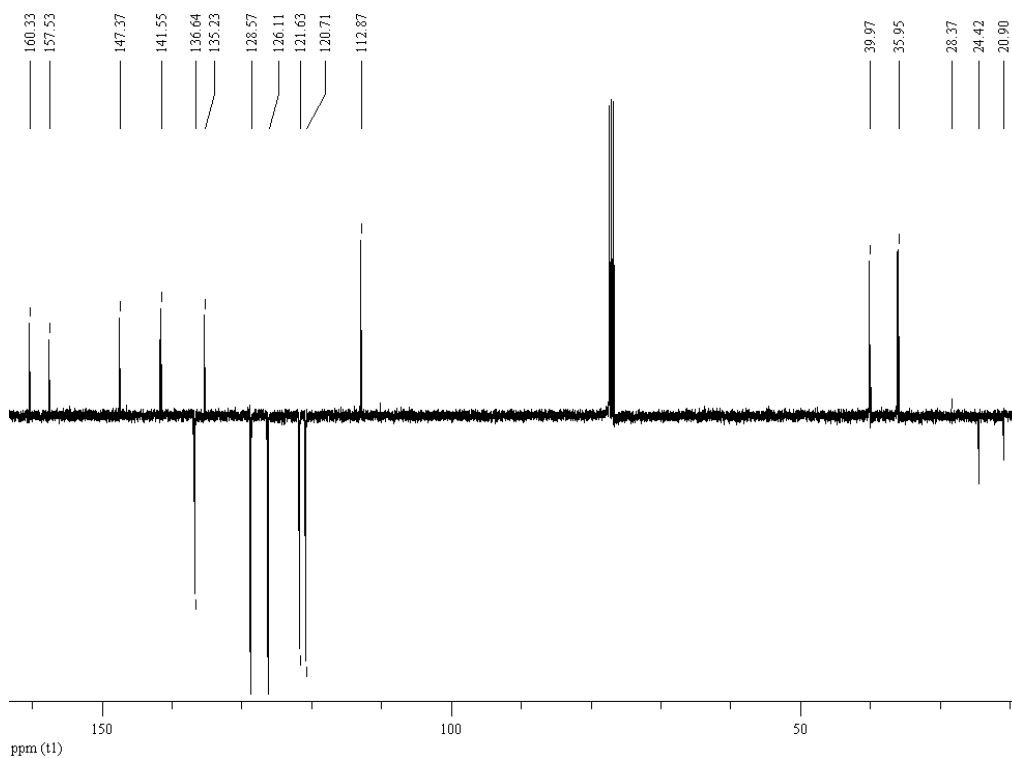
7.2.1 (4-Pyridylethyl)-4-vinylbenzol 1a

Anhang Abb. 1 ^1H -NMR-Spektrum von 1a.Anhang Abb. 2 ^{13}C -NMR-Spektrum (APT) von 1a.

7.2.2 (4-(2,6-Dimethylpyridylethyl))-4-vinylbenzol **1b** und 1-(2-(4,6-Dimethylpyridylethyl))-4-vinylbenzol **1c**

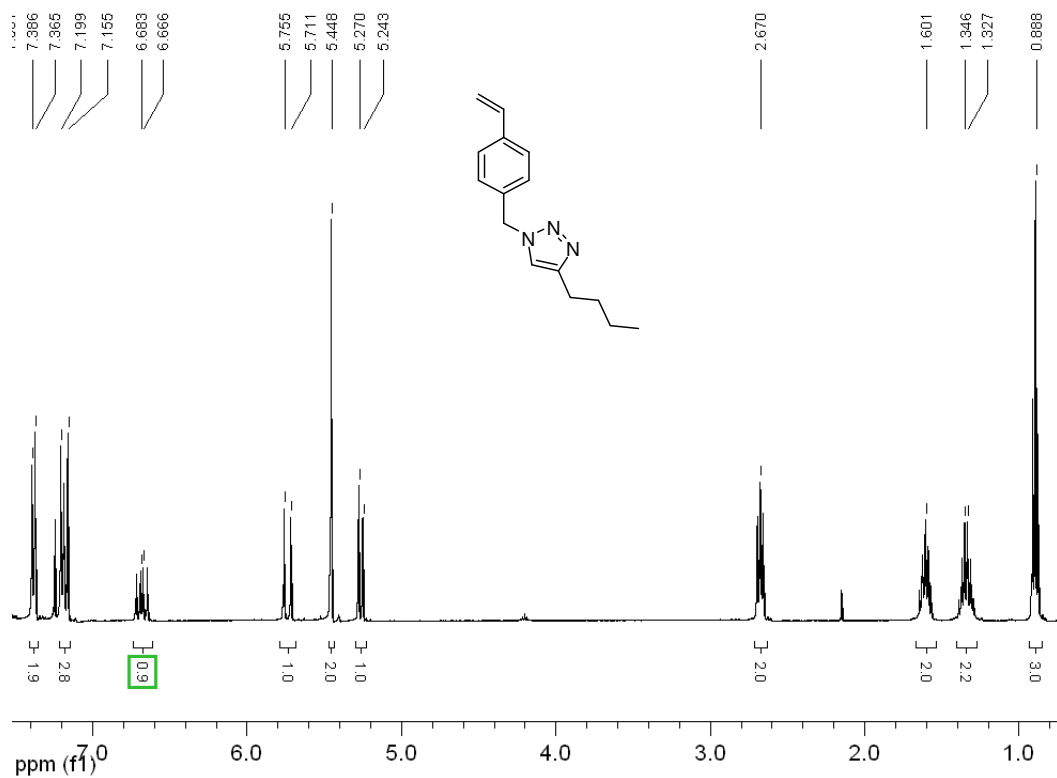
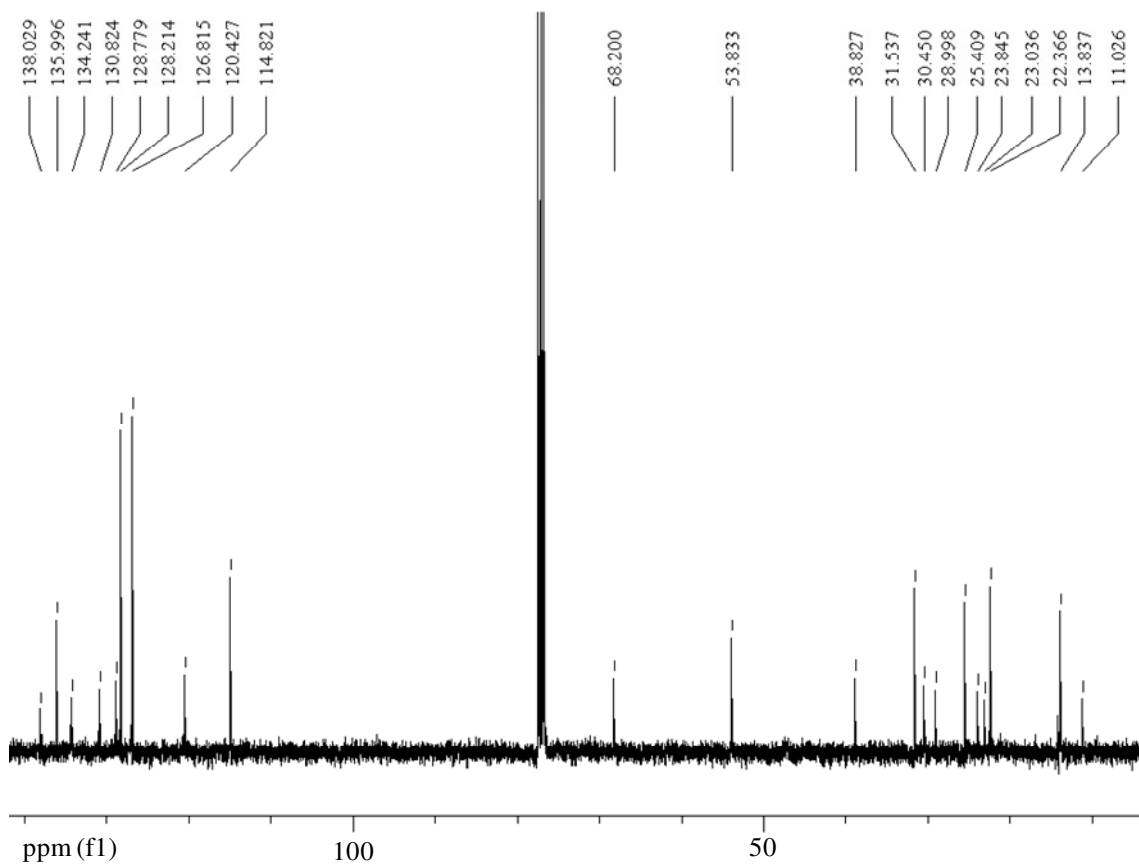


Anhang Abb. 3 $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **1b** und **1c** mit Zuordnung der Ethyl-Brücke nach den Ergebnissen der H-C long-range COSY NMR-Messung.

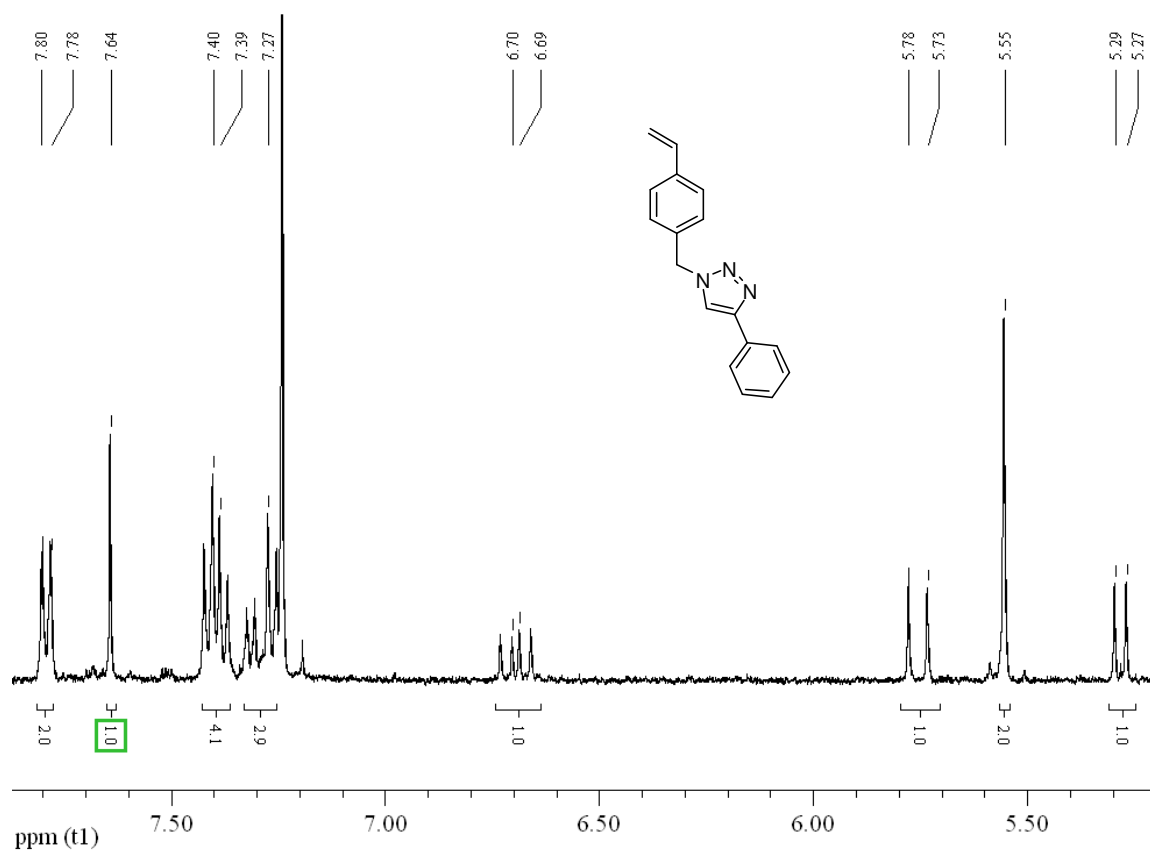
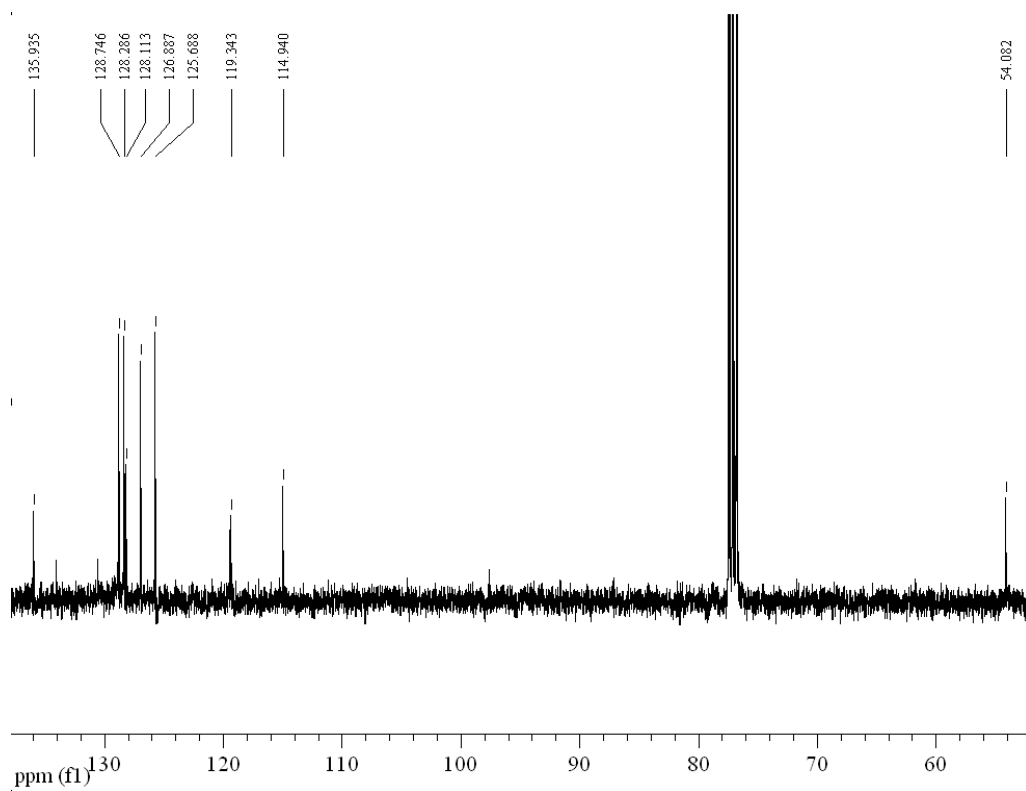


Anhang Abb. 4 $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (APT) von **1c**.

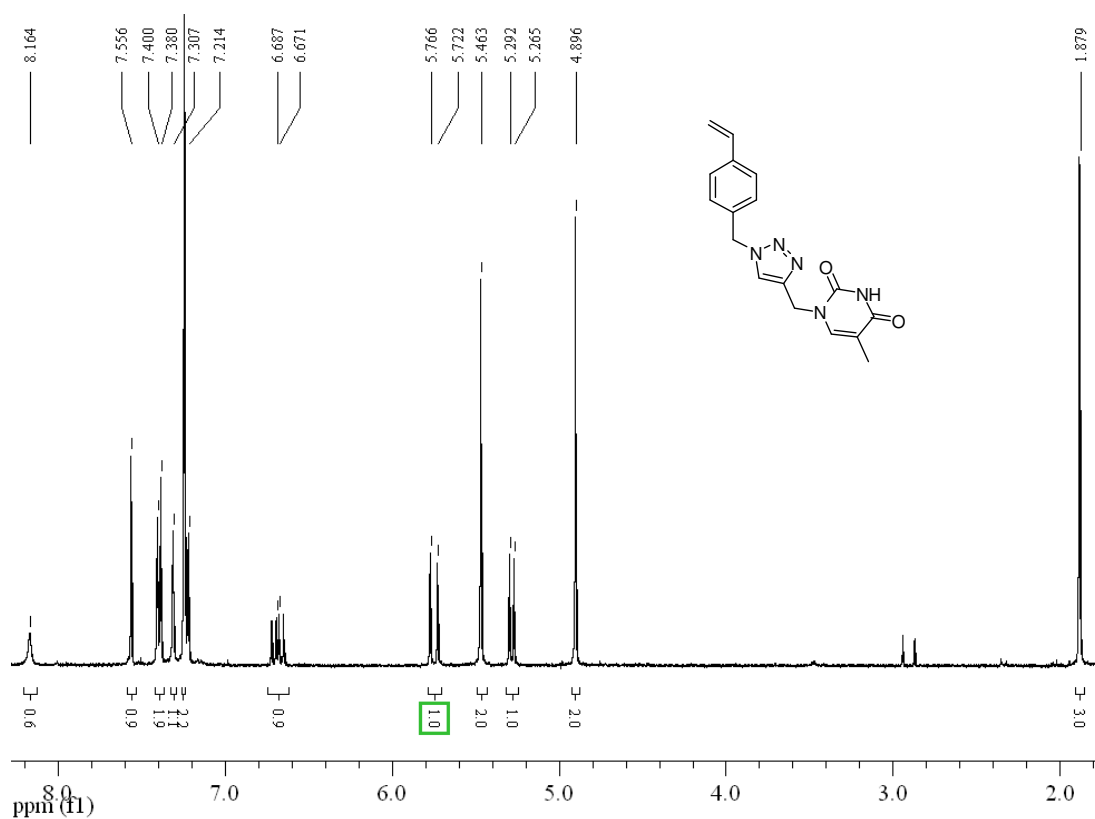
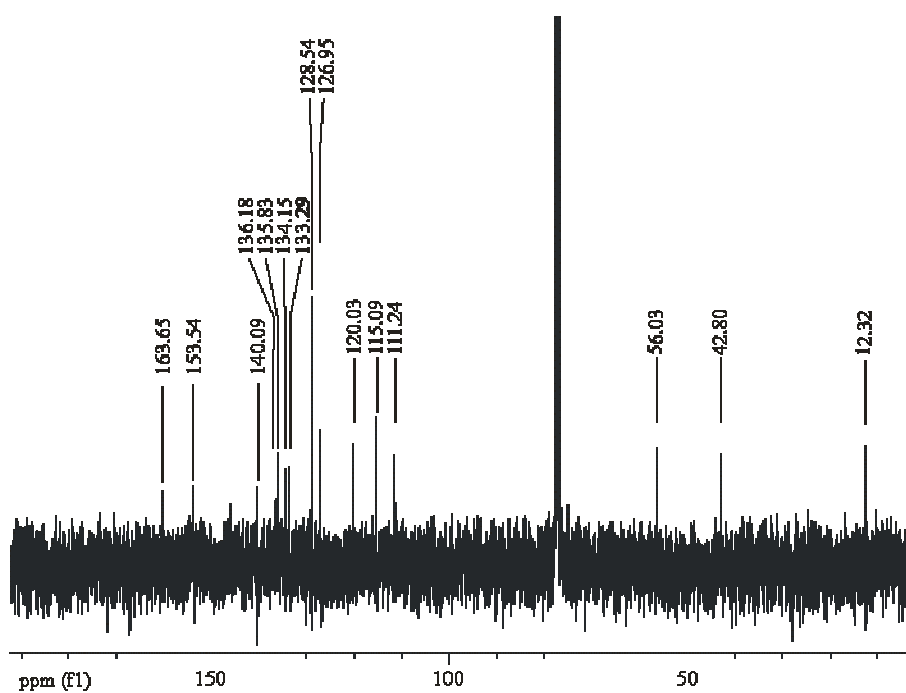
7.2.3 4-Butyl-1-(4-vinylbenzyl)-1H-1,2,3-triazol 2a

Anhang Abb. 5 ^1H -NMR-Spektrum von 2a.Anhang Abb. 6 ^{13}C -NMR-Spektrum von 2a.

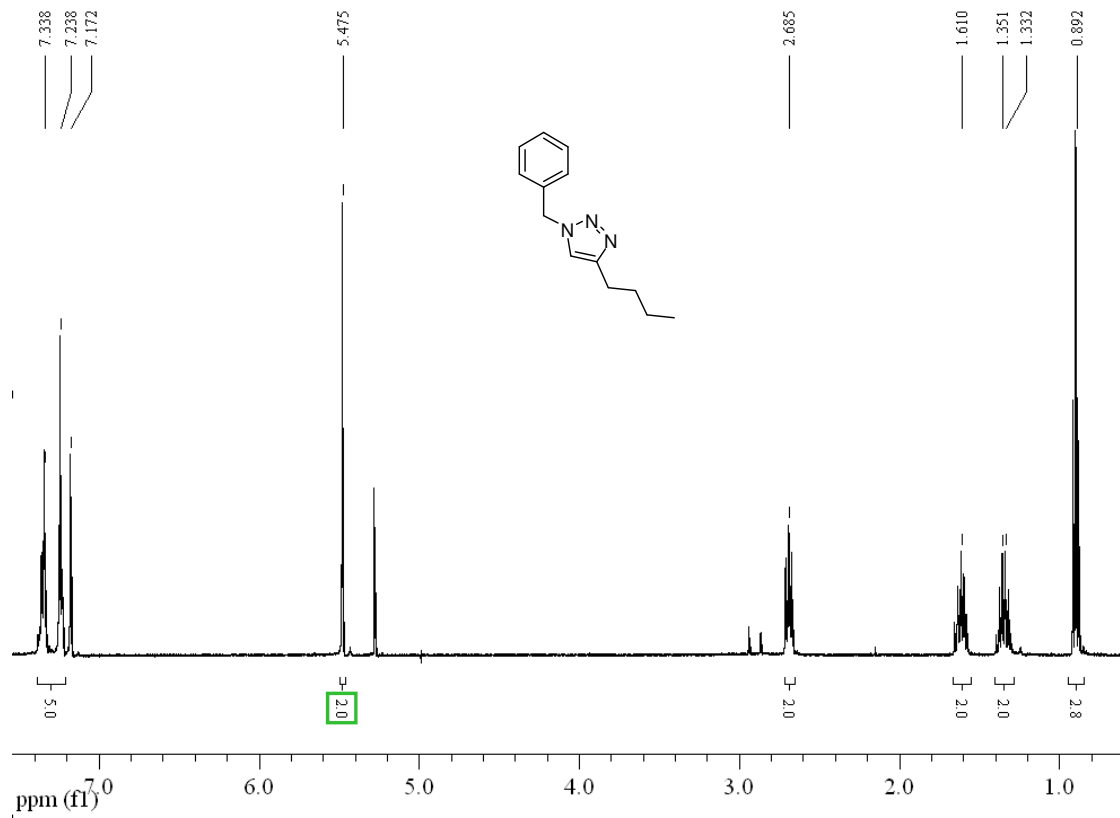
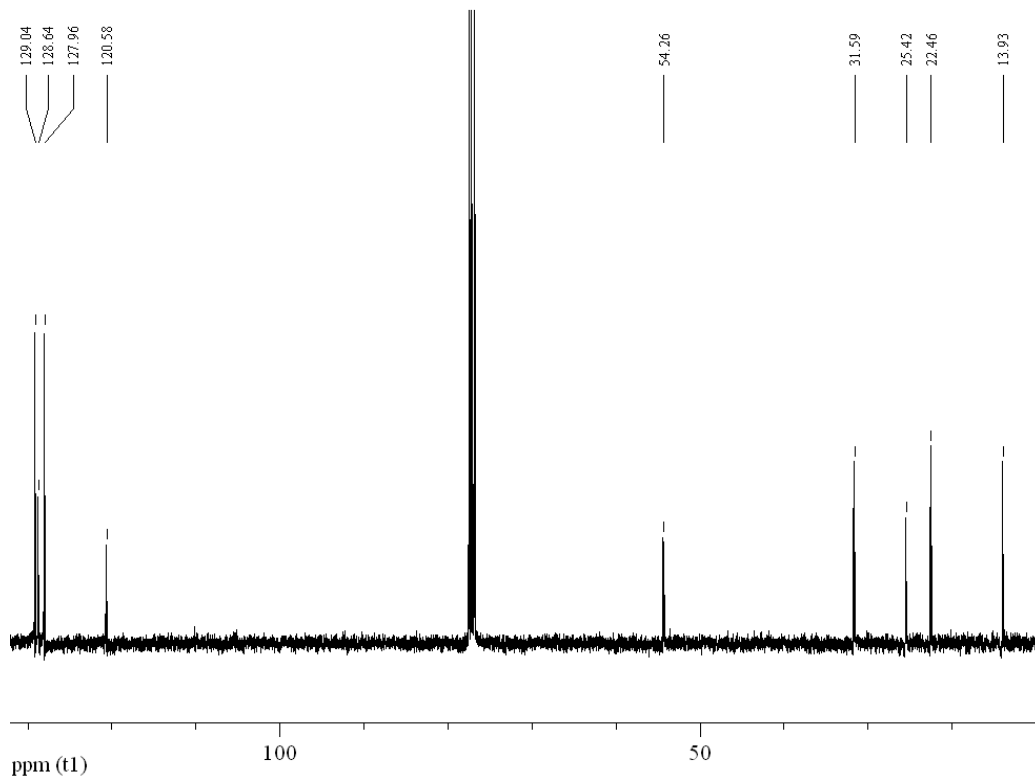
7.2.4 4-Phenyl-1-(4-vinylbenzyl)-1H-1,2,3-triazol 2b

Anhang Abb. 7 ¹H-NMR-Spektrum von 2b.Anhang Abb. 8 ¹³C-NMR-Spektrum von 2b.

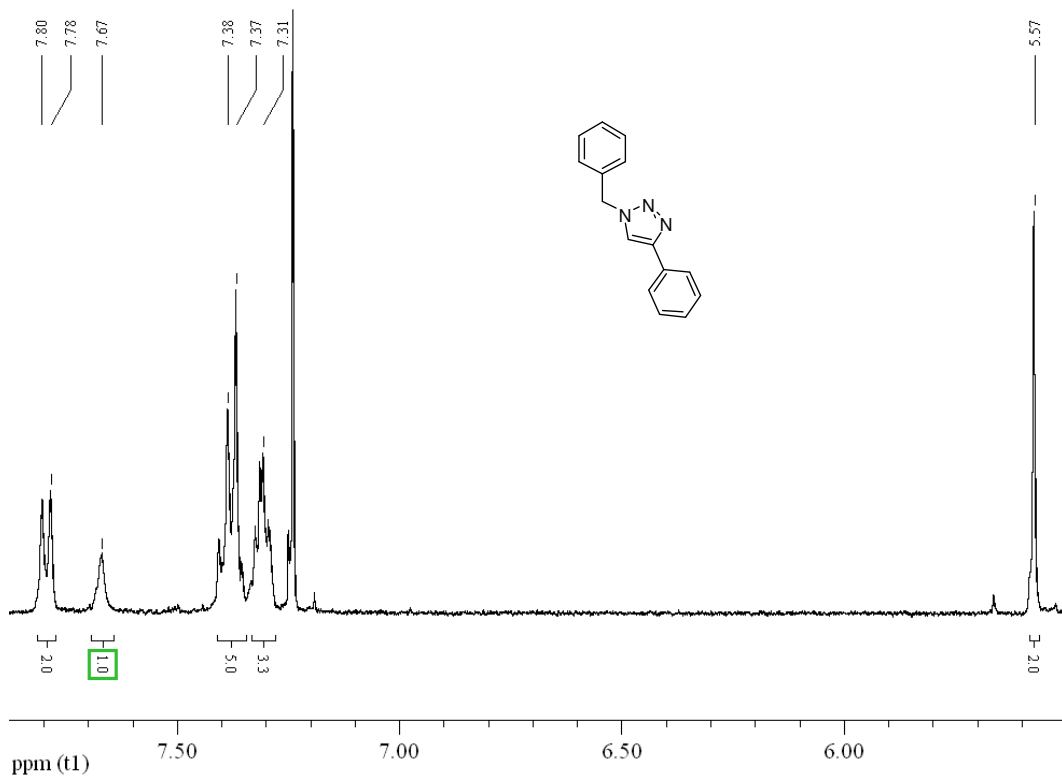
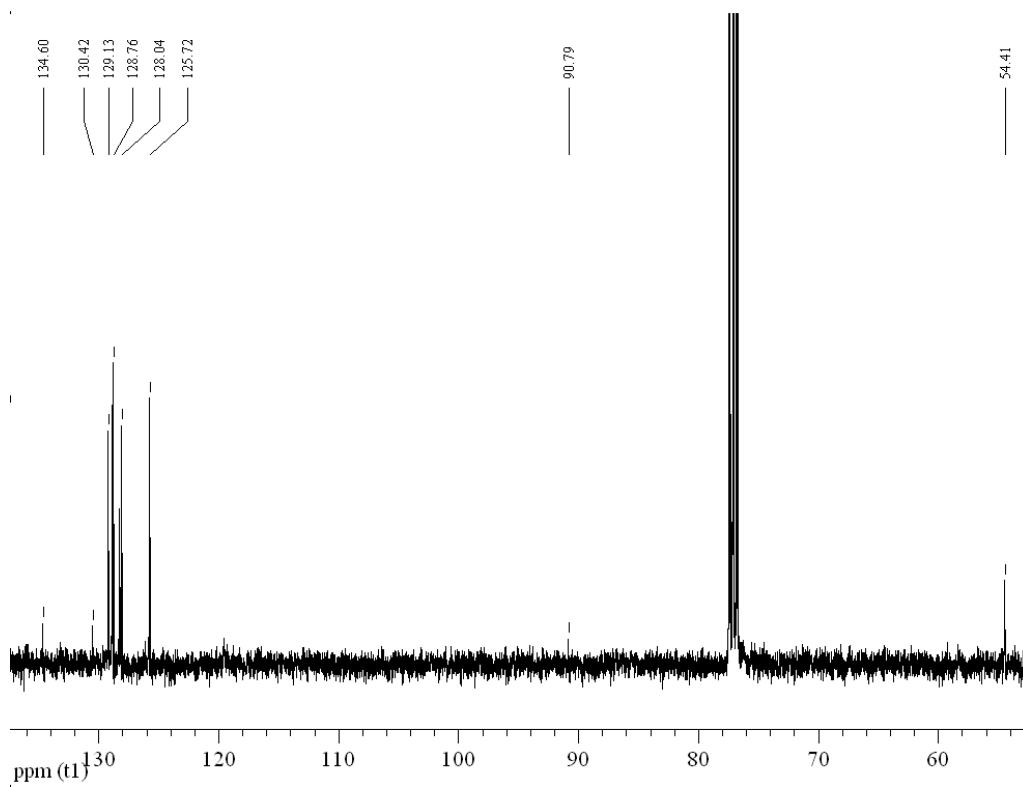
7.2.5 1-(1-(4-vinylbenzyl)-1H-1,2,3-triazol-4-yl)-5-methylpyrimidin-2H(1H, 3H)-dion 2c

Anhang Abb. 9 ^1H -NMR-Spektrum von 2c.Anhang Abb. 10 ^{13}C -NMR-Spektrum von 2c.

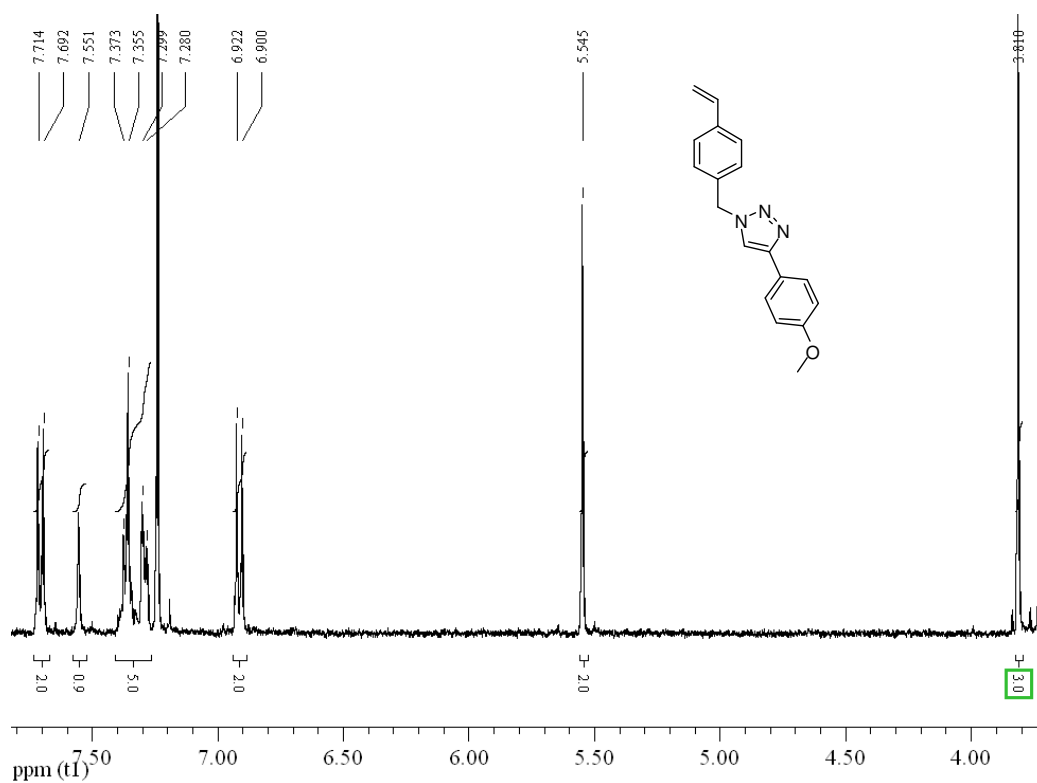
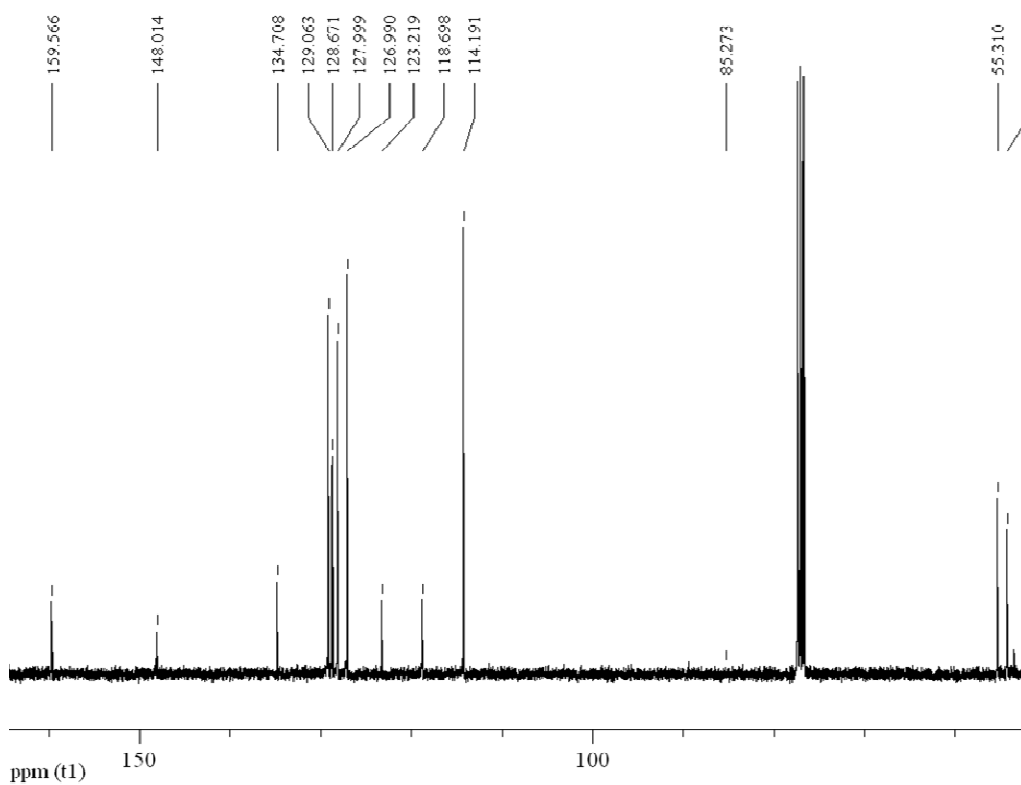
7.2.6 1-Benzyl-4-butyl-1H-1,2,3-triazol 3a

Anhang Abb. 11 ¹H-NMR-Spektrum von 3a.Anhang Abb. 12 ¹³C-NMR-Spektrum von 3a.

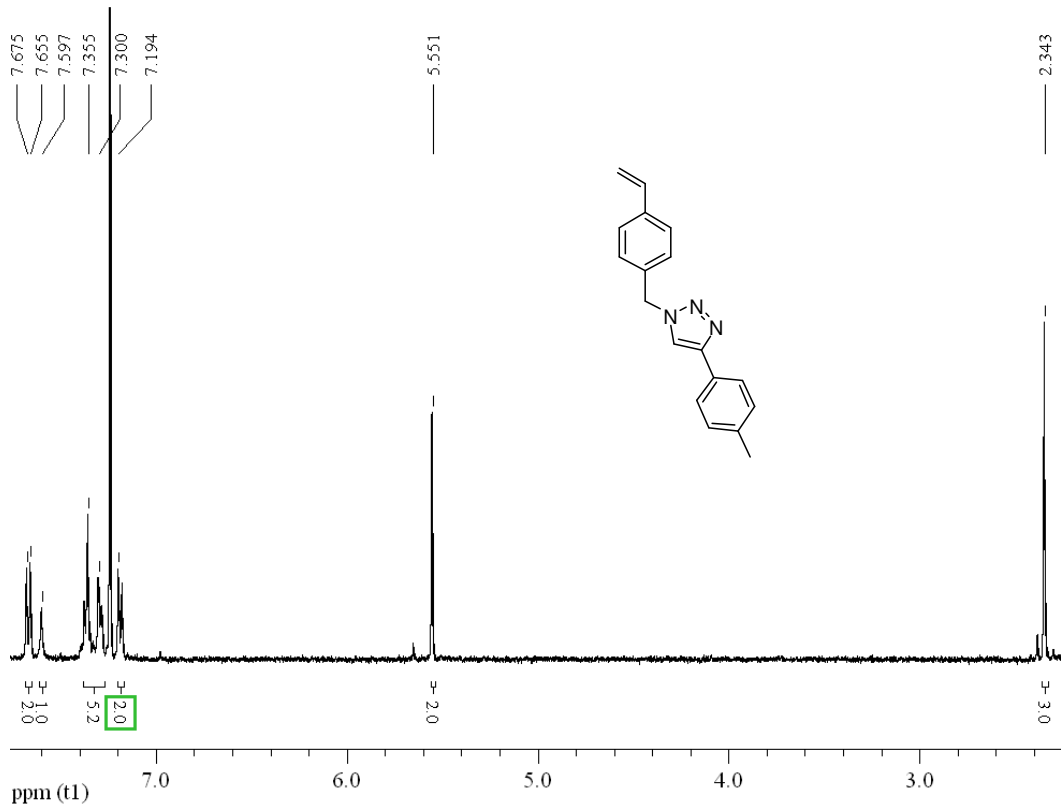
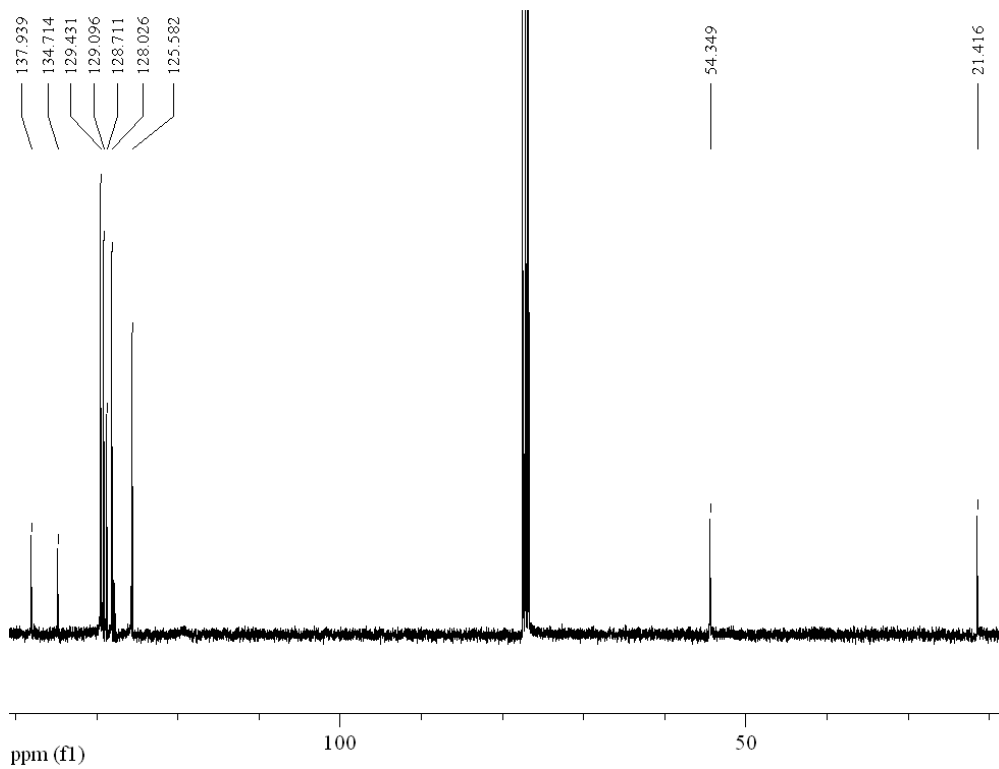
7.2.7 1-Benzyl-4-phenyl-1H-1,2,3-triazol 3b

Anhang Abb. 13 ^1H -NMR-Spektrum von 3b.Anhang Abb. 14 ^{13}C -NMR-Spektrum von 3b.

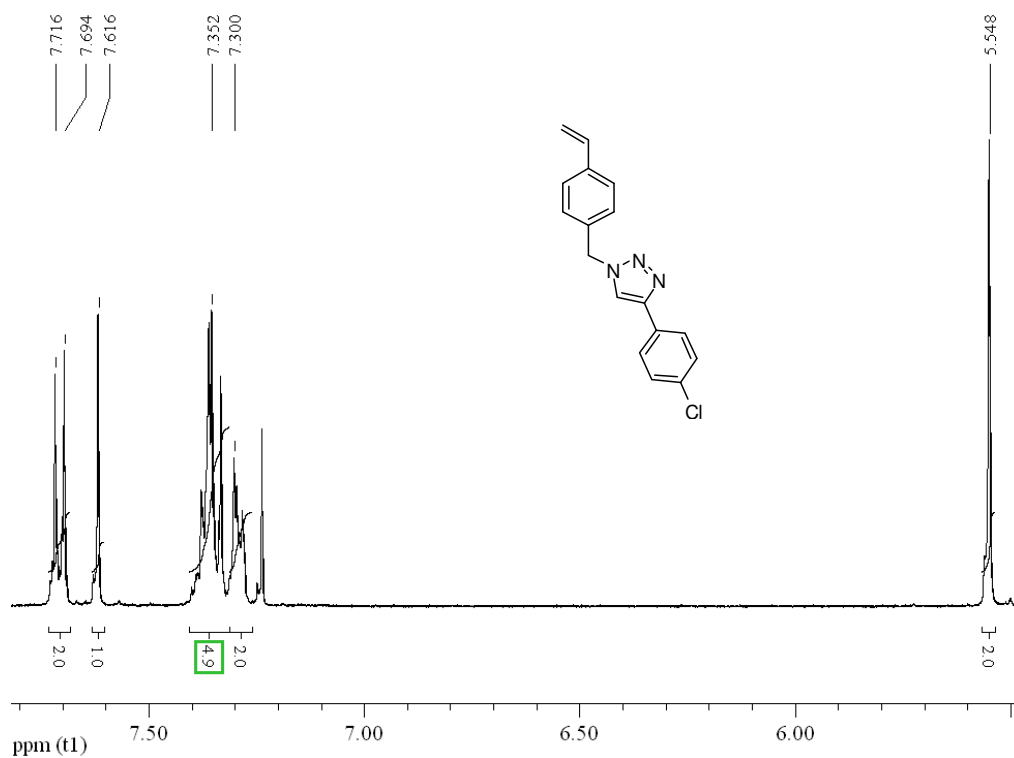
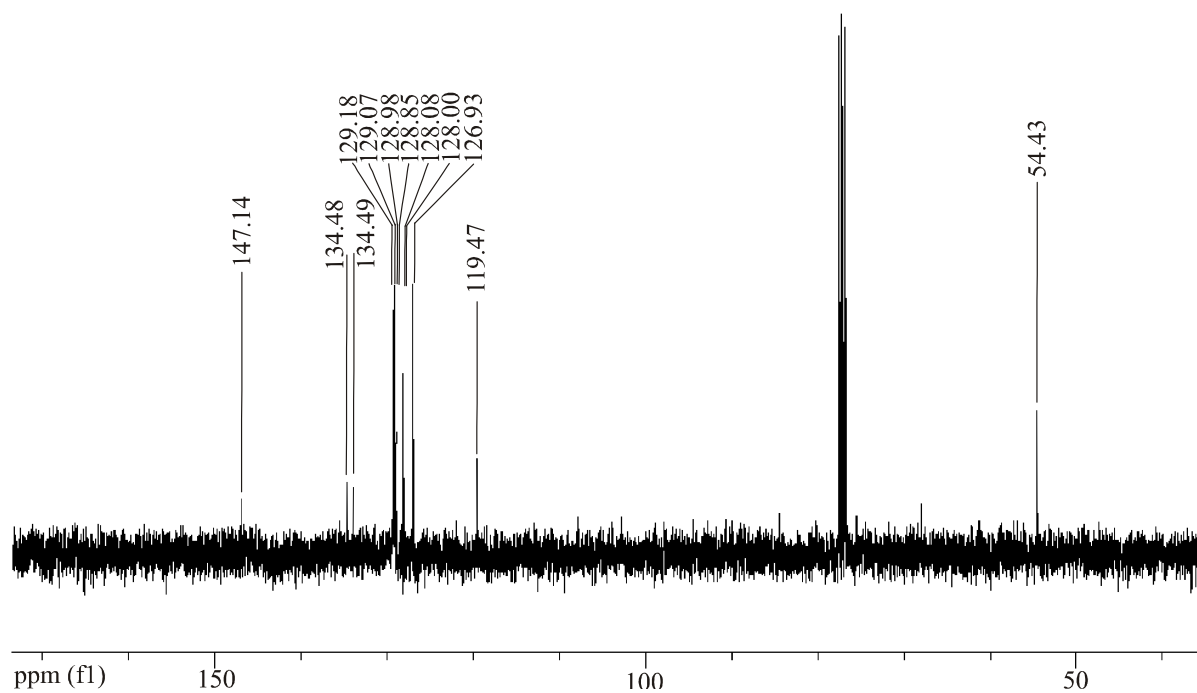
7.2.8 1-Benzyl-4-(4-methoxyphenyl)-1H-1,2,3-triazol 3c

Anhang Abb. 15 ¹H-NMR-Spektrum von 3c.Anhang Abb. 16 ¹³C-NMR-Spektrum von 3c.

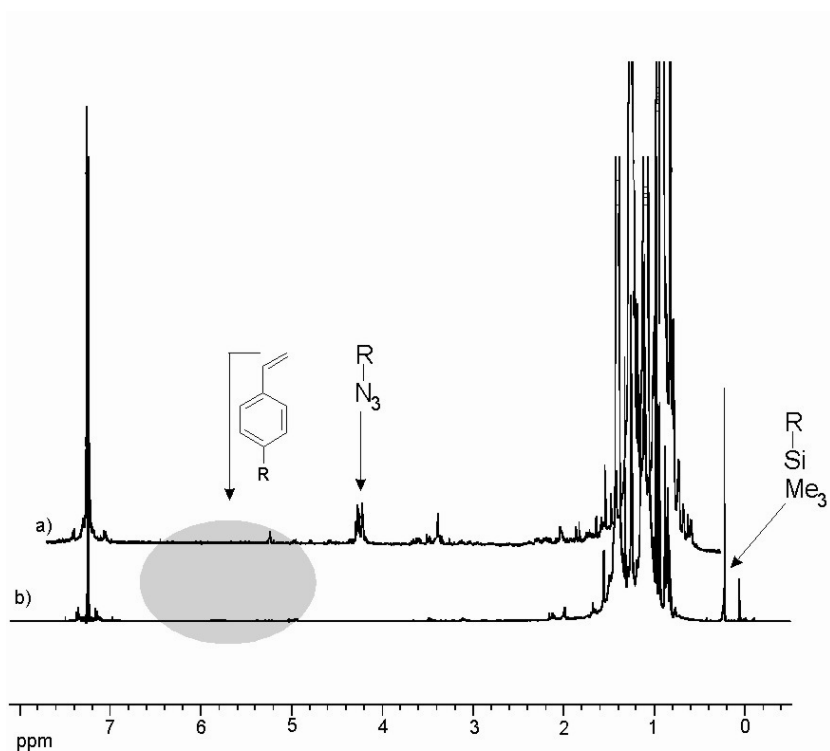
7.2.9 1-Benzyl-4-p-tolyl-1H-1,2,3-triazol 3d

Anhang Abb. 17 ¹H-NMR-Spektrum von 3d.Anhang Abb. 18 ¹³C-NMR-Spektrum von 3d.

7.2.10 1-Benzyl-4-(4-chlorophenyl)-1H-1,2,3-triazol 3e

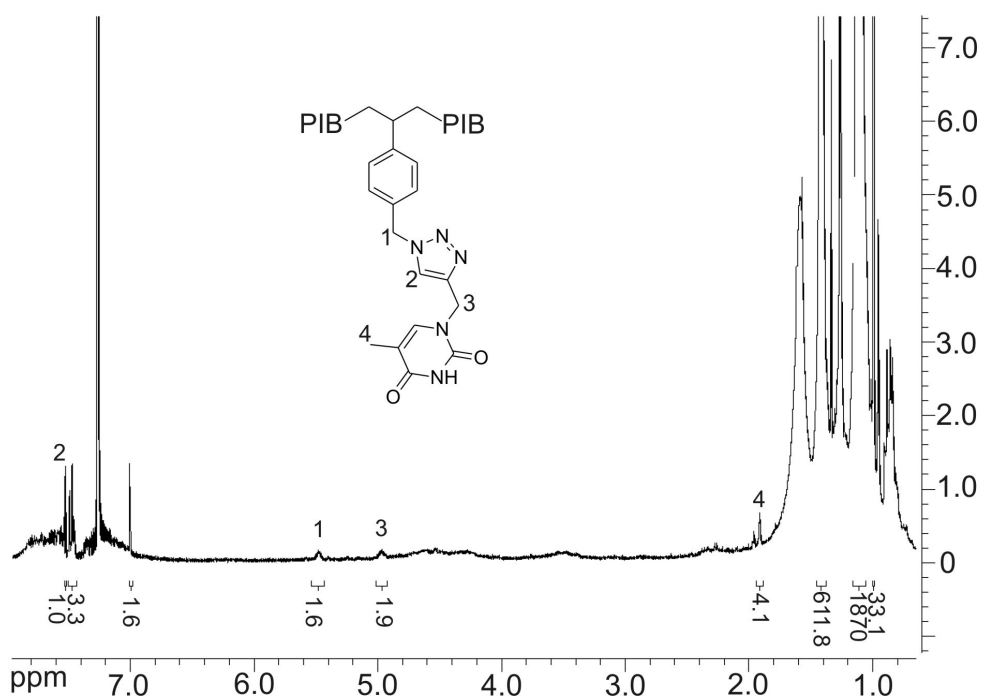
Anhang Abb. 19 ¹H-NMR-Spektrum von 3e.Anhang Abb. 20 ¹³C-NMR-Spektrum von 3e.

7.2.11 Azid- bzw. Alkin-funktionalisierte Copolymere PIB-5 und PIB-6



Anhang Abb. 21 ^1H -NMR-Spektren von PIB-5 und PIB-6 mit der Zuordnung der entscheidenden Peaks und Andeutung des Bereiches der Vinyl-Protonen-Peaks (der Monomere 5 bzw. 6).

7.2.12 Thymin-funktionalisiertes Copolymer PIB-7



Anhang Abb. 22 ^1H -NMR-Spektrum von PIB-7.

Halle, den 20.04.2012

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, Katharina Hackethal, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig ohne fremde Hilfe angefertigt habe. Ich habe keine weiteren Quellen oder Hilfsmittel verwendet und die Werke von denen ich wörtlichen bzw. inhaltlichen Stellen entnommen habe, als solche kenntlich gemacht und angeführt.

Katharina Hackethal

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Katharina Hackethal
Anschrift: Dieskauer Str. 19, 06112 Halle
Geburtsdatum: 16. Juli 1982
Geburtsort: Halle/Saale
Staatsangehörigkeit: deutsch

Bildungsweg

09/1989 - 08/1993 Grundschule Kastanienallee Halle/Saale
09/1993 - 08/2002 Gymnasium Georg-Cantor, Abschluss Abitur (Note: 1,8)
09/2002 - 09/2006 Chemiestudium mit Vertiefungsrichtung Makromolekulare Chemie (Abschluss Dipl.-Chem.; Note: 1,8) an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
09/2006 - 09/2007 Diplomarbeit zum Thema: „Synthese von neuen Ethylen-Copolymeren und Vergleich mit bestehenden Copolymersystemen“ (Note: 1,7)
Professur für Polymerisationstechnik der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg in Kooperation mit dem Fraunhofer Pilotanlagenzentrum (PAZ) Schkopau
10/2007 – 08/2012 Promotion auf dem Gebiet lebenden carbokationischen Polyisobutylene-Copolymerisation an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg,
Institut für Chemie, Fachbereich Technische und Makromolekulare Chemie, Professur für Polymerchemie
Thema: „Lebende carbokationische Polymerisation von Polyisobutylene mit polaren Monomeren für die Darstellung supramolekularer wasserstoffbrücken-gebundener Netzwerke“

Beruflicher Werdegang

10/2007 – 10/2011 wissenschaftlicher Mitarbeiter, Makromolekulare Chemie
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Institut für Chemie, Fachbereich Technische und Makromolekulare Chemie, Professur für Polymerchemie