

DISSERTATION

Synthese von Blockcopolymeren mit Polyisobutylen/Polyetherketon Segmenten

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der technischen Wissenschaften

unter der Anleitung von o. Univ. Prof. Dr. H. Gruber
und Univ. Doz. Dr. WOLFGANG BINDER
Institut 163 MC
Institut für Angewandte Synthesechemie/
Makromolekulare Chemie

Eingereicht an der Technischen Universität Wien
Technisch-naturwissenschaftliche Fakultät

von

Mag. Machl Doris

9325312

Blindengasse 53/3, 1080 Wien

Wien, am 06.02.2004



Mein besonderer Dank gilt Herrn Univ. Doz. Dr. Wolfgang Binder für seine hervorragende wissenschaftliche Betreuung, sowie für sein enormes Engagement innerhalb und außerhalb des Universitätsalltags.

Herrn Prof. Heinrich Gruber danke ich für die Endkorrektur und dass er es mir ermöglichte meine Dissertation an diesem Institut durchzuführen.

Ebenso möchte ich dem Fond zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (FWF) für die finanzielle Unterstützung danken.

Besonderer Dank gilt auch all meinen Kollegen. Herausheben möchte ich dabei die Mitarbeiter Michael Kunz, Christian Kluger sowie meine Laborkollegin Ruth Schlifke, mit denen ich in freundschaftlicher Weise sowohl Erfolg als auch Misserfolg teilen durfte.

Ebenso möchte ich mich bei allen Mitarbeitern des Institutes bedanken, insbesondere bei Herrn Walter Dazinger, Herrn Franz Kreiml, Frau Traude Alexander, Frau Isolde Hisch, und Frau Ingeborg Rohrer, die mir mit enormen Einsatz in vielen technischen und administrativen Belangen zur Seite standen.

Von herausragender Bedeutung ist ebenso die psychologische Betreuung zahlreicher Freunde. Herausheben möchte ich dabei Andrea K., Stefanie G., Stefan B., Romana U., Sandra R., Waltraud W., Antonia P., Sabine S., Jürgen S., Peter M., Jelena M. und Harald W. die mich in all den Jahre meines Studiums seelisch unterstützt haben.

Für den Rückhalt meiner Familie, die ich in den vielen Jahre meines Studiums erfuhr möchte ich mich besonders bedanken. Meine Eltern sind es letztlich, denen ich am meisten zu verdanken habe. Ohne ihre Unterstützung wäre dies alles nicht möglich gewesen.

Danke!

Inhaltsverzeichnis

Einleitung		1
Problemstellung		19
Allgemeiner Teil / Experimenteller Teil		Allg./Exp.
1. Synthese telecheler Polyisobutylene	23	94
1.1. Hexadecen und Octadecylbromid als Modell- verbindungen zur Synthese von PIB-Telechelen	24	94
1.1.1. Hydrosilylierung von Hexadecen	25	94
1.1.1.1. Synthese von Hexadecyl-dimethyl-silan	25	94
1.1.1.2. Synthese von 1-Hexadecyl-1,1,3,3-tetramethyl- disiloxan	25	95
1.1.2. Anbindung von Phenol an hydrosilyliertem Hexadecen	26	95
1.1.2.1. Herstellung von 4-Allylphenol	26	95
1.1.2.2. Synthese von 4-[3-(Hexadecyl-dimethyl-silanyl)- propyl]-phenol	26	96
1.1.2.3. Synthese von 4-[3-(3-Hexadecyl-1,1,3,3-tetramethyl- disiloxanyl)-propyl]-phenol	26	97
1.1.3. Synthese von 1-Octadecylazid und 1-Octadecylamin	26	98
1.1.3.1. Synthese von 1-Octadecylazid	26	98
1.1.3.2. Synthese von 1-Octadecylamin	27	98
1.2. Synthese der Initiatoren	27	99
1.2.1. Synthese von 2-Chlor-2,2,4-trimethyl-pentan	28	99
1.2.2. Synthese von 1-tert-Butyl-3,5-bis-(1-chlor-1-methyl-ethyl)- -benzol	28	100
1.2.2.1. Synthese von 5-tert-Butyl-isophthalsäuredimethylester	28	100
1.2.2.2. Synthese von 1-tert-Butyl-3,5-bis-(1-hydroxy-1- methyl-ethyl)-benzol	28	101
1.2.2.3. Synthese von 1-tert-Butyl-3,5-bis-(1-chloro-1- methyl-ethyl)-benzol	28	102

1.3. Synthese von Polyisobutylen (PIB)	29	103
1.3.1. Synthese von chlortelechelem Polyisobutylen	31	107
1.3.2. Synthese von telechelem PIB mit 1,1-Diphenyl-1-methoxy Endgruppen	32	108
1.3.3. Synthese von telechelem PIB mit Aminoendgruppen	34	107
1.3.3.1. Titration der Amino Endgruppen	36	109
1.3.4. Telecheles PIB mit Phenol-Endgruppen über direkte Quenchreaktion mit substituierten 1,1-Diphenylethylenen	38	110
1.3.4.1. Herstellung von 3-(1-Phenyl-vinyl)-phenol	37	110
1.3.4.2. Synthese von Essigsäure3-(1-Phenyl-vinyl)-phenylester	38	112
1.3.4.3. Synthese von tert-Butyl-dimethyl-[3-(1-phenyl-vinyl)- phenoxy]-silan	38	114
1.3.4.4. Quenchreaktion der lebenden Ketten mit DPE-Derivat 12 zu Polymer 6 und 7	38	115
1.3.4.5. Hydrolyse des Polymers 6b	39	115
1.3.5. Synthese von bromo-telechelem Polyisobutylen	40	116
1.3.5.1. Synthese von 1-(3-Bromo-propyl)-4-(1-phenyl-vinyl)- -benzen	40	116
1.3.5.2. Quenchreaktionreaktion mit DPE-Derivat 13	40	118
1.3.6. Synthese von allyl-telechelen Polyisobutylenen	42	119
1.4. Endgruppenmodifizierung an telechelen Polyisobutylenen	44	119
1.4.1. Synthese von phenol-telechelen Polyisobutylenen	45	119
1.4.1.1. Synthese von SiH-telechelen Polyisobutylenen	45	119
1.4.1.2. Phenolfunktionalisierung von Polyisobutylen	47	121
1.4.2. Synthese von hydroxy-telechelen Polyisobutylenen	48	122
1.4.3. Synthese von bromo-telechelen Polyisobutylenen	49	123
1.4.4. Synthese von primären amino-telechelen Polyisobutylenen	51	124
1.4.4.1. Synthese von azido-telechelen Polyisobutylenen	51	125
1.4.4.2. Synthese von amino-telechelen Polyisobutylenen	52	125
2. Synthese von telechelen Polyetherketonen	56	127
2.1. Synthese von PEK-Modellen	56	127

2.1.1. Synthese einer aminoterminierten PEK-Modellsubstanz	57	127
2.1.1.1. Synthese von 3-(Benzhydryliden-amino)-phenol	57	127
2.1.1.2. Synthese von Bis-(4-[3-benzhydryliden-amino]-phenoxy)-phenyl)-methanon	57	128
2.1.1.3. Synthese von Bis-[4-(3-amino-phenoxy)-phenyl]-methanon	57	129
2.1.2. Synthese von Bis-[4-(3-isocyanato-phenoxy)-phenyl]-methanon	57	130
2.2. Polymersynthese von telechelen PEK's	58	131
2.2.1. Synthese von fluortelechelem PEK	59	131
2.2.2. Synthese von amino-telechelem PEK	62	132
2.2.3. Synthese von isocyanat-telechelem PEK	64	134
2.2.3.1. Titration von Isocyanaten	65	135
2.2.4. Synthese von acetylen-telechelem PEK	65	136
2.2.4.1. Synthese von 3-Ethynylphenol	66	136
3. Synthese und Charakterisierung von PEK-PIB Blockcopolymeren	68	139
3.1. Modelle zur Auffindung der optimalen Reaktionsbedingungen	68	139
3.1.1. Direkte Nukleophile Substitution zwischen den Modellen	69	139
3.1.1.1. Direkte nukleophile Substitution zwischen 4,4'-Difluorbenzophenon und 4-[3-(Hexadecyldimethyl-silanyl)-propyl]-phenol	69	139
3.1.1.2. Direkte nukleophile Substitution zwischen 4,4'-Difluorbenzophenon und 4-[3-(3-Hexadecyl-1,1,3,3,-tetramethyl-disiloxanyl)-propyl]-phenol	69	140
3.1.2. Verknüpfung zwischen PEK-NCO-Modell und primären Aminen	70	142
3.1.2.1. Kopplung zwischen der Modellsubstanz Triphenylmethylamin und dem PEK-NCO-Modell	71	142
3.1.2.2. Kopplungsreaktion zwischen verschiedenen telechelen PIB-Aminen und dem PEK-NCO-Modell	72	143

3.1.3. Verknüpfung von PEK und PIB Telechelen über „Click-Chemistry“	74	144
3.1.4. Kopplung zwischen lebenden PIB und PEK-DPE-Modell	76	145
3.1.5. Synthese von PS-PIB-PS Blockcopolymer	78	147
3.2. Synthese der Blockcopolymer	79	148
3.2.1. Verknüpfung der Blockcopolymer durch Harnstoffbindungen	79	148
3.2.2. Synthese der Blockcopolymer durch die Verknüpfung über 1,2,3-Triazolbindungen	83	149
3.3. Charakterisierung der Blockcopolymer durch SAXS und DSC-Messungen		
3.3.1. SAXS-Messungen von Blockcopolymeren	84	150
3.3.2. DSC-Messungen	89	
Zusammenfassung		152
Literaturverzeichnis		158

KURZFASSUNG

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Herstellung von neuartigen hart-weich Blockcopolymeren bestehend aus Polyisobutylene (PIB)- und Polyetherketon (PEK)-Polymeren. Durch die stark unterschiedlichen Eigenschaften der beiden Polymere wurde besonderer Wert auf möglichst effiziente Verknüpfungsstrategien gelegt. Ausgangspunkt der Synthese waren telechele PIB- bzw. PEK-Polymere mit reaktiven Endgruppen, die eine effiziente Verknüpfung der beiden Bausteine ermöglichten.

Zur Synthese von definierten telechelen PIB-Polymeren wurde die lebende kationische Polymerisation genutzt. Die gezielte Funktionalisierung zu den gewünschten reaktiven Endgruppen erfolgte dabei entweder direkt durch Quenchreaktion bei der Polymerisation oder im Anschluss daran über Endgruppenmodifikationsreaktionen am Polymer. Die Herstellung der fluor-telechelen PEK-Blöcke erfolgte über eine Polykondensationsreaktion von Diphenolen mit Difluoriden. Anschließende Endgruppentransformationsreaktionen mit substituierten Phenolen wandelten die Fluorenden in die jeweils gewünschte funktionelle Gruppe um. Eine chemisch eindeutige Struktur sowie quantitative Endgruppenfunktionalisierung wurde über $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -NMR- und MALDI-TOF-Spektroskopie nachgewiesen.

Als erste Verknüpfungsmethode wurde eine nukleophile Substitutionsreaktion zwischen fluortelecheles PEK und OH-terminierten PIB untersucht. Durch die Unlöslichkeit des endfunktionalisierten PIB in hochsiedenden Lösungsmitteln wie DMF, DMA, etc. konnte keine Kopplung erzielt werden.

Als weitere Strategie wurde amino-telecheles PIB mit isocyanat-telechelem PEK gekoppelt. Die Direkteinführung der Aminogruppe an das PIB-Kettenende kann zwar durch das Intermediat Diphenylethylen (DPE) erzielt werden, führt jedoch durch die beiden zwei Phenylreste zur sterisch gehinderten Funktionalität. Eine Entwicklung von primären amino-telechelen Polyisobutylene brachte in weitere Folge eine effiziente Kopplung mit den isocyanat-telechelen PEK-Polymeren.

Als dritten Ansatz wird eine 1,3-dipolare Cycloaddition unter Beteiligung von Acetylenen und Aziden ausgearbeitet. Diese erst kürzlich entdeckte „Click-Chemistry“ verbindet die beiden Reaktanden unter Bildung eines 1,2,3-Triazols.

SAXS-Messungen des PIB-PEK-PIB-Triblockpolymers ergaben eine periodische Struktur mit guter Nahordnung bis zur zweiten Ordnung.

ABSTRACT

Aim of this work concerned the combination of polyisobutylene(PIB)-blocks and polyetherketone(PEK)-blocks yielding new types of block copolymers. Due to the differing chemical nature of these two polymers the chemical linkage between them can only be achieved if blocks with sufficient reactive endgroups are combined. The focus of this work was the synthesis of telechelic PIB and PEK- polymers with appropriate functional groups and the development of different coupling strategies.

PIB-telechelics were prepared by living carbocationic polymerization. The synthesis of the desired endfunctional polymers can be achieved either by end quenching of the living chains or by subsequent endgroup modification. The fluortelechelic PEK-polymer was synthesised by a polycondensation reaction of diphenols and difluorides. PEK-telechelic polymers were prepared by endcapping of the preformed arylfluoride telechelic PEK- polymers by various substituted phenols. The quantitative formation of the PIB and PEK-telechelic polymers was proven by ^1H / ^{13}C -NMR-Spectroscopy and MALDI-TOF-Spectroscopy.

Several synthetic strategies for coupling telechelic PIB and PEK were investigated. The first approach involved the chemical reaction of fluortelechelic PEK and hydroxytelechelic PIB polymers. Due to solubility problems of the polymers in DMF, DMA, etc. an efficient coupling reaction was not achieved.

A second approach involved the reaction of aminotelechelic PIB with isocyanate-telechelic PEK. The direct introduction of the amino-moiety into PIB can be achieved by direct quenching reaction with 1,1-diphenylethylene followed by liquid ammonia. The reactivity of this moiety however is very low due to steric hindrance by the diphenyl-moiety. Therefore efficient displacement reactions are outlined to achieve a telechelic PIB with primary alkylamino-moiety. This strategy was found to be an effective approach for the synthesis of PIB-PEK block copolymers.

A third strategy involved the 1,3-dipolar cycloaddition reaction of azido-telechelic PIB and acetylene-telechelic PEK by forming a 1,2,3-triazol bond.

SAXS measurements of the PIB-PEK-PIB triblockcopolymer involved a microphase structure consisting of separate PIB and PEK domains with spacing from 15-30 nm.

Einleitung

Makromoleküle stellen eine Verbindungsklasse dar, die sowohl im technisch-zivilisatorischen Bereich als auch in der Natur einen großen Stellenwert besitzen. Während die Natur in der Lage ist, biologische Makromoleküle mit einer definierten Länge und Sequenz (z.B.: DNA, Proteine, Peptide..) herzustellen, ist die Herstellung synthetischer Makromoleküle schwieriger zu verwirklichen. Da die einfachsten synthetischen Makromoleküle aus lediglich einem Molekülyp bestehen, wie z.B. Polyethylen aus Ethylen, Polystyrol aus Styrol, etc. kann eine Verknüpfung verschiedener Monomere in einer Polymerkette (Copolymere) oftmals günstigere, kombinierte Eigenschaften ergeben. Darüberhinaus sind je nach Zusammensetzung, Zahl und Verknüpfungen der Grundbausteine verschiedene Molekülarchitekturen möglich. Im einfachsten Fall sind das offene (lineare) oder geschlossene (Ringmolekül) Ketten. Mehrere Ketten können sich wiederum zu verzweigten Molekülen oder zwei bzw. dreidimensionalen Netzen zusammenfügen. Abbildung 1 zeigt mögliche Kombination und Anordnung von verschiedenen Grundbausteinen in einer Kette. Je nach relativer Anordnung der Kettenteile unterscheidet man sternförmige, kammförmige, statistische und dendritische Polymere. Bei Polymeren die Netzwerke ausbilden, kann die Vernetzung chemisch (irreversible kovalente Bindung) oder physikalisch (reversible -nicht kovalente Bindung) erfolgen.

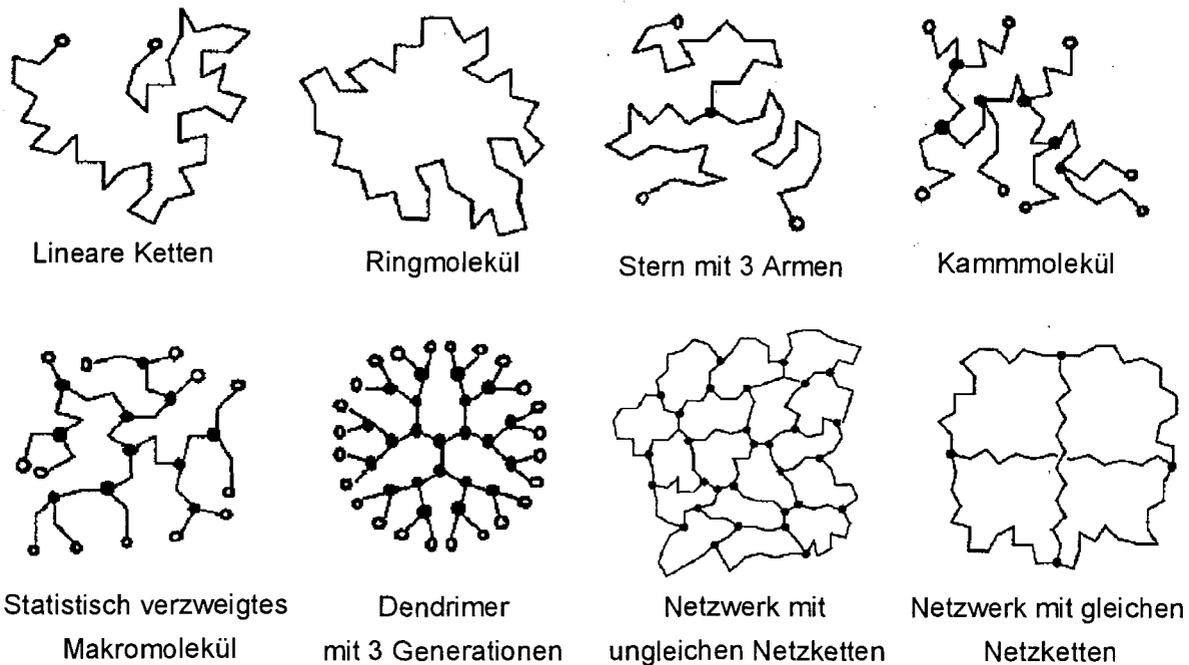


Abb. 1: Schematische Darstellung der ein, zwei und dreidimensionalen Polymere-molekülarchitekturen.

• Trifunktionelle Verzweigungsstellen, o Endgruppen

Blockcopolymere sind Makromoleküle, die aus mindestens zwei Blöcken kovalent verbundener Homopolymere aufgebaut sind. Durch diese Verknüpfung können Blockcopolymere, im Vergleich zu den sich bildenden Homopolymeren, ein kombiniertes Eigenschaftsprofil aufweisen. Die Anordnung dieser Blöcke kann dabei linear und/oder radial erfolgen. Im einfachsten Fall sind zwei Homopolymere zu einem linearen Diblockpolymer verbunden. Radiale Anordnungen bilden im einfachsten Fall sternförmige Strukturen aus, wobei die Blöcke an einen multifunktionalen Bestandteil anknüpfen (Abbildung 2). Für das gezielte Einstellen von Eigenschaften durch definierte Synthesemöglichkeiten hat sich der Begriff „Macromolecular engineering“^{1,2} durchgesetzt. Dabei werden durch die Auswahl der Polymerblöcke die mechanische und chemische Stabilität sowie die Löslichkeit und das Temperaturverhalten im Blockpolymer eingestellt. Bei Verknüpfung von Polymeren mit stark verschiedenen Eigenschaften zu Blockcopolymeren beeinflusst neben der chemische Zusammensetzung die Architektur (Di-, Tri bzw. Multiblockpolymere) bzw. die Blocklänge der einzelnen Blöcke die resultierenden Eigenschaften stark.

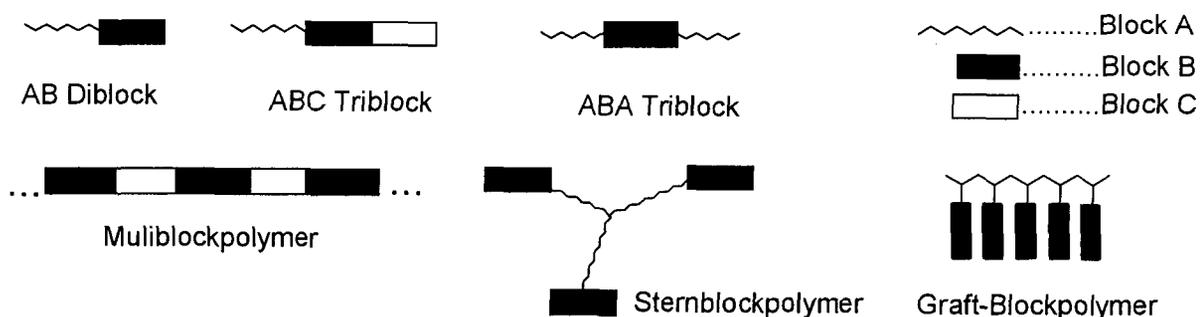


Abb 2: Strukturen von Blockcopolymeren

Eine interessante Gruppe solcher Blockcopolymere bilden die thermoplastischen Elastomere (TPE)³. TPE's sind Polymere, die eine Kombination der Gebrauchseigenschaften von Elastomeren und den Verarbeitungseigenschaften von Thermoplasten besitzen. Dies ergibt das typische Verhalten, wenn elastische Weichsegmente mit hoher Dehnbarkeit und niedriger Glasübergangstemperatur (T_g-Wert) gemeinsam mit assoziatbildenden Hartsegmenten mit geringer Dehnbarkeit und hoher Schmelztemperatur im selben Polymer vorliegen (Abbildung 3)⁴. Dabei ist wichtig, dass beide Segmentarten miteinander unmischbar sind, damit sie sich nicht durchdringen, sondern als individuelle Phasen vorliegen. Die Eigenschaften der

TPE's sind daher weniger durch die chemische Zusammensetzung als vielmehr durch die morphologischen Gegebenheiten der Polymere gekennzeichnet.

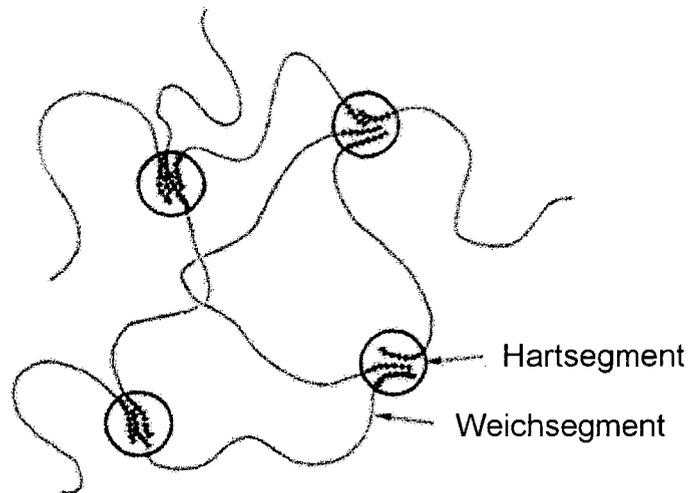


Abb. 3: Thermoplastische Elastomere mit weichen, elastischen und harten, starren Blöcken

Die jeweilige Moleküllänge der harten und weichen Segmente sowie die Anordnungsmöglichkeiten der verschiedenen Blöcke bestimmen die Eigenschaften der TPE's. Die chemische Natur der weichen Blöcke hat Einfluss auf das elastische Verhalten und die Kälteflexibilität, wobei die harten Segmente je nach ihrer chemischen Zusammensetzung die Wärmestandfestigkeit, die Festigkeit und das Quellverhalten bestimmen. Im allgemeinen versucht man eine entsprechend hohe Wärmeformbeständigkeit der TPE's durch Kombination von elastischen Segmenten (niedrige Glas temperatur T_g) mit harten kristallinen Segmenten (hohe Schmelztemperatur T_m) zu erreichen. TPE's weisen aufgrund der Vielfalt ihrer Aufbaumöglichkeiten ein weit gefächertes Spektrum von Werkstoffen mit sehr unterschiedlichen Eigenschaften auf.

Eine Besonderheit der hart-weich Blockcopolymeren (TPEs) ist ihre Struktur-Eigenschafts-Beziehung hinsichtlich der morphologischen Merkmale. Durch die Unverträglichkeit (Unmischbarkeit) der beiden Komponenten tritt Mikrophasenseparation auf.

Für die vollständige Mischbarkeit von unterschiedlichen Polymertypen in Polymerblends und Blockcopolymeren müssen prinzipiell die gleichen Voraussetzungen wie für alle thermodynamischen Prozesse erfüllt sein.

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m < 0 \quad (\text{Mischbarkeit})$$

Dabei gibt ΔG_m die freie Gibbsche Mischungsenergie, ΔH_m die Enthalpie und ΔS_m die Entropie an. Phasenseparation (Entmischung) tritt also nur dann auf, wenn ΔG_m

positiv ist, somit $\Delta H_m > T\Delta S_m$ gilt. Bei Polymeren mit hoher Molmasse nimmt die Mischungsentropie gering positive Werte an. Das erklärt auch warum in den meisten Polymersystemen eine Entmischung der verschiedenen Polymersegmente auftritt. Um Mischung zu erreichen muss die Entropie ΔS_m von der Enthalpie ΔH_m überkompensiert werden, wodurch die Gesamtenergie ΔG_m des Mischungsprozess positiv wird. Phasenseparation tritt daher dann auf, wenn (a) die chemische Natur der Blöcke sehr unterschiedlich ist ($\Delta H_m > 0$) (b) die Blöcke sehr hohe Molmassen aufweisen und/oder die Temperatur niedrig ist. In sogenannten Polymerlegierungen (Polymer-Blends) von miteinander unverträglichen Polymeren wird eine Entmischung im makroskopischen Teilbereich beobachtet (Makrophasenseparation). Im Gegensatz zu diesen physikalischen Mischungen sind in Blockcopolymeren (bei denen die verschiedenen Polymere als Blöcke kovalent gebunden sind) nur Phasenseparationen im Nano bzw. Mikrometerbereich möglich (Mikrophasenseparation). Diese hängt von den resultierenden Volumenverhältnissen, der Unverträglichkeit der einzelnen Polymerblöcke, dem Lösungsmittel und der Temperatur ab⁵.

In einem AB-Blockcopolymer wird das Phasen-Verhalten durch 4 wesentliche Faktoren bestimmt:

- a) den gesamten Polymerisationsgrad N ($N = N_A + N_B$)
- b) der Architektur (Di-, Tri- oder Starblockpolymer)
- c) der Zusammensetzung f (Gesamtvolumen der Komponente A, $f_A = N_A/N$)
- d) dem A-B Segment-Segment Interaktionsparameter χ_{AB}

Der Interaktionsparameter χ wird auch Flory-Huggins Parameter genannt. Er beschreibt die sogenannte Freie Exzess-Enthalpie bei der Mischung von Polymeren und Lösungsmittel. Der Flory-Huggins Interaktionsparameter ist ein temperaturabhängiger Parameter und kann durch Formel 1 angenähert werden⁴. Dabei geben α und β empirische Konstanten, abhängig von der Architektur und Zusammensetzung der Polymere des Blockcopolymeren an.

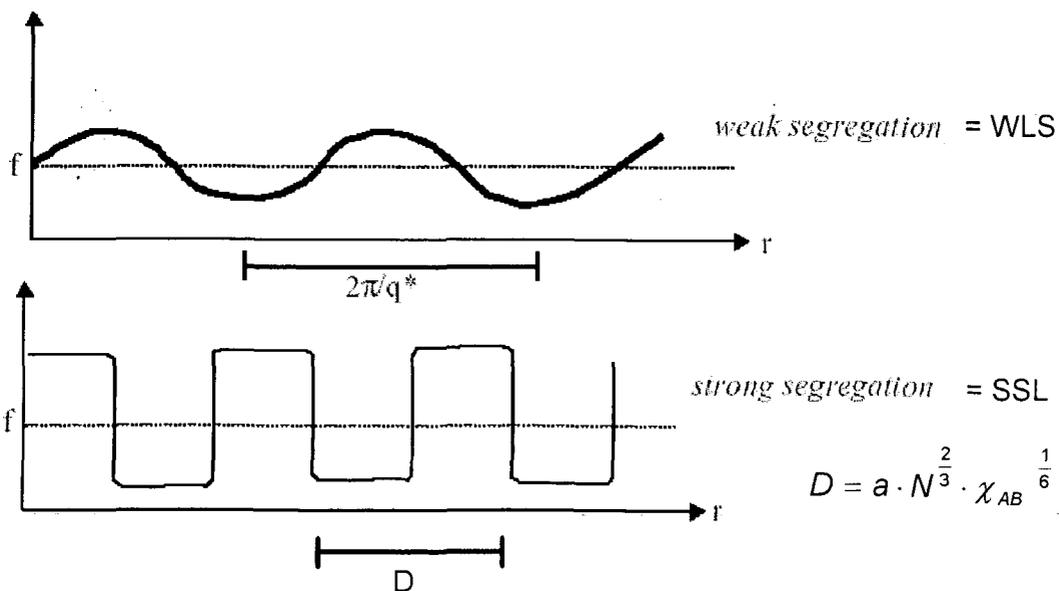
$$\chi = \frac{\alpha}{T} + \beta \quad (1)$$

Der experimentell durch Streuuntersuchungen zugängliche Parameter kann mit Hilfe von Löslichkeitsparametern (δ_a bzw. δ_b) abgeschätzt werden, wobei V_r ein Referenzvolumen darstellt⁶ (Formel 2).

$$\chi_{ab} = \frac{(\delta_a - \delta_b)^2}{RT} \cdot V_r \quad (2)$$

$\Delta\delta$ kennzeichnet den Unterschied in der chemischen Natur der Polymerblöcke und ist ein Maß für die unterschiedliche Löslichkeit der Polymersegmente. Ist diese Differenz ausreichend groß, so kann bereits bei Blöcken mit geringer Molmasse Phasenseparation auftreten. Nach einer Theorie von Leibler⁷ tritt diese Mikrophasenseparation dann auf, wenn das Produkt aus dem Interaktionsparameter χ_{ab} und dem Polymerisationsgrad größer als ein bestimmter kritischer Wert ist. Ist das Produkt $\chi N \gg 10.5^8$ für symmetrische AB-Diblockpolymere, tritt eine fast vollständige Entmischung der Segmente A bzw. B unter Ausbildung scharfer Grenzflächen auf. Dieses Limit wird „strong segregation limit“ (kurz: SSL) genannt. In der Nähe des kritischen Wertes wird das Konzentrationsprofil der Komponenten A bzw. B durch eine Sinuskurve beschrieben. Zwischen den Phasen entsteht eine verbreiterte Grenzschicht die als „weak segregation limit“ (kurz WSL) bezeichnet wird. In Abbildung 4 ist der Verlauf der Konzentrationsprofile für SSL und WSL dargestellt.

- | | | |
|-------------------------------|---------------------------------|---|
| $\chi_{ab} \cdot N < 10.5$ | Mischbarkeit |] Unmischbarkeit
(Mikrophasenseparation) |
| $\chi_{ab} \cdot N \sim 10.5$ | weak segregation limit, T = ODT | |
| $\chi_{ab} \cdot N \gg 10.5$ | SSL | |



$$D = a \cdot N^{\frac{2}{3}} \cdot \chi_{AB}^{\frac{1}{6}}$$

Abb. 4: Konzentrationsprofile im SSL und WSL. f = Volumenanteil der Komponente A in Abhängigkeit von der Distanz D im Polymer

Eine Vielzahl von morphologischen Strukturen können sich durch Mikrophasenseparation in Abhängigkeit von Blockcopolymeren ausbilden. In Abbildung 5 sind typische Morphologien⁹ am Beispiel von AB-Blockcopolymeren des Systems Polystyrol(PS)/Polybutadien(PB) im strong segregation limit (SSL) dargestellt.

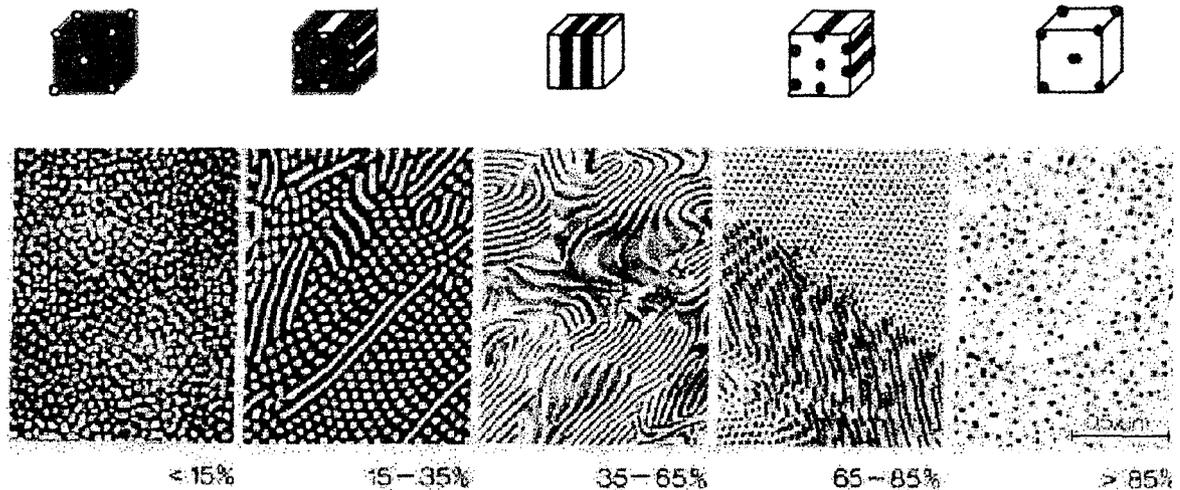


Abb.5: Morphologietypen im SSL(strong segregation limit) mit TEM Bildern für PS-PB Diblockpolymer nach MOLAU¹⁰

Mit zunehmendem Polystyrolanteil verändert sich die Morphologie in der PB-Matrix der PS-Kugeln über PS-Zylinder bis zu Lamellen bei symmetrisch aufgebauten Blöcken. Dabei wird immer der Morphologietyp ausgebildet, bei dem die freie Energie des mikrophasenseparierten Zustandes ein Minimum annimmt. Bei hohen PS-Anteilen kommt es zu einer Morphologieumkehr, wobei dann Polystyrol die schwarze und Polybutadien die weiße Matrix bildet. Zwischen zylindrischen und lamellaren Morphologien konnten in der Nähe des Phasenüberganges weitere Strukturen wie hexagonal modulierte bzw. perforierte Lamellen^{11,12} gefunden werden. Abbildung 6 zeigt dies anhand des Diblockcopolymeres Polystyrol(PS)/Polyisopren(PI). Mit zunehmender Temperatur geht das System in den ungeordneten Zustand über. Bei $T > T_{ODT}$ (order-disorder-transitions Temperatur) tritt dabei wieder Mischung auf. Diese Temperatur ist bei PS-PI Diblockpolymeren ($f=0.5$) 125°C ¹³

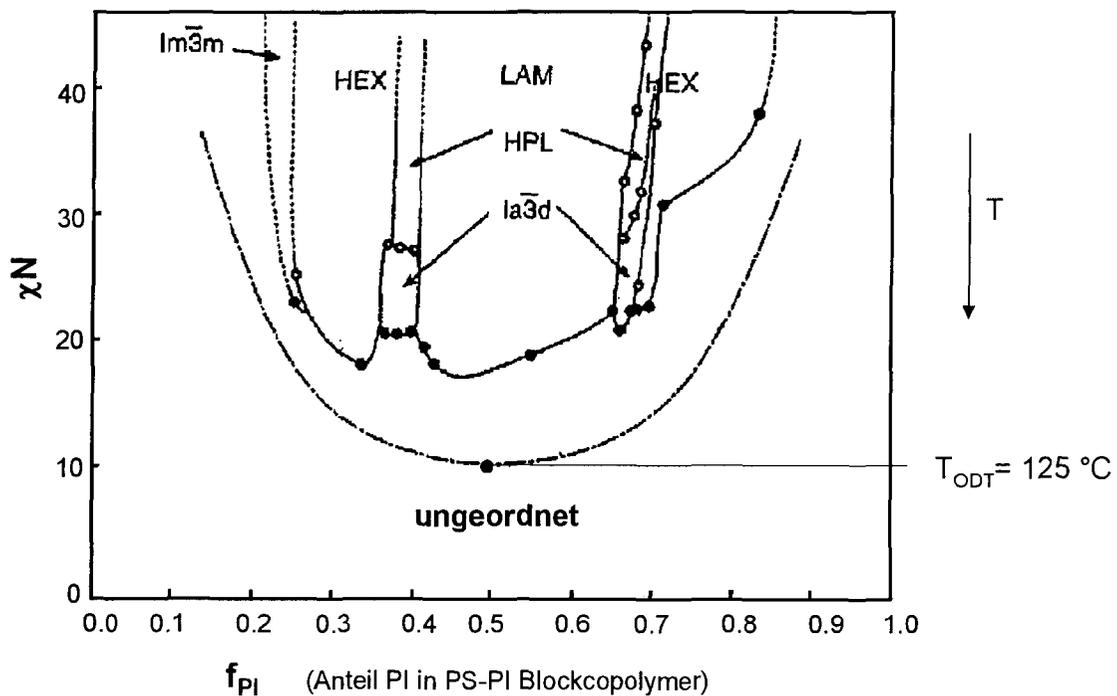
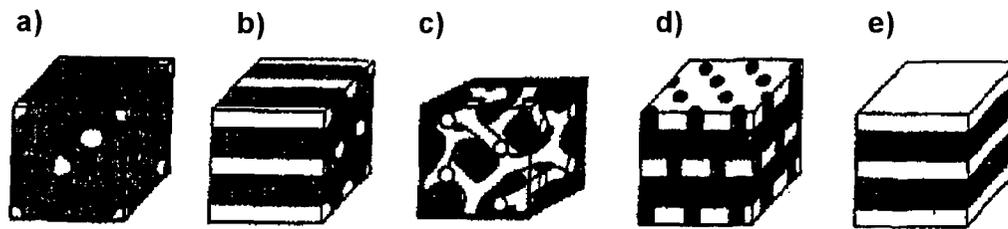


Abb. 6: Schematische Darstellung der Morphologien eines PI-PS Diblockcopolymeren in der Nähe des Phasenübergangs a) Kugel ($Im\bar{3}m$) b) Zylinder (hex) c) Gyroidstruktur ($Ia\bar{3}d$) d) perforierte Lamellen (hpl) e) Lamellen (lam). Der Volumenanteil von PI ist dabei durch f_{PI} gekennzeichnet

Durch Variation verschiedener Faktoren ist der Spielraum hinsichtlich neuer Morphologien noch längst nicht erschöpft. Neue Arbeiten¹⁴ beschäftigen sich mit Untersuchungen an ABC-Blockcopolymeren, die drei Wechselwirkungsparameter besitzen und neue Morphologien aufweisen.

Für die Darstellung von Blockcopolymeren sind in der Literatur zahlreiche Synthesewege beschrieben, die sich jedoch im wesentlichen auf einige wenige Methoden zurückführen lassen. Für alle Polymer-Blöcke ist es von großer Bedeutung, dass sie einheitliche Struktur und enge Molekulargewichtsverteilung besitzen.

Darstellung von Blockcopolymeren durch sequentielle Monomeraddition:

Die lebende Polymerisation bietet einen direkten Zugang zur Herstellung der Blockpolymere. Diese ist dadurch gekennzeichnet, dass nach der vollständigen Umsetzung des Monomers zum Makromolekül mit definierter Molmasse die Kettenenden weiterhin aktiv vorliegen. Durch Abwesenheit von Übertragungs- und Abbruchsreaktionen ist durch Zugabe eines anderen Monomers die Darstellung von Blockpolymeren mit definierter und einheitlicher Polymerarchitektur möglich. Der Synthesemechanismus kann dabei je nach Monomertyp lebend kationisch², lebend anionisch oder lebend radikalisch erfolgen⁴. Hergestellt werden dabei durch monofunktionelle Initiatoren AB-Diblock bzw. ABA- oder ABC- Triblock Strukturen bzw. sternförmige Polymere durch bi-, tri- bzw. mehrfunktionelle Starter (Abbildung 2)

Darstellung von Blockcopolymeren durch Kombination von Polymerisationsmethoden „site transformation“

Üblicherweise wird versucht, Blöcke nur durch einen Polymerisationsmechanismus herzustellen. Nicht alle Monomere sind jedoch durch jeden beliebigen Prozess polymerisierbar. Dies limitiert die Anzahl der in der Praxis gewünschten Kombination von Monomeren im Blockpolymer. Dieses Spektrum lässt sich durch sogenannte „site transformation“ Reaktionen erweitern. Diese Synthesestrategie ändert den Polymerisationsmechanismus passend zum jeweiligen Monomer. Diese sehr beliebte Methode wird auch makromolekulare Initiation (Makroinitiator) genannt². Der Aufbau eines Blockcopolymers erfolgt dabei erst nach Umfunktionalisierung (Transformation) der Kettenenden des ersten Polymers durch Polymerisation des zweiten Monomers mit einem unterschiedlichem Polymerisations-Mechanismus (Abbildung 7).

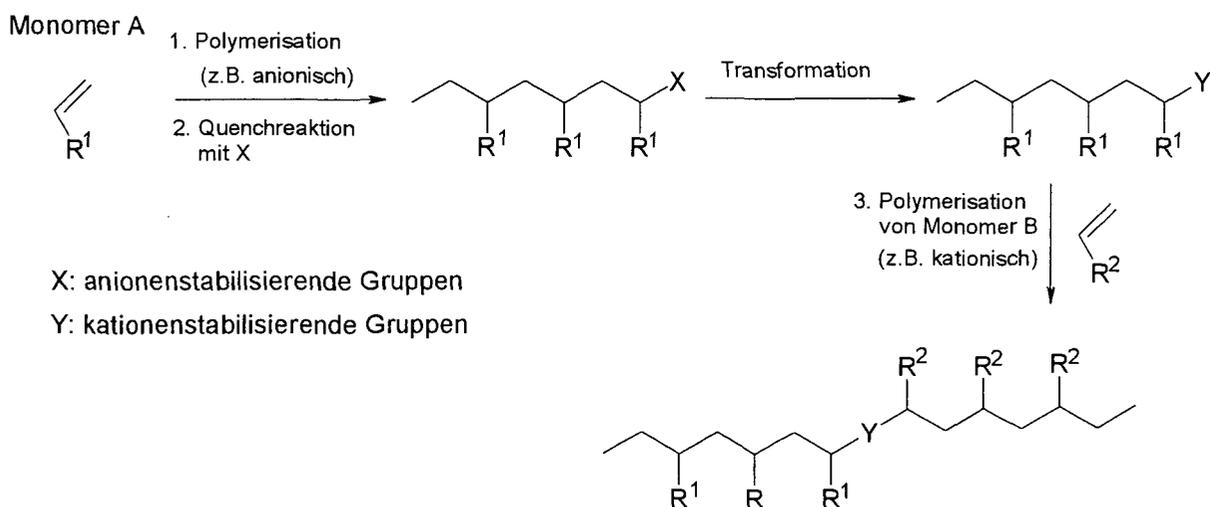


Abb.7 : Syntheschema zur Herstellung von AB Diblockcopolymer durch Kombination verschiedener Polymerisationsmechanismen

Diese Methode ist zwar sehr wertvoll, bringt aber auch sehr hohe Anforderungen mit sich, da jeder einzelne Schritt kontrolliert und eine 100%ige Transformation voraussetzt. Jede makromolekulare Kette, die im zweiten Schritt kein aktives Zentrum (Y) enthält, kann die Polymerisation des zweiten Monomers nicht initiieren und führt somit zu Homopolymer-Verunreinigungen im Blockpolymer.

Darstellung von Blockcopolymeren durch Kopplung von telechelen Bausteinen

Da nicht alle Monomere durch einen gleichen bzw. lebenden Mechanismus hergestellt werden können, bietet die klassisch organische Synthesechemie durch chemische Transformation funktioneller Gruppen an ein oder mehreren polymerisierten Blöcken weitere Kombinationsmöglichkeiten für Blockcopolymer. Es ist wichtig eine Synthesestrategie auszuarbeiten, die sehr effizient und ohne Veränderung der Polymere selbst (z.B.: Polymerabbau, Vernetzungen,...) stattfindet. Viele Reaktionen zur Darstellung von funktionalisierten Polymeren und die daraus resultierenden Blockpolymere sind bereits literaturbekannt^{Fehler! Textmarke nicht definiert.}

So werden beispielsweise telechele Azid-Polymerblöcke an alkinterminierte Blöcke zu Triazolen verknüpft¹⁵. Polymere mit Carbonsäuren bzw. Säurechloriden reagieren mit Alkoholen zu Estergruppen^{16,17}. Eine weitere Möglichkeit bieten die Isocyanat-OH bzw. Isocyanat-Amin Verknüpfungsstrategien zu Carbamaten¹⁸ bzw. Harstoffverbindungen¹⁹. Die chemische Kopplung der endfunktionalisierten Polymere ist dabei sehr vielfältig und wird über die jeweilig passenden Endgruppen erzielt. In Abbildung 8 sind einige dieser Strategien angeführt.

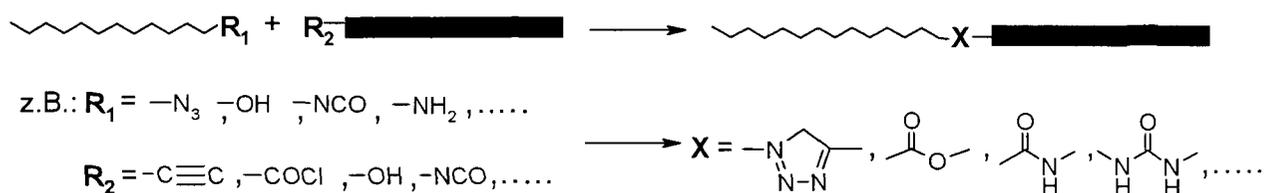
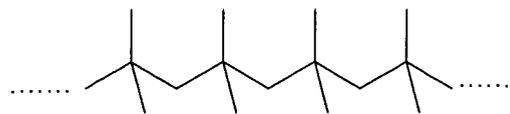


Abb 8: Kopplung von zwei telechelen Polymerblöcken

Durch diese unterschiedlichen Synthesestrategien wird eine große Palette an verschiedenen hart-weich Blockcopolymeren mit den Eigenschaften von TPE erreicht. Ein sehr großes Interesse liegt dabei an der Herstellung im industriellen Maßstab, wobei viele TPEs bereits kommerzialisiert wurden. So werden zum Beispiel Blockcopolymeren mit Polystyrol (PS) als Hartsegment und Polybutadien (PB) bzw. Polyisopren (PI) als Weichsegmente großtechnisch hergestellt²⁰. Man erhält diese Blockpolymere je nach PS, PB oder PI-Gehalt mit unterschiedlichen

Hartsegmentanteil und mit verschiedenen mechanischen Eigenschaften. Obwohl diese käuflichen Blöcke hervorragende TPE Eigenschaften besitzen, gibt es dennoch unerwünschte Eigenschaften wie zum Beispiel geringe Oxidationsstabilität durch den ungesättigten Charakter der Butadien bzw. Isopren-Monomere, als Weichsegmente. Polyisobutylen (PIB) kann als alternative Komponente anstelle von PI und PB verwendet werden. Erst kürzlich wurde deshalb die Herstellung eines Triblockcopolymers mit PIB als elastomere Komponente und Polystyrol als Hartsegment im industriellen Maßstab verwirklicht^{21, 22}. Dieses Polymer besitzt exzellente Stabilität gegenüber Oxidation, Lösungsmittel sowie Hitze. PIB ist im Gegensatz zu PI ein rein aliphatischer, weicher und chemisch inerte Werkstoff.



Polyisobutylen (PIB)

Ein weiterer großer Vorteil dieses Polymers liegt in seiner Biokompatibilität²³, da PIB weder toxisch noch reizend ist und daher in vielen Anwendungsgebieten wie zum Beispiel Kosmetikindustrie²⁴, Pharmakonzernen²⁵, etc. zum Einsatz kommen kann. Die Blockpolymere, die PIB als Weichsegmente beinhalten, zeichnen sich weiters durch außergewöhnlich gute Dampfdurchlässigkeit aus², was im Bereich der Dichtungs- und Verpackungsindustrie von großer Bedeutung ist.

Isobutylen kann nur kationisch unter Bildung von PIB polymerisiert werden. Anfang der 80er Jahre beschrieb Kennedy ein neues Konzept der LCCP²⁶ (living carbocationic polymerization) um diesen Mechanismus zu kontrollieren. Die kationische Synthese von Polyisobutylen erfolgt dann nach einem „quasilebenden“ Mechanismus²⁷. „Quasilebende Polymerisationsbedingungen“ werden dabei durch (1) kontrollierte Initiation, (2) reversible Deaktivierung des aktiven Zentrums und (3) Bedingungen die den Kettentransfer unterdrücken erreicht.

Zur kontrollierten Initiation wird ein Agens benötigt das die Kettenreaktion startet. Dabei geht man von tertiären Chloriden^{28,29}, tertiären Alkoholen³⁰, tertiären Estern³¹, tertiären Ethern³², tertiären Peroxiden³³ und Epoxiden^{1,34} aus (Abbildung 9).

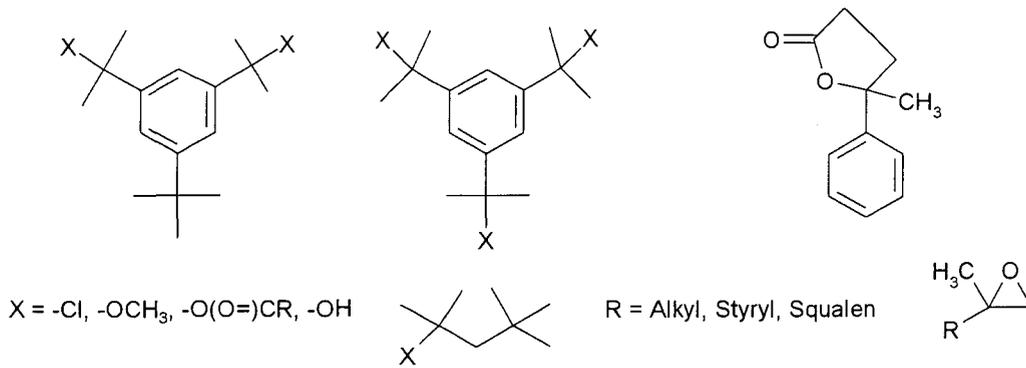


Abb.9: Startermoleküle zur kationischen Polymerisation von Isobutylene

Zusammen mit einer Lewis-Säure (Coinitiatoren), wie z.B. $TiCl_4$ ^{35,36}, $AlCl_3$ ³⁷ oder BCl_3 ³⁸ werden die Initiatoren aktiviert. Tertiärer Carbokationen haben sich als besonders geeignet erwiesen, da die Aktivität des Carbeniumions ausreicht um an die Doppelbindung des Isobutylens zu addieren. Die Assoziation des Co-Initiators verläuft dabei nach einem Mechanismus 2. Ordnung, wobei sich das wesentlich schwächere $TiCl_5^-$ Ion zum stabileren $Ti_2Cl_9^-$ Dimer umsetzt³⁹. Diese Initiator/Co-Initiator Systeme liegen in einem thermodynamischen Gleichgewicht vor, wobei nur die dissoziierte Spezies aktiv ist. Kinetische Studien zeigten, dass die Polymerisation durch Ionenpaare erfolgt und das Gleichgewicht sehr stark auf der Seite der kovalenten, inaktiven Spezies liegt^{40,41,42}.

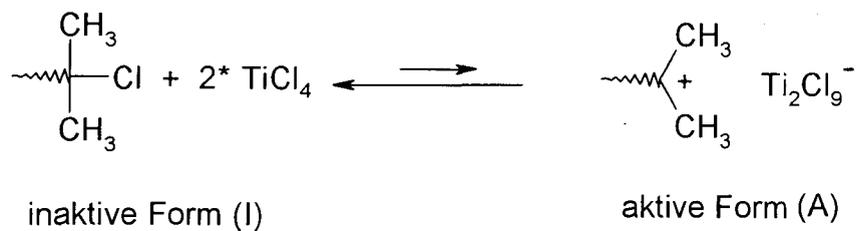


Abb. 10: Gleichgewichtsreaktion des Initiator/Co-Initiator Systems.

Wichtig ist bei der Wahl des Initiators, dass das gebildete Carbeniumion einerseits ausreichend reaktiv ist und andererseits eine gewisse Stabilität bzgl. äußerer Einflüsse aufweist.

Der entscheidende Unterschied der quasilebenden zur „lebenden Polymerisation“ ist die Reversibilität des Gleichgewichtes zwischen der inaktiven und aktiven Form des Kettenendes. Während bei echt-lebender Polymerisation idealerweise weder Kettenabbruch noch Kettentransfer auftritt, ist bei der quasilebenden Polymerisation reversibler Kettenabbruch möglich. Dieser reversible Kettenabbruch muss eine höhere Geschwindigkeit als die Propagation aufweisen, weshalb im Vergleich zum

Kettenwachstum das Gleichgewicht der auf Seiten der inaktiven Form ist. Abbildung 11 verdeutlicht den reversiblen Kettenabbruch durch A = aktive Form und I = inaktive Form. M repräsentiert in der Abbildung 11 das olefinische Monomer. Jedes weitere Kettenglied gibt dabei das Kettenwachstum an.

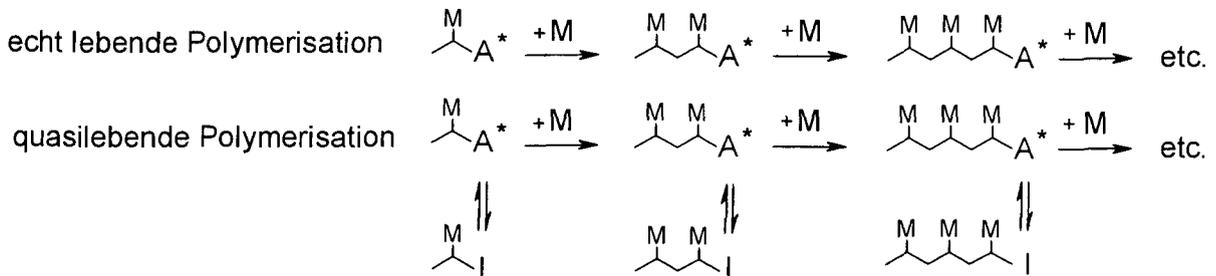


Abb.11. Unterschied von echt lebenden und quasilebenden Reaktionsmechanismus

Das Kettenwachstum erfolgt durch das entstandene Carbokation. Dieses addiert als starkes Elektrophil an die Doppelbindung des Isobutylens und initiiert somit die kationische Polymerisation.

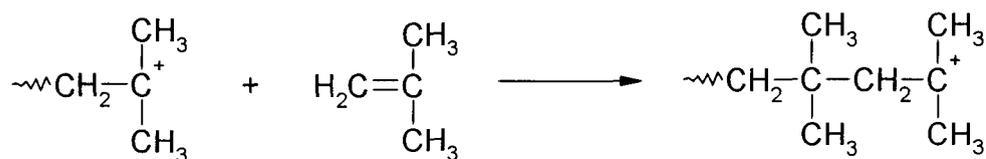


Abb. 12: Kettenreaktion von Isobutylen, initiiert durch ein stabilisiertes, tertiäres Chlorid

Dabei wird der Polymerisationsgrad aus dem Verhältnis der Stoffmengen des eingesetzten Monomers und des Initiators berechnet.

$$DP = \frac{n_{\text{Monomer}}}{n_{\text{Initiator}}}$$

Wenn die Initiierungsgeschwindigkeit größer als die Wachstumsgeschwindigkeit ist kann die Polydispersität (D) als Poissonverteilung dargestellt werden⁴³:

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

Dabei ist M_w das Gewichtsmittel der Molmasse und M_n deren Zahlenmittel während DP den Polymerisationsgrad des Polymers angibt. Wie aus Formel 1 ersichtlich, strebt die Polydispersität im Idealfall mit zunehmender Molmasse gegen 1.

Wie bereits erwähnt liegen nach Beendigung der Reaktion (vollständiger Monomerverbrauch) die aktiven Kettenenden vor. Diese Eigenschaft der LCCP gilt

als wertvolles Werkzeug zur Herstellung von Blockcopolymeren über sequentieller Monomeraddition und zur Einführung funktioneller Gruppen am Homopolymer durch Abbruch mit geeigneten Nucleophilen.

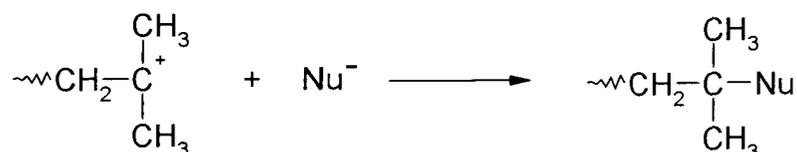


Abb. 13: Quenchreaktion mittels Nucleophil.

Zur Darstellung von Blockcopolymeren müssen die Übertragungsreaktion zum zweiten Monomer mit Nucleophilen, die zusätzlich polymerisierbare Doppelbindungen aufweisen (z.B.: Styrol⁴⁴, Vinylether⁴⁵ und Heterozyklen⁴⁶) erfolgen. Eine effiziente Kopplung wird nur dann erreicht, wenn eine quantitative „Crossover Reaktion“ zum zweiten Monomer stattfindet. Dies ist gewährleistet, wenn beide Monomere gleich reaktiv sind bzw. wenn das reaktivere Monomer zuerst polymerisiert wird. Weiters ist die Stabilität des lebenden Kations von hoher Wichtigkeit. Durch die Abschätzung dieser Faktoren, zusammen mit den Reaktionsbedingungen, gibt es nur eine geringe Auswahl an Monomeren, die direkt vom lebenden PIB gestartet werden können.

Durch Zusatz von Nucleophilen (Quencher) kann die Endstelle gezielt terminiert werden, wobei eine Vielzahl von funktionellen Gruppen am Polymerende zugänglich werden. Dabei ist es nur einer geringen Anzahl von Nucleophilen möglich das Polymer direkt abzuquenchen. Mögliche Quenchreagenzien sind ATMS⁴⁷, Stannane, Furane⁴⁸ bzw Diphenylethylene (DPE)³⁶ (Abbildung 14).

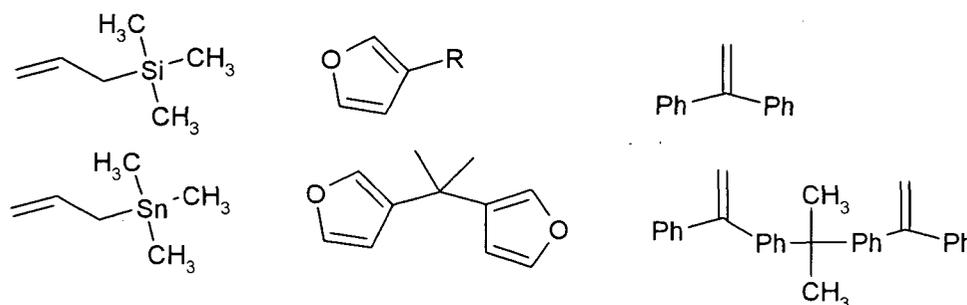


Abb.14: Quenchreagenzien zur kationischen Polymerisation von Isobutylene

Aus sterisch und thermodynamischen Gründen tritt in DPE und DPE-Derivaten keine Homopolymerisation ein. Es bildet sich ein endständiges, vollständig ionisiertes und stabilisiertes Carbokation. Durch die Addition von passenden Nucleophilen an das Intermediat können weitere Endgruppen, wie Methoxy⁻³⁶, Amin^{-49,50}, Carbonyl⁻⁵¹, Ester- und Carboxylatgruppen⁵² in das Polymer eingebracht werden. Durch

Einbringen verschiedener funktioneller Gruppen in das DPE-Molekül kann eine Vielfalt von Endtelechelen Polymerstrukturen dargestellt werden⁵³ (sh. Abbildung 15).

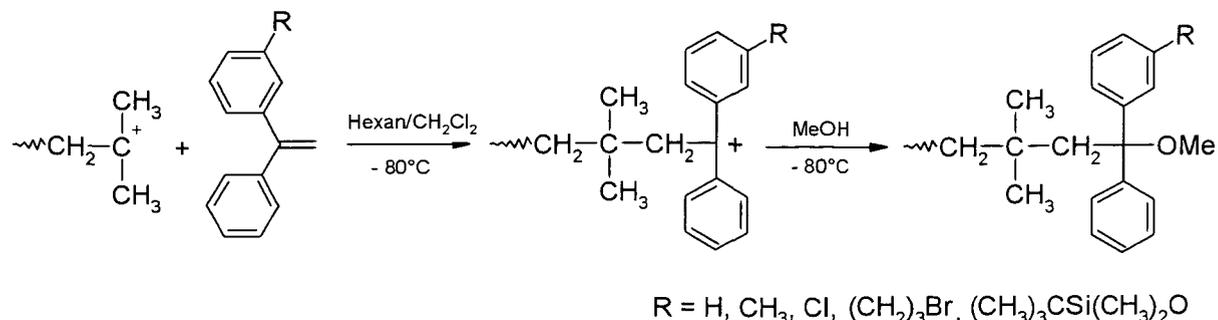


Abb.15: Endfunktionalisierung durch Quenchreaktion mit DPE bzw. DPE-Derivaten

Führende Forscher in der Polyisobutylenchemie wie Faust, Fodor und Bae zeigten erst kürzlich⁵⁴, dass die Quencheffizienz nur bei einem System -80°C / CH_2Cl_2 :Hexan (bzw. CH_3Cl :Methylcyclohexan) 4:6 (v:v) / TiCl_4 erreicht wird. Durch die Substituenten ändert sich zwar die Quenchzeit, die niedrige Temperatur muss jedoch in allen Fällen beibehalten werden²⁷. Bei höheren Temperaturen tritt im Polymerisationsprozess β -Proton-Eliminierung auf¹.

Durch die erfolgreiche Kopplung mit DPE wurden in weiteren Untersuchungen Quenchreagenzien mit zwei DPE-Komponenten eingesetzt. Hierbei zeigte sich, dass es bei einer direkten Verbindung der 2 DPE-Einheiten zu einer Delokalisierung der positiven Ladung auf das Arylzentrum kommt. Diese Resonanz deaktiviert die zweite Doppelbindung wodurch man lediglich monoaddierte Produkte erhält²⁷ (Abbildung 16).

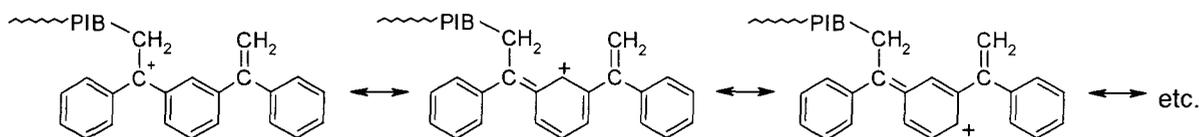


Abb.16: Delokalisierung der positiven Ladung im Bi-DPE

Weitere Untersuchungen zeigten, dass durch Trennung der DPE-Einheiten durch eine Spacergruppe die Aktivität beider Doppelbindungen gewährleistet wird⁵⁵. Somit wird die Delokalisierung der positiven Ladung verhindert. Durch einen aktivierenden Rest in para Stellung (z.B.: R = CH₃) wird die Elektronendonorfunktion der Doppelbindung zusätzlich erhöht (Abbildung 17).

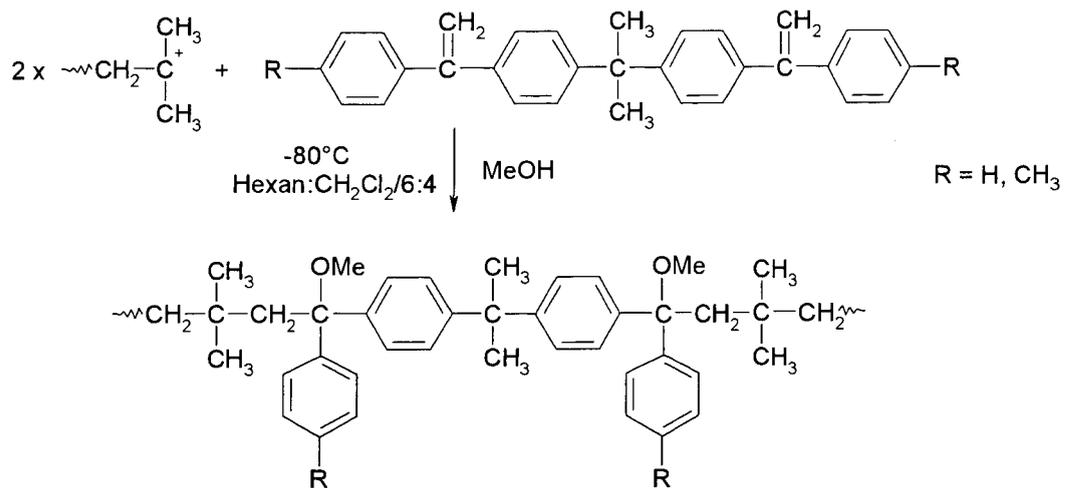


Abb.17: Quenchreaktion mit doppelten DPE

Wie bei den meisten Polymerisationstypen gibt es auch bei der lebenden kationischen Polymerisation unerwünschte Nebenreaktionen (Kettentransfer und Abbruchreaktionen). Durch die hohe Reaktivität des Carbokations ist das geladene, reaktive Zentrum sehr instabil und kann zur Ausbildung von Doppelbindungen führen⁵⁶. Durch einen Kettentransfer entstehen sowohl exo als auch endo olefinische Gruppe wie in Abbildung 18 ersichtlich ist.

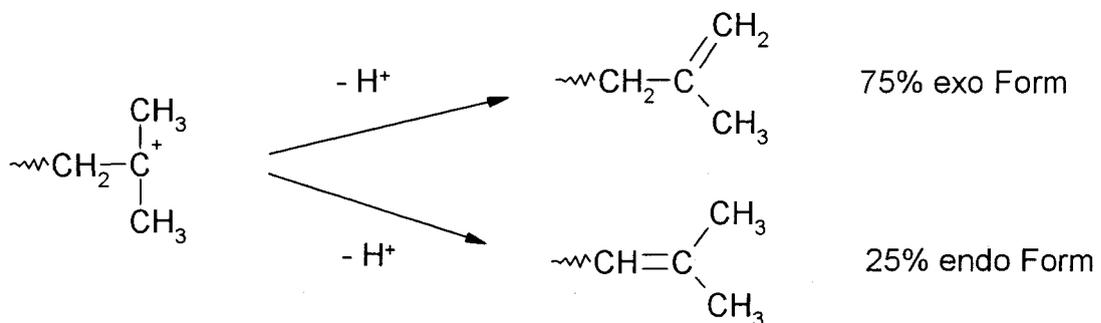


Abb.18: Kettentransferreaktion durch Proton Eliminierung

Dabei kann die exo-Form mit einem weiteren Kation der Kette reagieren und führt zur Duplizierung der Polymerketten². Die endo-Form hingegen bleibt als Doppelbindung erhalten, da sie aufgrund ihrer sterischen Hinderung an einer solchen Reaktion nicht teilnimmt. Sie wird im NMR als innenliegende Doppelbindung detektiert. Sämtliche Nebenreaktionen wirken sich negativ auf die Polydispersität aus, da vorhandene Polymerketten frühzeitig terminiert werden und dabei neue Makromoleküle initiiert werden können.

Die Zurückdrängung dieser unerwünschten Nebenreaktionen wird durch „Stabilisierung“ des Carbokations erreicht. Diese wird einerseits durch das

Gleichgewicht der aktiven-inaktiven Form, andererseits durch Zusatz von organischen Basen erzielt^{35,57}. Die Reduzierung der Nebenreaktionen wirkt sich positiv auf die Polydispersität ($P_d < 1.1$) und auf die aktiven Kettenenden aus. Die Basen dienen hierbei vorrangig als Fänger für protische Verunreinigungen, wobei darauf geachtet werden muss, dass sie aufgrund ihrer eigenen Nukleophilie nicht an das Carbeniumion binden und somit die Kettenreaktion abbrechen. Deshalb geht man vorzugsweise von sterisch gehinderten Basen mit hoher Basizität aus, die durch sterisch anspruchsvolle Reste keine „reale“ Nukleophilie aufweisen (z.B.: Di-tert-butylpyridin(DtBP)). Abbildung 19 gibt einige Beispiele häufig verwendeter Basen und inerte Nucleophile.

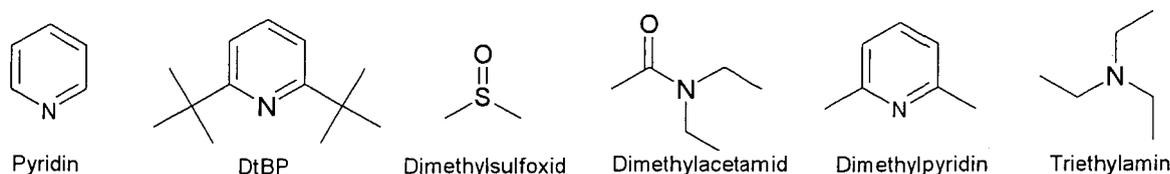
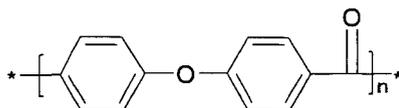


Abb.19: Abbildung einiger häufig verwendeter Basen

Eine sehr große Anzahl von hart-weich Polymerkombinationen wurde bereits hergestellt. Der Markt reicht dabei von extrem weichen Silikonkautschuk bis zu ultrastabilen Perfluorelastomeren. Dementsprechend groß ist daher das Anwendungsspektrum dieser TPEs (Weinflaschenstoppel, Abdeckungen, künstliche Organe,...). Das Hartsegment Polystyrol bzw. deren Derivate die nach dem lebenden Mechanismus mit PIB polymerisiert werden, decken ein breites Spektrum an brauchbaren Eigenschaften ab. Durch die daraus resultierende Alkylkette im Polymer wird jedoch nicht die erwünschte Stabilität bei hohen Temperaturen erreicht. Polymere mit harten, steifen und polyaromatischen Grundkörper (z.B.: verschiedene Polyester, Polyether bzw. Polyamide)⁵⁸ bieten sich durch die hohe Schmelztemperatur hervorragend zur Synthese von Hartblöcken in Blockcopolymeren an. Ein für derartige Anwendungen noch nicht untersuchtes Polymer stellt das aromatische Polyetherketon (PEK) dar.



Polyetherketone sind kristalline Polymere, welche seit ca. zwanzig Jahren erfolgreich großtechnisch synthetisiert werden und mit sehr guten mechanischen Eigenschaften und hoher thermischer und thermo-oxidativer Stabilität überzeugen⁵⁹. Neben ausgesprochen guter Lösungsmittel- und Chemikalienresistenz verfügen sie

über eine hohe Glasübergangstemperatur ($T_g=150^\circ\text{C}$) und Schmelztemperatur ($T_m=300^\circ\text{C}$). Polyetherketone werden in Bereichen der Elektronikherstellung oder in der chemischen Industrie als hochtemperaturbeständiges Polymer eingesetzt. Hergestellt werden diese Polymere nach einem Polykondensationsmechanismus. Der Aufbau des Polymers erfolgt dabei stufenweise vom Monomer über das Dimer, Trimer, usw. zum Polymer. Zu jeder Zeit sind reaktionsfähige Endgruppen vorhanden, welche in Folgereaktionen modifiziert werden können. Polykondensationsprodukte können zum einen durch difunktionelle Monomere (AA/BB-Polykondensate), zum anderen aus zwei verschiedenen funktionellen Gruppen im selben Molekül (A/B-Polykondensate), unter Abspaltung einer niedermolekularen Verbindung (z.B.: Wasser, ROH, HF,....), dargestellt werden (Abbildung 20).

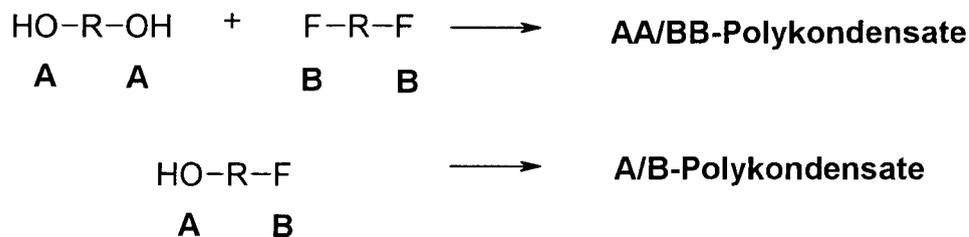
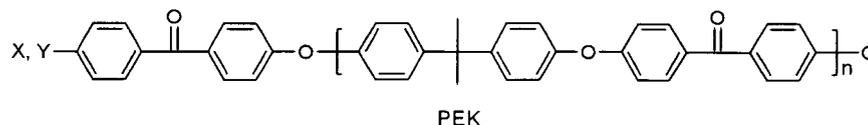


Abb.20: Monofunktionelle bzw. difunktionelle Monomerbausteine.

Je nach Wahl der Monomere lässt sich eine Vielzahl von Polyetherketonen mit unterschiedlichen Strukturen aufbauen. Alle besitzen jedoch eine Ether und Ketofunktionalität in der Hauptkette. Die Löslichkeit der Polymere wird durch Verhinderung der Kristallisation durch Einbau von z.B: nicht linearen Bisphenolen wie z.B.: Bisphenol A⁶⁰ erreicht.



Wichtig bei der Erzielung hoher Molekulargewichte ist:

- der vollständige Umsatz (99.9%)
- das exakte Molverhältnis der Komponenten
- der geringe Wassergehalt im System (<0.1%), da mehr Wasser bei ungleichen Molverhältnissen den Polymerisationsgrad drastisch senken würde.

Durch Variation der Molverhältnisse der Monomere A und B kann man gezielt Polymere mit definierten Molekulargewichten und definierten Endgruppen

synthetisieren. Eine Beziehung zwischen dem Molverhältnis der Monomere (q), dem Umsatz (p) und dem Polymerisationsgrad (P_n) liefert die Carother's Gleichung

$$\text{Carother's Gleichung} \quad P_n = \frac{1+q}{1+q-2qp} \quad q = \frac{\text{Monomer A}}{\text{Monomer B}}$$

bei **stöchiometrischen AA/BB-Polykondensationen** wird $q=1$ $P_n = \frac{1}{1-p}$

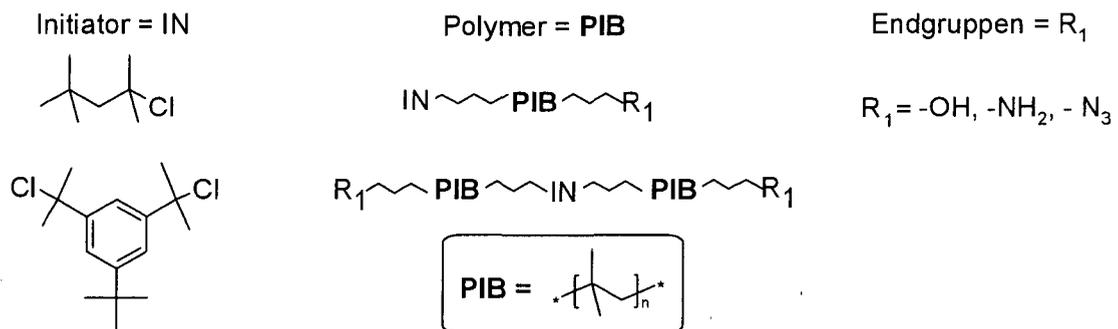
q ...Molenverhältnis der Monomere P_n ...Zahlenmittel des Polymerisationsgrades
 p ...Umsatz

Eine Kombination von harten Polyetherketon-Blöcken mit weichen PIB-Blöcken führen zur Darstellung von neuartigen thermoplastische Elastomeren. Ziel ist dabei eine Verbesserung der mechanischen und thermischen Eigenschaften eines neuen Kunststoffes durch das Vorliegen der harten PEK-Segmente mit geringer Dehnbarkeit und hohem T_g -Wert (150°C) und weichen PIB-Segmente mit hoher Dehnbarkeit und niedriger Glasübergangstemperatur (-60°C). Man erwartet durch die hohe Schmelz- und Glasübergangstemperatur, im Vergleich zu anderen Hartsegmenten, des steifen PEK-Baustein, erhöhte Formbeständigkeit in der Wärme. Die chemische Wärmebeständigkeit muss dabei durch eine stabile Atombindung im Makromolekülverband gewährleistet sein. Zu der Forderung nach Thermostabilität wird weiters die Elastizität durch das Weichsegment PIB gewährleistet. Durch die kovalente Bindung dieser beiden Blöcke ist das Vorliegen von individuellen, nicht durchdringenden Phasen möglich und soll zur Ausbildung von Mikrophasenseparation führen.

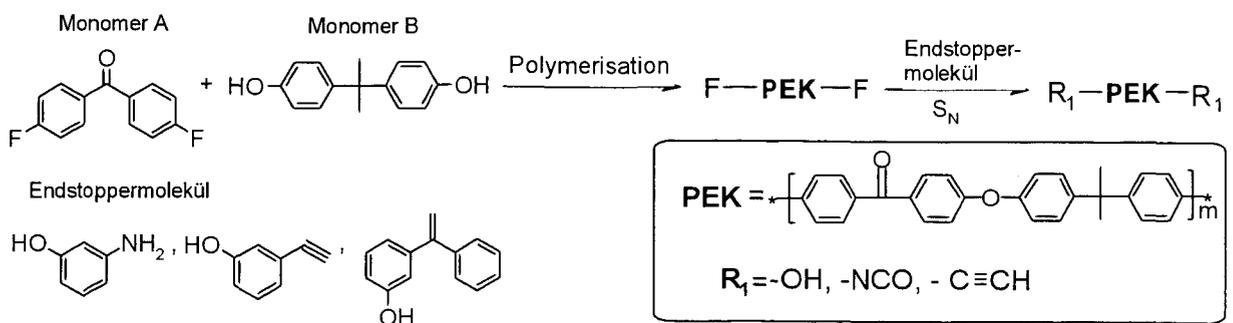
Problemstellung

Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung geeigneter Methoden zur Herstellung von Blockcopolymeren aus Polyisobutylen (PIB) - und Polyetherketonbausteine (PEK). Als Zielstrukturen sollten lineare Dreiblock- (A-B-A) und Multiblockcopolymere ((A-B)_n) dargestellt werden. Die kovalente Bindung zwischen den Polymerblöcken soll erfolgen dabei über reaktive Endgruppen. Diese sollten zuerst an den einzelne PIB und PEK Blöcken quantitativ und mit eindeutiger chemischer Struktur synthetisiert werden. Besonderer Wert bei der Verknüpfung auf eine hohe Temperaturstabilität gelegt.

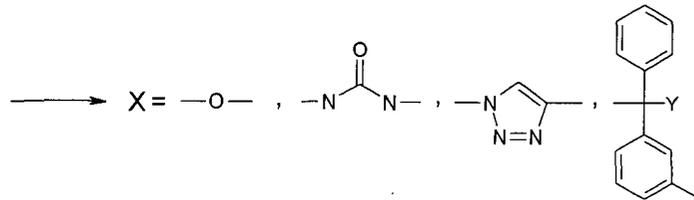
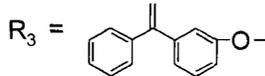
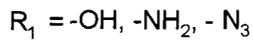
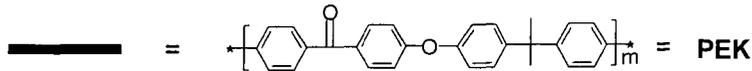
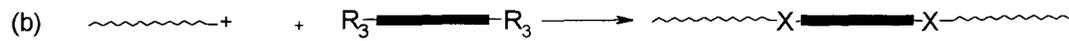
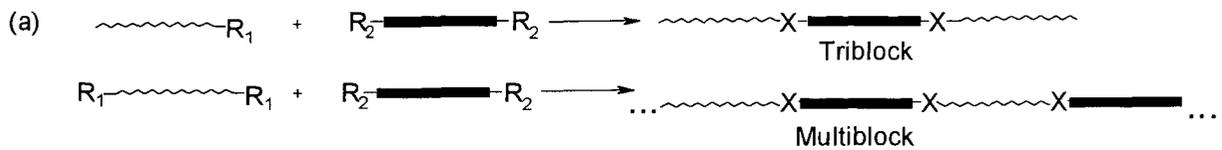
Die Basis zur PIB-Endfunktionalisierung bietet dabei die lebende kationische Polymerisation. Dabei sollten durch Verwendung von mono- und difunktionellen Startermolekülen definierte, molekular einheitliche Polymerstrukturen mit Molekulargewichten von 2000 – 20000 g/mol synthetisiert werden.



Die Darstellung der PEK-Blöcke basiert im Gegensatz zur Polyisobutylen-Synthese auf einen Polykondensationsmechanismus, wobei die Einführung der geeigneten funktionellen Endgruppen in weiterer Folge durch nukleophile Substitutionsreaktionen am Polymer möglich ist.



Die Verknüpfung der beiden Polymere sollte durch (a) chemische Kopplungsstrategien bzw. (b) durch direkte Quenchreaktion der lebenden PIB-Ketten erfolgen.



Durch die stark unterschiedlichen chemischen Eigenschaften der Polymere wird Mikrophasenseparation der so entstandenen Blockcopolymeren erwartet. Durch SAXS-Messungen und DSC-Messungen soll die Struktur der Blockcopolymeren auf das Vorliegen der zwei unterschiedlichen Phasen untersucht werden.

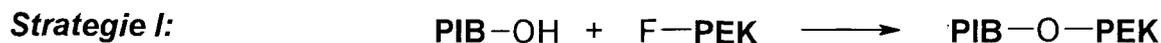
Allgemeiner Teil

Die Herstellung von Blockcopolymeren kann durch Synthesestrategien wie sequentielle Monomeraddition, „site transformations“-Reaktion bzw. Kopplung telecheler Bausteine verwirklicht werden (siehe Einleitung Seite 8 und 9). Die wichtigste Voraussetzung dabei ist eine effiziente Verknüpfungsstrategie um die Kopplung zwischen den Blöcken zu gewährleisten. Bei unvollständiger Verknüpfung kommt es zu Homopolymerverunreinigungen die sich in weiterer Folge nicht mehr aus dem Blockcopolymer abtrennen lassen.

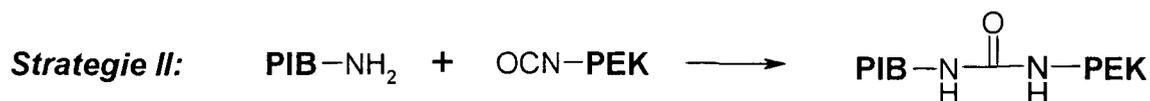
Die Herstellung von PIB- und PEK- Blockcopolymeren ist durch die unterschiedliche chemische Natur der beiden Polymere schwierig. Eine effektive Verknüpfungsstrategie wird durch reaktive Endgruppen der Homopolymere unter Ausbildung einer thermostabilen Bindung zwischen den Blöcken gefordert. Die möglichen Endgruppen im Polymer müssen dabei selektiv gewählt werden, damit bei der Kopplung zwischen den Blöcken weder Homopolymerabbau noch Vernetzungsreaktionen eintreten. Weiters muss bei einer homogenen Kopplungsstrategie beachtet werden, dass nur eine geringe Anzahl an Reaktionsmedien zum Lösen beider Polymere möglich sind.

Hinsichtlich dieser Forderungen werden verschiedene mögliche Synthesestrategien zur Kopplung ausgearbeitet (Strategie I – IV):

Eine erste Strategie involviert die nukleophile Substitutionsreaktion zwischen F-telechelen PEK und OH-telechelen PIB-Blöcken.



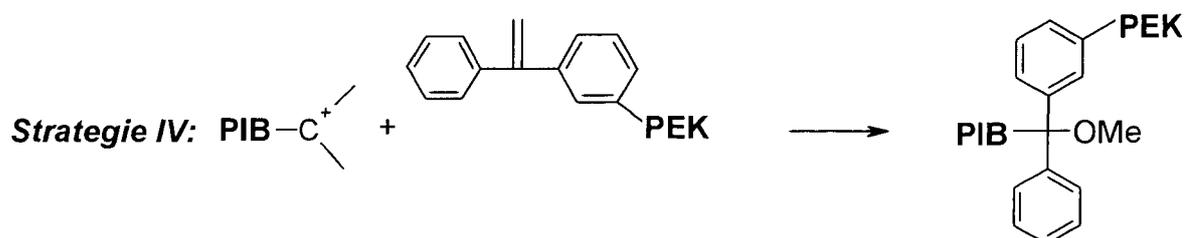
Als weiterer Zugang wird amino-telecheles PIB mit isocyanat-telechelem PEK gekoppelt. Aufgrund der Reaktionsfähigkeit soll ausschließlich die stabile Harnstoffbindung entstehen.



Als dritten Ansatz wird eine 1,3-dipolare-Cyloaddition unter Beteiligung von Acetylenen und Aziden ausgearbeitet. Diese erst kürzlich entdeckte „Click-Chemistry“⁶¹ - Strategie verbindet die beiden Reaktanden unter Bildung eines 1,2,3-Triazoles.



Als vierte Strategie wird ein Direktquench von Diphenylethylterminierten PEK angestrebt. Makromonomere mit einer endständigen nicht polymerisierbaren 1,1-Vinyliden Gruppe eignen sich als Kopplungsreagens (siehe Einleitung Seite 14).



Ausgehend von **Strategie I – IV** werden verschiedene endfunktionalisierte Polymere hergestellt. Die Einführung der für die Verbindungen geeigneten, reaktiven Endgruppen im Polymerblock, kann durch verschiedene Reaktionen erfolgen. Dabei wird besonderer Wert auf einfache, effiziente Reaktionen gelegt. Wichtig ist bei diesen Synthesen eine quantitative Endfunktionalisierung und die Eindeutigkeit bezüglich Reaktionsverlauf und Blocklänge der telechelen Polymerblöcke.

In Kapitel 1 werden verschiedene Synthesen von PIB telechelen Polymeren beschrieben. In Kapitel 2 wird die Herstellung von endtelechelen PEK-Polymeren angeführt. In Kapitel 3 werden in weiterer Folge die Verknüpfungen dieser beiden Polymere beschrieben.

1. Synthese telecheler Polyisobutylene

Die lebende kationische Polymerisation von PIB ist ein effizienter Weg um telecheler Strukturen herzustellen. Die Funktionalisierung kann hierbei nicht nur durch geeignete Initiatoren erfolgen, sondern auch durch Quenchen und nachfolgenden Endgruppentransformationen⁶².

Beim Endquenchen beendet das Quenchreagens die Polymerisation und konvertiert somit die Kettenenden in die gewünschte funktionelle Gruppe. Dieser „one-pot“ Prozess ist wünschenswert, allerdings nur für eine kleine Anzahl von Nucleophilen möglich. Ein direkter Zugang ist hinsichtlich der geplanten Kopplungsreaktionen mit Diphenylethylen (DPE) (**11**) bzw. substituierte DPE-Derivate (**12**, **13**) durch Addition an das lebende Ende der PIB-Kette möglich. Da DPE und DPE-Derivate ausschließlich zur Monoaddition am Polymer⁵¹ führen, tritt keine Homopolymerisation ein. Es bildet sich ein vollständig ionisiertes Diphenylalkylkation, das durch Nucleophile, wie Ammoniak als Endquencher zum amino-telechelen Polymer darstellt (**4**, **5**) wird. Substituierte DPE-Derivate erzielen geschützte Phenol (**6**, **7**) - und Bromfunktionalität (**8**). Ebenso lassen sich Allylendgruppen direkt an das lebende Ende von PIB addieren. Durch eine Quenchreaktion mit Allyltrimethylsilan (ATMS) erhält man Allylfunktionalität (**9**, **10**).

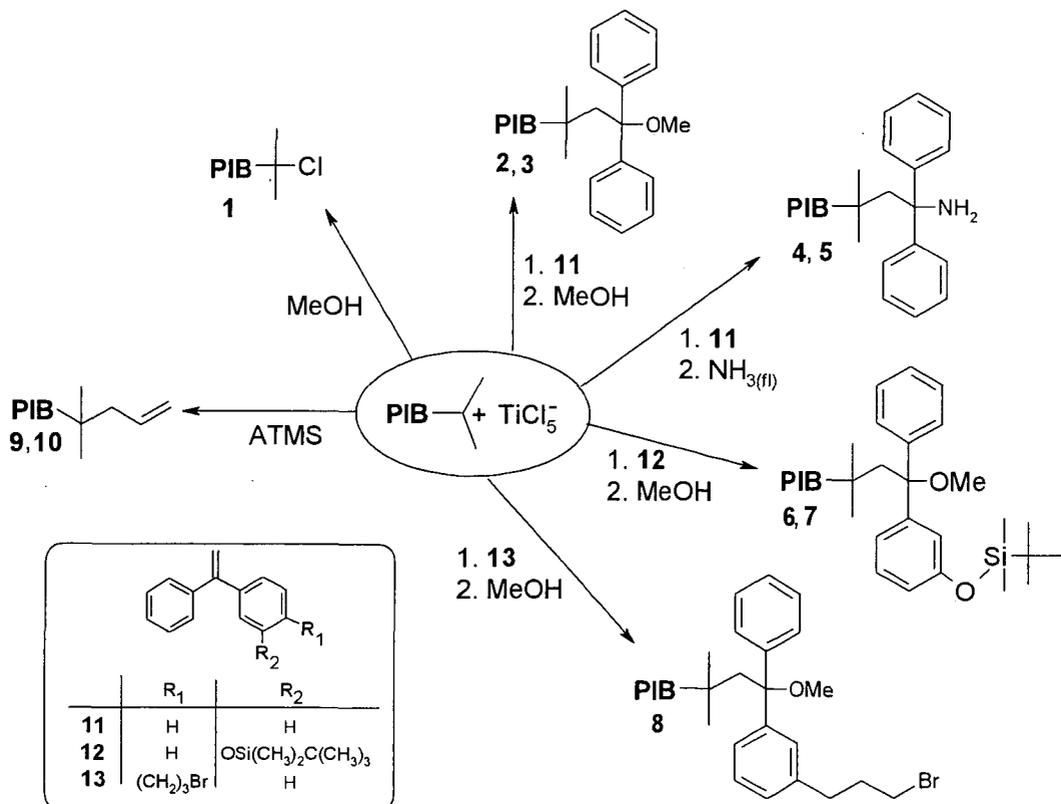
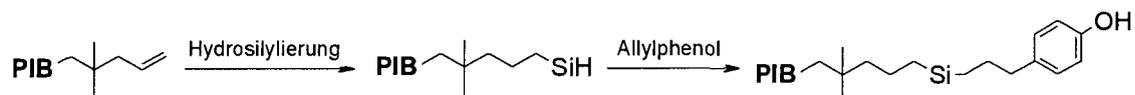


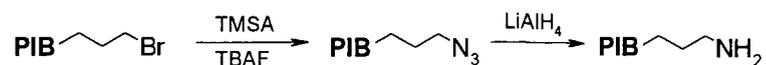
Abb.21: „one-pot“-Prozesse zur Endfunktionalisierung von PIB

Im Gegensatz dazu ist Endgruppentransformation⁶² ein Prozess der die über die Quenchreaktion eingeführte Endgruppe eines Polymers nachträglich modifiziert. Wichtig ist dabei eine quantitative Transformation in die gewünschte Endgruppe. Als Modifizierung am Polymer eignen sich prinzipiell alle der organischen Synthese zugänglichen Reaktionen. Da diese Reaktionen ohne Polymerabbau, Vernetzungsreaktionen bzw. Nebenreaktionen die das Polymer verändern ablaufen müssen reduziert dies die Möglichkeiten. Weiters ist durch die eingeschränkte Löslichkeit des Polyisobutylen in den meisten organischen Lösungsmitteln die Auswahl an Reaktionen limitiert.

Durch die geplanten Kopplungsreaktionen (siehe Seite 21 und 22) wird in einer ersten Synthesestrategie Phenol endterminiertes Polyisobutylen hergestellt. Die Basisreaktion bietet dabei die Karstedt-Reaktion⁶³. Dabei wird die Addition einer SiH Bindung an eine olefinische Doppelbindung, katalysiert durch Karstedtkatalysator (Platin-1,3-divinyltetramethyldisiloxan-Katalysator), gewählt. Mittels zwei stufiger Karstedt-Chemie wird die gewünschte Endfunktionalisierung erzielt.



Eine weitere Synthesestrategie zur primären Amin-Endfunktionalisierung stellt eine Substitutionsreaktion eines Bromids zum Azid durch Trimethylsilylazid (TMSA) und Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) mit anschließender Reduzierung durch Lithiumaluminiumhydrid (LiAlH_4) zum Amin dar.

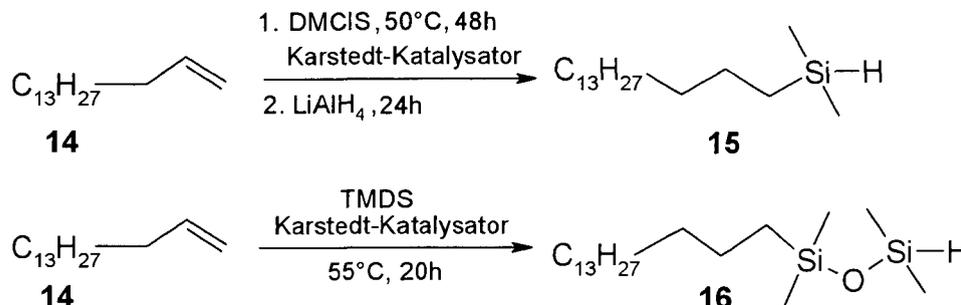


1.1. Hexadecen und Octadecylbromid als Modellverbindungen zur Synthese von telechelen PIB's

Die Synthese der dargestellten Modellsubstanzen dient vorrangig der Reaktionsoptimierung für die chemische Modifikation an PIB. Wie vorher erwähnt, ist dabei vor allem auf die Wahl des geeigneten Lösungsmittels zu achten, da Polyisobutylen nur in apolaren Medien, wie Chloroform, Methylchlorid, Tetrahydrofuran und Toluol löslich ist. Zusätzlich bietet die Zuordnung über ^1H - und

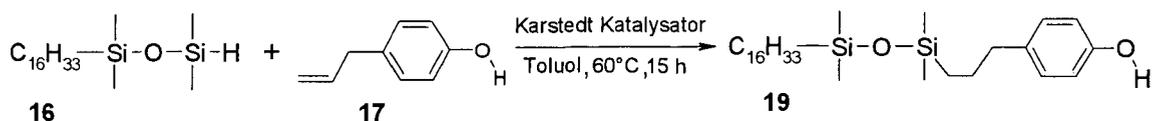
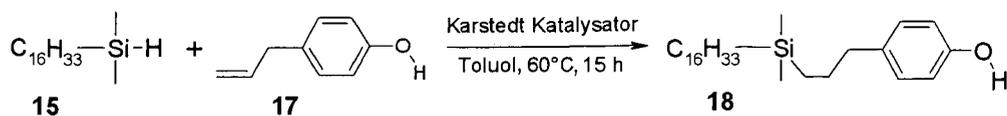
^{13}C -NMR-Spektroskopie wertvolle Informationen für die Reaktionsüberwachung und Strukturaufklärung am Polymerkörper.

1.1.1. Hydrosilylierung von Hexadecen



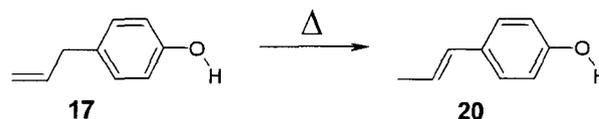
Die Hydrosilylierung wird mit zwei Silankomponenten durchgeführt. Erste Versuche mit 1-Hexadecen (**14**) werden in Anlehnung an die Literatur⁶³ mit 5-fachen Dimethylchlorsilanüberschuss (DMCIS) in Anwesenheit des Karstedt Katalysator (Platin-1,3-divinyltetramethyldisiloxan-Katalysator) zur Silylhalogenverbindung und anschließend durch Reduktion mit 40 fachen Überschuss an LiAlH_4 zur gewünschten SiH-Gruppe funktionalisiert (**15**). Die Aufarbeitung wird durch starkes Schäumen der Lösung sowie mehrmaliges Zentrifugieren zur Entfernung des LiAlH_4 Niederschlages erschwert. Aufgrund dieser Nachteile wird eine zweite Synthese ausgearbeitet. Dabei wird **14** mit der kommerziell erhältlichen Silankomponente 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan (TMDS) umgesetzt. Die Regioselektivität⁶⁴ der SiH Gruppe bei den Reaktionsbedingungen von 55°C und Zugabe von Kartstedt Katalysator ausgenützt. Das Rohprodukt wird destillativ gereinigt ($K_p = 125^\circ$ bei $p = 0.04$ mbar). Hierbei kommt es zu Ausbeuteverlusten da die zu hohe Temperatur Polymerisation des Silanes (**16**) bewirkt. Die Charakterisierung und Überprüfung zur Vollständigkeit der Modellverbindungen **15** und **16** erfolgen mittels ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektroskopie. Die Integration der Flächen im ^1H -NMR bei 3.9 ppm für das SiH-Proton in **15** bzw. bei 4.7 ppm für das SiOSiH-Proton in **16** im Verhältnis mit den Methylen bzw. Methylprotonen liefert vollständigen Umsatz. Es werden Ausbeuten von 72 % in Modell **15** und 37 % für das Modell **16** erhalten.

1.1.2. Anbindung von Phenol an hydrosilyliertem Hexadecen



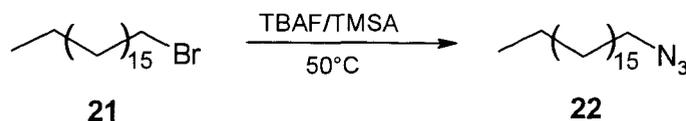
Aus sterischen Gründen wird 4-Allylphenol (**17**) als zweite Kopplungskomponente zur Karstedt Reaktion gewählt. Die Synthese von 4-Allylphenol nach bekannter Vorschrift⁶⁵ erfolgte bei -78°C durch Umsetzung von Allylanisol mit Bortribromid und anschließender Reinigung durch Säulenchromatographie im Laufmittel Hexan-EtOAc (9:1). Das 4-Allylphenol (**17**) wird dabei in Ausbeuten von 37% erhalten.

Als optimale Reaktionsbedingungen zur Karstedtkopplung stellen sich 15 Stunden Reaktionszeit im Lösungsmittel Toluol bei 60°C heraus. Wie im $^1\text{H-NMR}$ detektiert werden kann (CH_3 -Gruppierung bei 1.7 ppm, Doppelbindungsprotonen bei 5.6 und 6.3 ppm) tritt bei dieser Reaktion eine Isomerisierung der endständigen Doppelbindung von 4-Allylphenol (**17**) zum 4-Propenylphenol (**20**) auf.



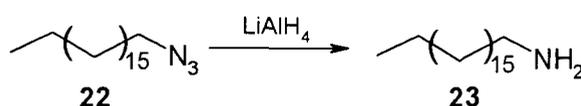
Das Rohprodukt wird über Säulenchromatographie in Chloroform-MeOH (98:2) von den Verunreinigungen gereinigt. Dabei erhält man **18** in 40%iger Ausbeute und **19** in Ausbeuten von 47% der Theorie.

1.1.3. Synthese von 1-Octadecylazid und 1-Octadecylamin



Aliphatische Azide lassen sich im Allgemeinen durch den Umsatz von Alkylhalogeniden mit Natriumazid in einer „ $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion“ herstellen. Die Wahl des Lösungsmittels spielt hierbei eine besondere Rolle. Dipolare aprotische

Lösungsmittel (z.B.: DMA, DMF, DMSO,...) eignen dabei ganz besonders zur Synthese von aliphatischen Aziden. So kann z.B. Benzylbromid mit Natriumazid in DMSO quantitativ umgesetzt werden⁶⁶. Anderen Lösungsmittel (z.B.: THF) können nur bedingt eingesetzt werden. In Anlehnung an eine Vorschrift in THF⁶⁷ zeigt die Reaktion von Octadecylbromid mit Natriumazid keinen Umsatz. Ein literaturbekanntes System⁶⁸ aus Trimethylsilylazid (TMSA) und Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) bringt ausgehend von 1-Octadecylbromid (**21**) die gewünschte Substitution zum Azid (**22**) in 88%iger Ausbeute. Bei diesem Reaktionssystem wird die geringe Nucleophilie des Trimethylsilylazids im Vergleich zu Metallaziden durch die Anwesenheit von Fluoridanionen verstärkt. Quantitativer Umsatz, keine Nebenproduktbildung und leichte Aufarbeitung lassen auf optimale Anwendung am Polymer schließen. Da ein 100%iger Umsatz bei 50°C in THF bereits nach 1 Stunde erzielt wird ist diese Strategie gut für die Endgruppenmodifikation an PIB geeignet.



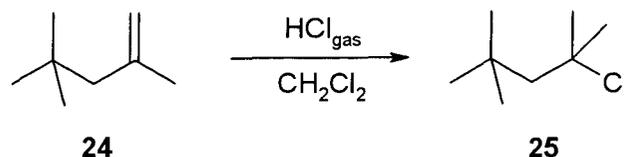
Die Reduktion von Aziden zu Aminen besitzt bereits ein breites Anwendungsspektrum. Eine Abstimmung von Reaktionszeit, Selektivität und Anwendung ist für quantitative Endgruppenmodifikation wichtig. Reaktionen mit Lithiumchlorid und Natriumborhydrid laut Literatur⁶⁹ bringen unvollständige Reduktion. Vollständige Umsatz zum Octadecylamin (**23**) wird durch eine 15 stündige Reaktion mit 20 fachen Lithiumaluminiumhydrid (LiAlH₄) Überschuss in Ausbeuten von 83% erhalten

1.2. Synthese der Initiatoren

Tertiäre Chloride eignen sich hervorragend als Starter für die lebend kationischen PIB-Polymerisation. Da sowohl monovalente als auch bivalente Polyisobutylene hergestellt werden, benötigt man zwei verschiedene Starter: 2-Chlor-2,2,4-trimethylpentan (**25**)²⁹ wird für die Synthese der monovalenten Polymere und 1-tert-Butyl-3,5-bis-(1-chlor-1-methyl-ethyl)-benzol (**29**)⁷⁰ für die bivalenten Polymere laut Literatur synthetisiert.

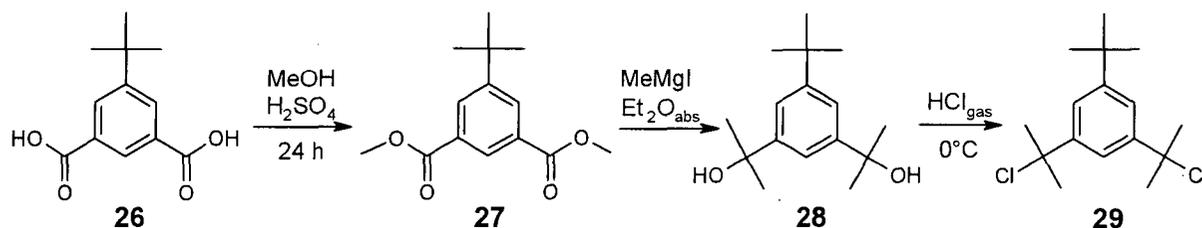
1.2.1. Synthese von 2-Chlor-2,2,4-trimethyl-pentan (25)

Der monovalente Starter kann über eine Einstufenreaktion direkt aus 2,2,4-Trimethyl-1-penten (**24**) dargestellt werden.



24 wird in Methylenchlorid gelöst und unter Eiskühlung mit gasförmiger HCl mehrere Stunden hydrochloriert und kann ohne weitere Reinigung direkt zur Polymerisation eingesetzt werden. Man erhält das Produkt 2-Chlor-2,2,4-trimethyl-pentan (**25**) in Ausbeute von 85-90% der Theorie.

1.2.2. Synthese von 1-tert-Butyl-3,5-bis-(1-chlor-1-methyl-ethyl)-benzol (29)



Der bivalente Starter wird aus 5-tert-Butyl-isophthalsäure (**26**) nach einer literaturbekannten Vorschrift synthetisiert²⁹. Zuerst bildet man den Dimethylester (**27**) welcher mit einem Methylmagnesiumiodid (MeMgI) in den entsprechenden tertiären Alkohol (**28**) umgewandelt wird. Der bivalente Starter wird im Anschluss durch Hydrochlorierung mittels HCl-Gas dargestellt. Dabei ist wichtig, dass während der gesamten Aufarbeitung das Produkt **29** keinen hohen Temperaturen ausgesetzt ist, da es sonst zur Eliminierung von HCl kommt. Eine wässrige Reaktionsführung mit wässriger HCl nach Literatur⁷⁰ erweist sich als unbrauchbar. Durch Einleiten von gasförmiger HCl erhält man Ausbeuten von 91 % zum dichlorierten Produkt **29**. Gereinigt wird das Endprodukt durch Umkristallisieren in n-Hexan.

1.3. Synthese von Polyisobutylen (PIB)

Mono und bivalente Polyisobutylen mit einer Molmasse von 2000 g/mol – 20 000 g/mol werden hergestellt. Da für Polymere über einem Molekulargewicht von 10000 g/mol die klassisch organische Spektroskopie keine eindeutige Aufklärung gibt werden diese Polymere nur mehr über GPC sowie bei einigen verschiedenen Endgruppen über Titration und IR-Spektroskopie charakterisiert. Die Herstellung von verschiedenen Molekülgrößen soll ein relativ breites Spektrum an Kettenlängen abdecken, damit es bei der Herstellung von Blockcopolymeren zu charakteristischen Merkmalen kommen kann. Die Synthese wird nach gängigen Vorschriften in Hexan-Methylenchlorid (1:1) durchgeführt wobei 2,6-Di-tert-Butylpyridin (DtBP) als „Protonenfänger“, Dimethylacetamid als Ligand und Titan-tetrachlorid als Katalysator verwendet wird. Wie aus Abbildung 22 ersichtlich ist kann eine Vielzahl von funktionellen Gruppen direkt durch Quench-Reaktionen an die lebenden Kettenenden des PIB eingebracht werden Aufgrund des lebenden Charakters der Polymerisation erhält man geringe Polydispersitäten, was vor allem im Hinblick auf die Darstellung definierter und einheitlicher Polymere eine wesentliche Rolle spielt.

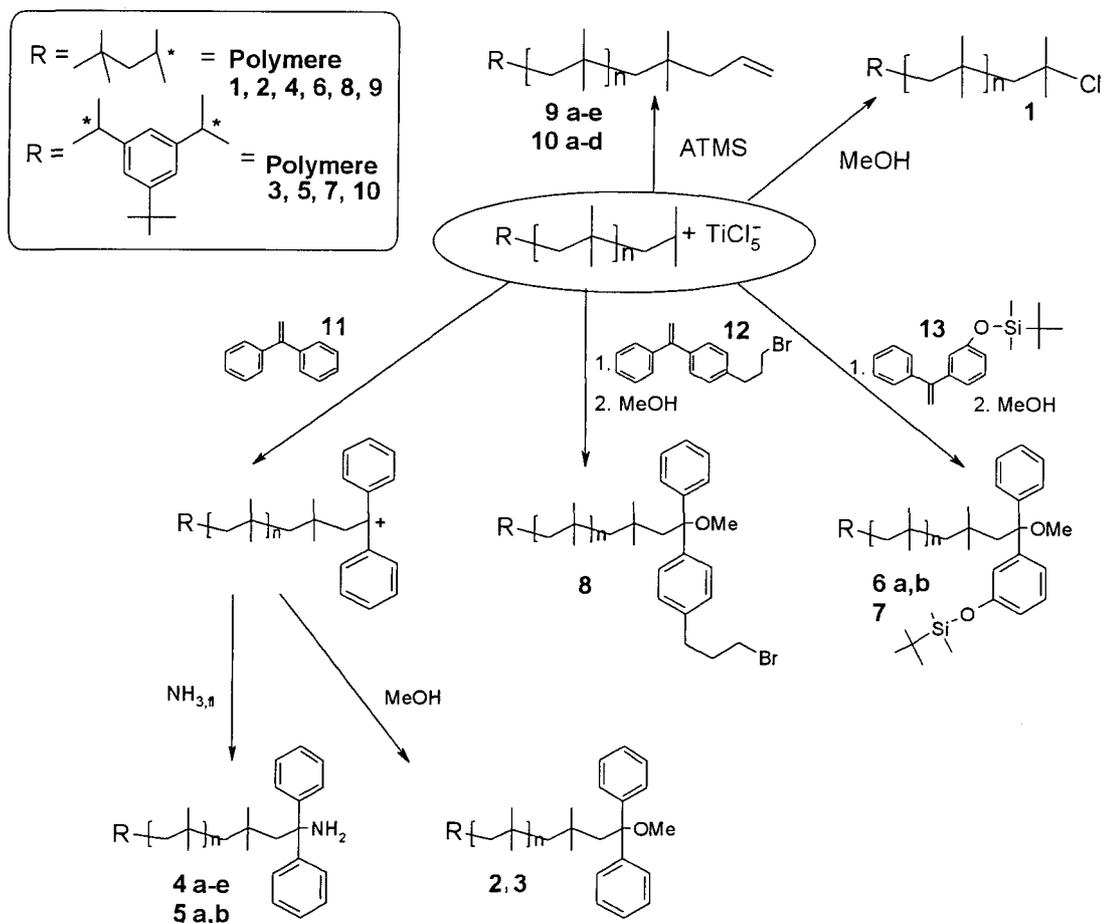


Abb.22: Endfunktionalisierung von PIB durch direkte Quenchreaktion von lebenden PIB-Ketten

Sämtliche für die Polyisobutylynsynthese verwendeten Apparaturen werden in heißem Zustand zusammengebaut, über eine „Vakuumlíne“ evakuiert und mit Argon belüftet. Dies soll verhindern, dass weder Wasser noch Sauerstoff in den Polymerisationsvorgang eingreifen können. Die synthetisierten Polymere werden durch Umfällen in Aceton gereinigt und je nach Größe und dadurch gegebene Löslichkeit in einer Ausbeute von 67-95% der Theorie erhalten (Tabelle 1). Bei der Polymerisation von Isobutylen muss auf mehrere Faktoren geachtet werden: Neben der Reinheit der eingesetzten Substanzen (Lösungsmittel und Reagenzien), muss man sicherstellen, dass vor allem die Starter in aktiver Form mit TiCl_4 vorliegen. Hierzu empfiehlt es sich 2-Chlor-2,2,4-trimethyl-pentan (**25**) frisch zu destillieren, bzw. 1-tert-Butyl-3,5-bis-(1-chlor-1-methyl-ethyl)-benzol (**29**) aus Hexan umzukristallisieren. Weiters spielt die Temperaturkonstanz während der Polymerisation eine wichtige Rolle. Zum einen bedingt eine hohe Reaktionstemperatur ($> -50^\circ\text{C}$) eine sehr langsame Polymerisationsgeschwindigkeit, was zu einem niedrigen Polymerisationsgrad und hoher Polydispersität führen kann. Bei sehr niedrigen Temperaturen ($T < -80^\circ\text{C}$) läuft die Polymerisation jedoch sehr schnell ab. Hierbei ist es möglich, dass die Geschwindigkeitskonstante für die Ionisierung des Starters gleich oder kleiner als die Geschwindigkeitskonstante der Propagation (Kettenwachstum) ist. Dies führt zu sehr schnellem Wachstum bereits initiiertter Ketten, während ein Teil des Starters noch in seiner inaktiven Form vorliegt („dormant form“). Dieses ergibt ebenso eine breitere Molekulargewichtsverteilung. Die Temperatur muss daher zwischen -80°C und -75°C gehalten werden. Tabelle 1 gibt die Synthese und Charakterisierungsdaten der lebend gequenchten PIB-Polymere an. Dabei wird der theoretische Polymerisationsgrad (DP_{th}) aus dem Polymerisationsgrad nach folgender Formel berechnet:

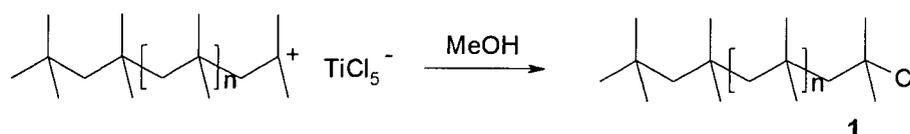
$$DP_{th} = \frac{M_{Theoretisch} - M_{Starter} - M_{Endgruppe}}{M_{Isobuten}}$$

Wie aus Tabelle 1 hervorgeht gibt es im Allgemeinen eine gute Übereinstimmung zwischen den theoretischen errechneten und den gemessenen GPC Molekulargewichten. Enge Verteilung der Molekulargewichte werden durch die Polydispersitäten zwischen 1.1 und 1.4 ausgedrückt. Das wiederum lässt auf einen lebenden Charakter der Polymerisation schließen.

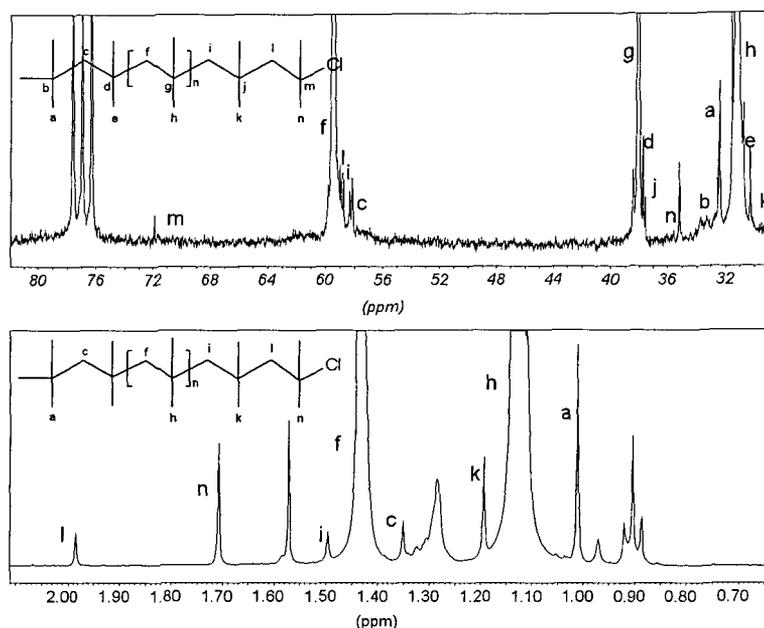
Tabelle 1: Synthese und Charakterisierung der PIB-Polymere 1 – 10

Polymer	Parameter				Charakterisierung		
	Starter	DP _{Th.}	Mn _{Th.}	Ausbeute [%]	Mn (NMR)	Mn (GPC)	Mw/Mn (GPC)
1	25	69	5150	77	5100	4350	1.1
2	25	59	3670	71	4240	2950	1.1
3	29	73	4730	68	5040	6300	1.3
4a	25	70	4230	82	5200	4140	1.1
4b	25	24	1680	69	3100	3510	2
4c	25	53	3350	83	2200	2160	1.2
4d	25	46	2930	67	3900	3550	1.2
4e	25	44	2820	76	3500	3640	1.2
5a	29	53	3612	74	3700	3300	1.2
5b	29	86	5450	85	5600	4550	1.2
6a	25	119	7120	77	8900	6000	1.1
6b	25	70	4510	72	6200	4660	1.2
7	29	101	6520	93	7300	6210	1.1
8	25	52	3480	82	3920	3520	1.2
9a	25	67	3980	74	3920	3250	1.1
9b	25	70	4120	86	5150	3450	1.3
9c	25	57	3390	81	3000	4200	1.4
9d	25	148	9090	92	7380	6900	1.4
9e	25	72	4250	79	3930	4590	1.3
10a	29	355	19060	83	13470	18600	1.1
10b	29	46	2850	72	3445	3150	1.3
10c	29	38	2430	81	2465	2270	1.2
10d	29	184	10622	95	9165	10200	1.2

1.3.1. Synthese von chlortelechelem Polyisobutylen (1)

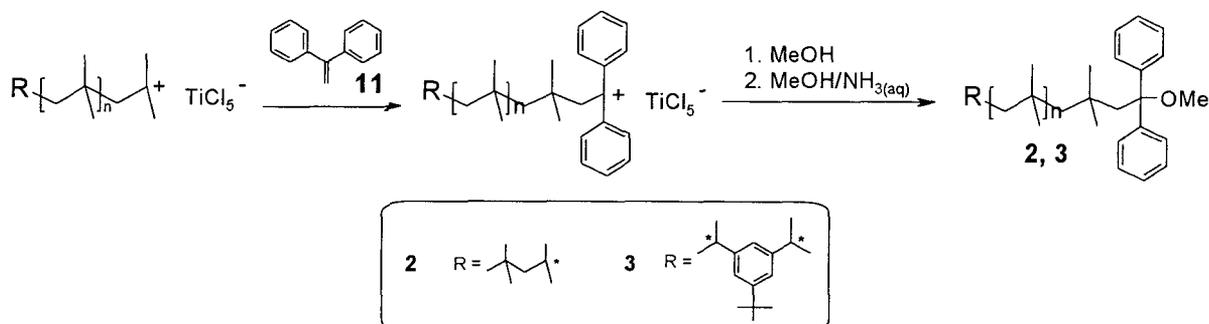


Die lebende kationische Polymerisation die von TiCl_4 cointiiert wird, gibt ausschließlich und quantitativ telechele PIB's mit tertiären Chloriden als Endgruppe (1) bei Quenchreaktionen mit Nukleophilen wie Methanol und Pyridin. Auch ein Aufheizen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur (thermisches Quenchen) bewirkt die Bildung eines Cl-telechelen PIB (1). Da diese Reaktion die bedeutendste Konkurrenzreaktion bei jeder Quenchreaktion ist, kann sie als Indiz für unvollständiges Quenchen verwendet werden. Die Charakterisierung erfolgt über ^1H und ^{13}C NMR-Spektroskopie. Signifikant sind dabei vor allem die Engruppensignale der Methylenprotonen bei 1.96 ppm (Proton l) und Methylprotonen bei 1.7 ppm (Proton n) sowie des quartären C-Atomes bei 71.9 ppm (Kohlenstoffatom m).

Abb.23: ^1H und ^{13}C -NMR Spektrum von Cl-terminierten PIB (1)

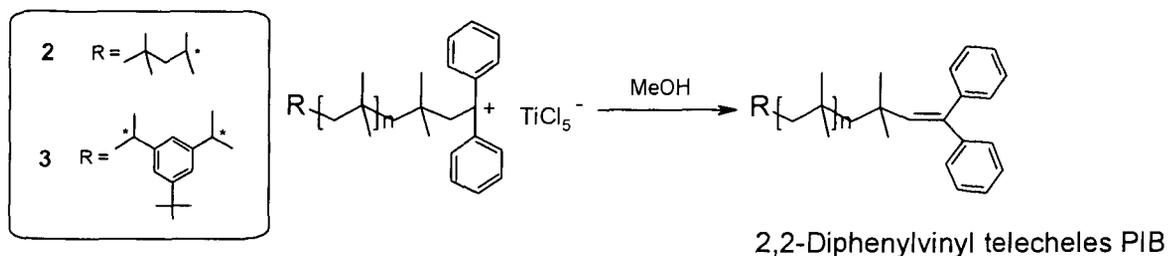
Die zu erwartende enge Molekulargewichtsverteilung wird über GPC-Messungen mit einer Polydispersität von 1.1 detektiert (sh. Tabelle 1, Seite 31). Das theoretisch errechnete Molekulargewicht von 5150 g/mol steht im guten Einklang mit den gefundenen NMR-Daten. Durch Integration der 9 Initiatorprotonen des monovalenten Starters bei 0.99 ppm (Proton a) im Bezug auf die Methylengruppen (Proton f) des Polymers konnte ein Molekulargewicht von 5100 g/mol nachgewiesen werden.

1.3.2 Synthese von telechelem PIB mit 1,1-Diphenyl-1-methoxy Endgruppen (2, 3)



Da das Diphenylalkylkation gefärbt ist, kann man den Reaktionsverlauf spektroskopisch und visuell sehr gut verfolgen. Durch die Addition von DPE (11), das in 5-fachem Überschuss im Bezug auf die lebenden Enden zugegeben wird, färbt sich die gelbe Reaktionslösung dunkelrot. Bei der Zugabe von absolutem Methanol nach 20 minütiger Quenchezzeit färbt sich die Reaktionslösung wieder zurück auf gelb.

Die Polymermischung wird danach in ammoniakalische MeOH präzipitiert um quantitative Bildung zu 1,1-Diphenyl-1-methoxy Endgruppen zu erzielen. Die Verwendung einer ammoniakalischen MeOH Lösung erfolgt aufgrund des Säurecharakters der Lösung, der zur Eliminierung von Methanol und somit zu 2,2-Diphenylvinyl-Endgruppe³⁶ führt.



Den Nachweis zum vollständigen Umsatz zu **2** und **3** liefert NMR-Spektroskopie. Abbildung 24 zeigt die Methylenprotonen der Endgruppe bei 2.5 ppm (Proton d) stark abgehoben von der Methylengruppe des PIB-Polymers bei 1.4 ppm. Die Methoxygruppe bei 3.0 ppm (Proton e) wird als weiteres Indiz zur erfolgreichen Endfunktionalisierung herangezogen. Resonanzen bei 6.1 ppm die auf 2,2-Diphenylvinyl-Endgruppen hindeuten würden, werden nicht beobachtet.

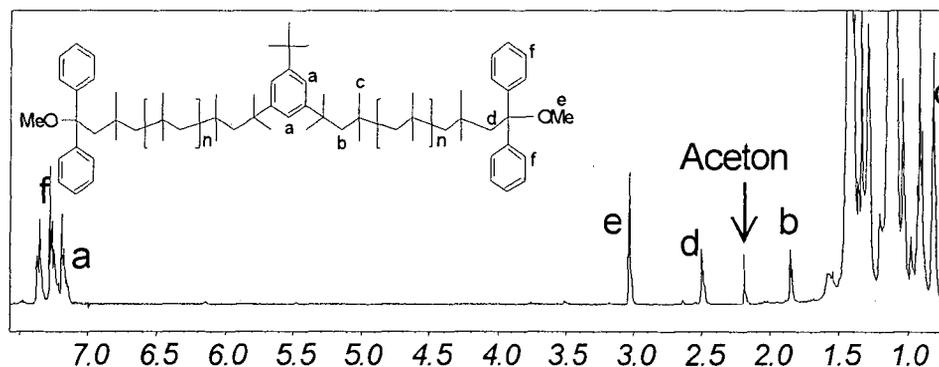


Abb 24.: ¹H-Spektrum von Polyisobutylen mit 1,1-Diphenyl-1-methoxy Endgruppen (**3**)

Das ¹³C-NMR Spektrum (Abbildung 25) gibt uns einen weiteren Aufschluss über die Polymerstruktur. Resonanzen bei 45 ppm (-C(Ph)₂-OCH₃) (Kohlenstoffatom h) und 83 ppm (CH₂-C(Ph)₂OCH₃) (Kohlenstoffatom e) lassen auf quantitativen Umsatz schließen.

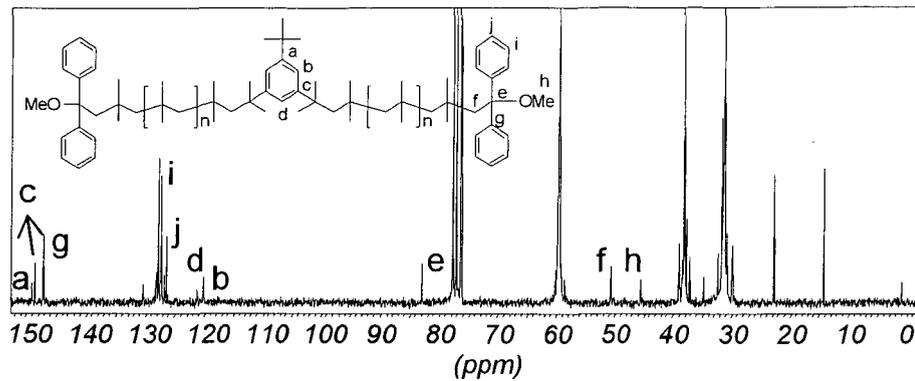
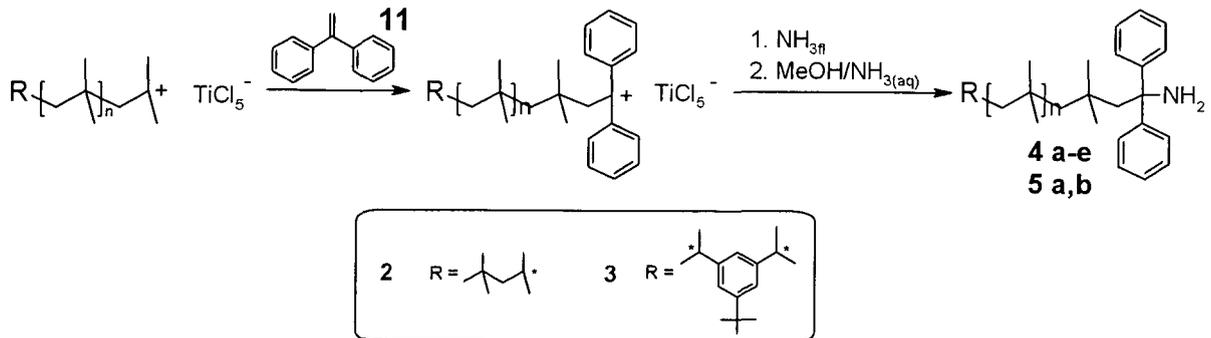


Abb.25: ^{13}C -Spektrum von Polyisobutylen mit 1,1-Diphenylmethoxy Endgruppen (**3**)

Die Molekulargewichte, Polydispersitäten (M_w/M_n) und Ausbeuten des monovalenten (**2**) und bivalenten Polymers (**3**) sind Tabelle 1 (Seite 31) zu entnehmen. Die gemessenen NMR-Molekulargewichte erfolgen dabei Integration der PIB-Protonen in der Hauptkette. Dabei kalibriert man in Polymer (**2**) auf die monovalenten Starterprotonen bei 0.99 ppm. In **3** werden die Methylenprotonen (**b**) (sh. Abbildung 24) bei 1.82 ppm im Anschluss an den bivalenten Starter zur Kalibrierung herangezogen.

1.3.3. Synthese von telechelem PIB mit Aminoendgruppen (**4**, **5**)



Eine quantitative Aminofunktionalisierung von PIB wird durch die Verwendung von flüssigem Ammoniak als Nukleophil bei der Quenchreaktion erzielt. Es zeigt sich, dass nur eine vorangehende Quenchreaktion mit 1,1-Diphenylethylen (**11**) kombiniert mit nachfolgendem Quenchen mit flüssigen Ammoniak zur Aminofunktionalisierung führt. Die direkte Quenchreaktion der lebenden Enden von PIB mit flüssigen Ammoniak liefert hingegen chlortelecheles Polyisobutylen (**1**) (sh Kapitel 1.3.1). Somit reagieren die Kettenende zuerst mit 5 fachen Überschuss an DPE für ca. 20-80 Minuten, danach werden diese mit flüssigen Ammoniak, der vorher bei (-60) °C

einkondensierten wird, endgequenchet. Die Reaktionslösung entfärbt sich innerhalb weniger Sekunden. Danach wird die Reaktionslösung in absolutes Methanol geleert, über Nacht gerührt und durch Hyflo-Filtration und Acetonfällung in Ausbeuten von 67 – 85 % erhalten.

In Tabelle 1 (Seite 31) sind die hergestellten Amino-telechelen PIBs (**4a-e** und **5a,b**), mit Ausbeuten, theoretischen und gemessenen Molekulargewichte und ihren Polydispersitäten aufgelistet. Im Allgemeinen stimmen die GPC-gemessenen Molekulargewichte und die theoretisch errechneten gut überein. Lediglich bei Polymer **4b**, das eine sehr breite Verteilung von $M_w/M_n = 2$ aufweist, stimmt der theoretisch errechnete Wert von 1680 g/mol nicht mit den gemessenen Wert von 3510 g/mol überein.

Die Reinheit des Polymers wird mittels NMR-Spektroskopie überprüft. Die Methylengruppe (Protonen a) bei 2.5 ppm werden mittels ^1H -NMR-Spektroskopie (Abbildung 26) bestätigt.

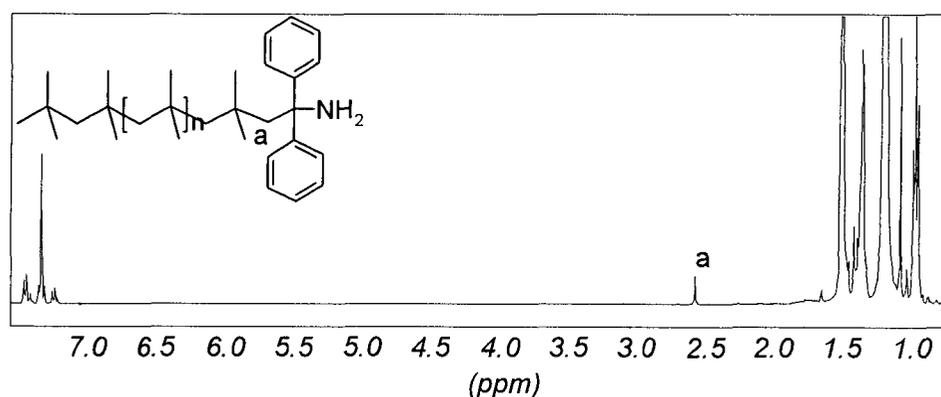
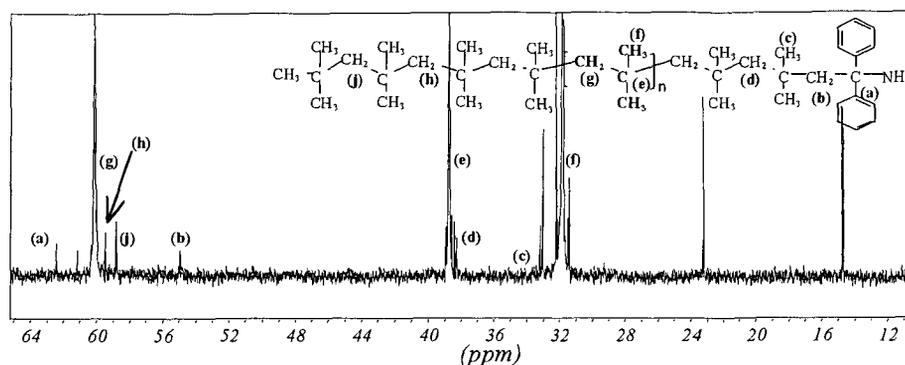


Abb.26: ^1H -Spektrum von Polyisobutylen mit Amin Endgruppen (**4a**)

^{13}C -NMR-Spektroskopie bestätigt weiter die detaillierte Struktur des Polymers (Abbildung 27) ohne Nebenprodukte. Dabei ist das quartäre C(a)-Atom neben der Aminendgruppe bei 62 ppm sowie das C(b)-Atom der Methylengruppe gut ersichtlich bei 54 ppm. Weder kann die Bildung einer Methoxyterminierung (welche aus unvollständigem Ammoniakquench) noch einer Chlorterminierung (welche aus unvollständiger DPE-Quenchreaktionen resultieren würden) durch Signale der Resonanzen bei 45 ppm ($-\text{C}(\text{Ph})_2-\text{O}\underline{\text{C}}\text{H}_3$) und 72 ppm ($-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$) nachgewiesen werden.

Abb.27: ^{13}C -NMR vom amino-terminalem PIB (**4a**)

Die Amingehalt wird durch Titration mit einer HCl-Lösung in THF bestimmt. Die Gültigkeit der Titration wird durch Modellevbindungen wie Hexadecylamin bzw. Triphenylmethylamin mit bekannten Molekulargewichten und Funktionalität bestimmt. Auch wenn man lt. NMR davon ausgeht vollständigen Umsatz zu erhalten weichen die Titrationswerte von 100% ab. Der Umsatz ist daher nicht vollständig mit Werten zwischen 76% und 91% (Tabelle 2). Grund dafür können für die Berechnung herangezogenen Molekulargewichte der Polymere sein, die nicht absolut bestimmt werden können. Weiters wird die Detektion des Umschlagspunkt durch einen breiten Umschlagsbereich des Indikators erschwert. Experimente mit verschiedenen Quenchzeiten von DPE zeigen bei 40 Minuten Quench ein Maximum des titrierten Amingehaltes bei monovalenten PIB (**4c**) von 90% und beim bivalenten PIB (**5b**) von 91%. Bei längeren Quenchzeiten scheint sich der Amingehalt wieder zu reduzieren. Der Amingehalt von Polymer **4b** wird durch die hohe Polydispersität (M_w/M_n) = 2 mittels Titration nicht bestimmt.

Tabelle 2: Titrationsergebnisse von aminotermiinierten PIB (**4a-d**, **5a,b**) mittels Direktquench

Polymer	Struktur	M_n (NMR)	M_w/M_n (GPC)	Amin-Funktionalität (%)	Reaktion- zeit (DPE)
4a		5200	1.1	85	40
4b		3100	2	-- ¹⁾	20
4c		2200	1.2	76	20
4d		3900	1.2	90	40
4e		3500	1.2	76	80
5a 5b		3700 5600	1.2 1.2	76 91	20 40

¹⁾ Titrationswert wurde durch die hohe Polydispersität nicht bestimmt

Mittels MALDI-TOF (Matrix Assisted Laser Desorption/Ionisation – Time of Flight) ist es möglich selbst hochmolekulare Substanzen ohne Fragmentierung massenspektroskopisch zu erfassen. Die zur Ionisierung benötigte Energie wird hierbei über eine Matrix (Dithranol/Natriumtriflat) an das Polymer abgegeben, wodurch das entstehende Ion ohne Fragmentierung desorbiert werden kann. Diese Analysenmethode hat im Polymerbereich eine besondere Bedeutung⁷¹, da man hierbei das Molekulargewicht der einzelnen Polymerketten erhält. Somit ist es möglich die Molekulargewichtsverteilung über diskrete Massen darzustellen und gleichzeitig die Endgruppeneffizienz zu kontrollieren.

In Abbildung 28 ist das MALDI-TOF Spektrum von bivalenten amino-telechelem Polymer **5a** gezeigt. Hierbei wird eindeutig die Ag^+ -ionisierte Polymerreihe (z.B.: für $n=30$: $[\text{C}_{164}\text{H}_{292}\text{N}_2\text{Ag}]^+$ $m/z_{\text{berechnet}}=2397.2$ Da, $m/z_{\text{gefunden}} = 2397.3$ Da) detektiert. Die Abstände der Signale (Δm) entsprechen den Isobutyleneinheiten ($m/z=56$ Da). Weiters zeigt dieses Spektrum, dass es sich um ein quantitativ endfunktionalisiertes Produkt handelt, da keine zusätzlichen Massenpeaks (z.B.: die jene von PIB-Cl) gemessen werden. Neben NMR-Spektroskopie und GPC zeigt daher auch die MALDI-Spektroskopie, dass die Aminoterminierung mit flüssigem Ammoniak quantitativ und ohne Nebenreaktionen erfolgt.

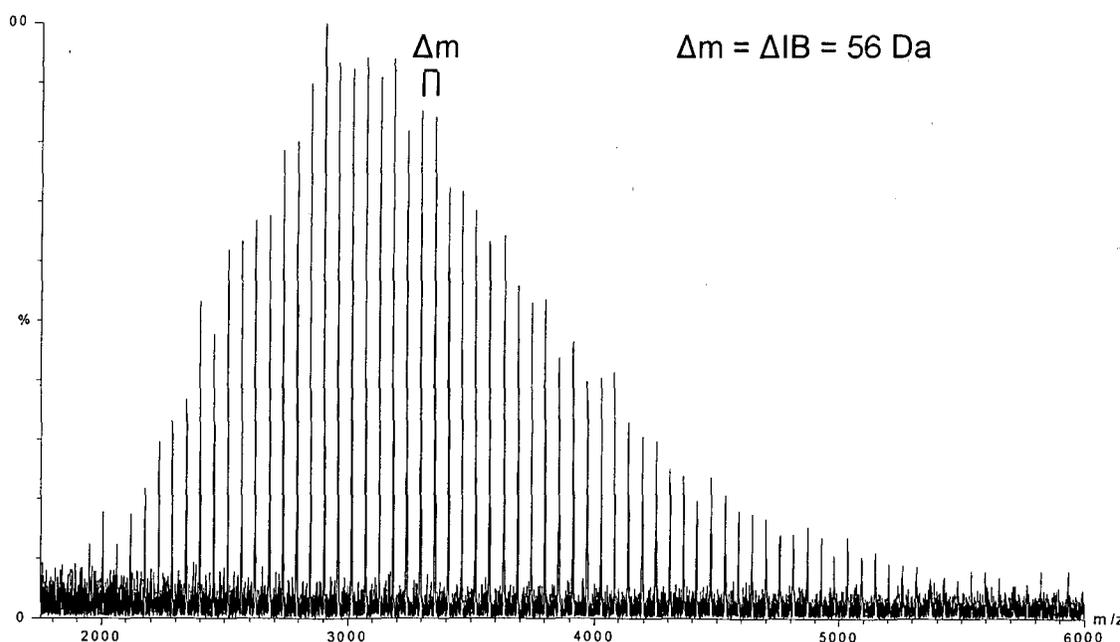
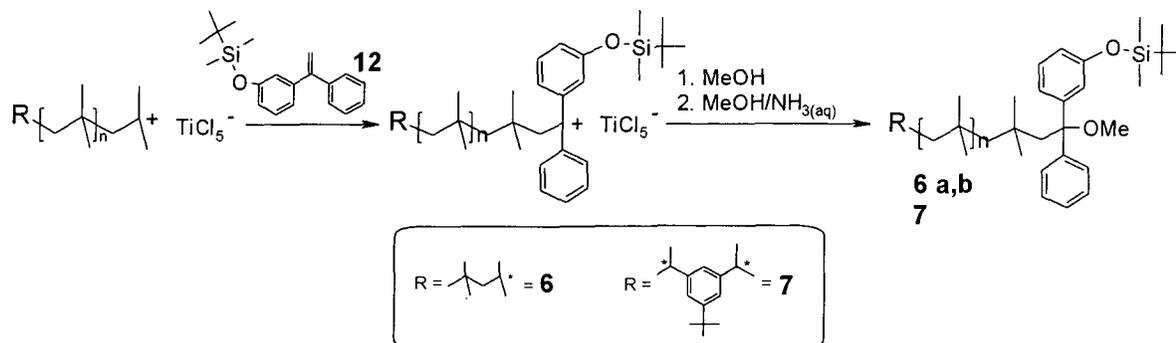
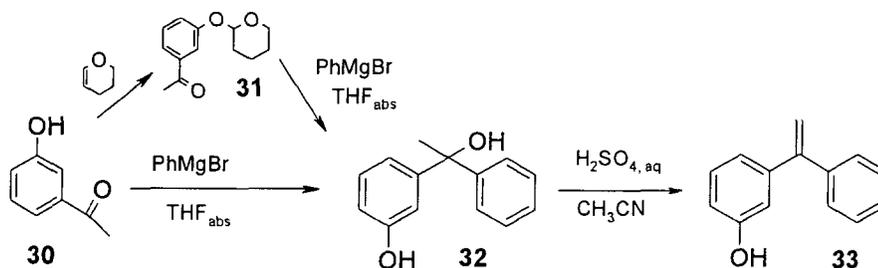


Abb.28: MALDI-TOF-Spektrum von bivalenten NH_2 -terminierten PIB **5a**

1.3.4. Telecheles PIB mit Phenol-Endgruppen durch direkte Quenchreaktion mit substituierten 1,1-Diphenylethylenen (6, 7)

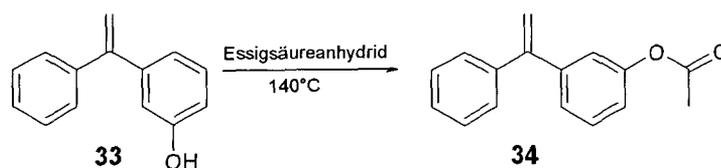


Um ein phenolterminiertes Polymer herzustellen wird ein substituiertes DPE-Derivat (**12**) als Quenchreagens eingesetzt. Die Herstellung des 3-(1-Phenyl-vinyl)-phenol (**33**) wird laut Literatur⁷² über eine Grignard-Reaktion von 3-Hydroxyacetophenon (**30**) hergestellt. Es zeigt sich, dass durch vorangehendes Schützen des Hydroxyacetophenon mit 2,3-Dihydropyran⁷³ (**31**) die Ausbeuten von 60% auf 80% erhöht werden.

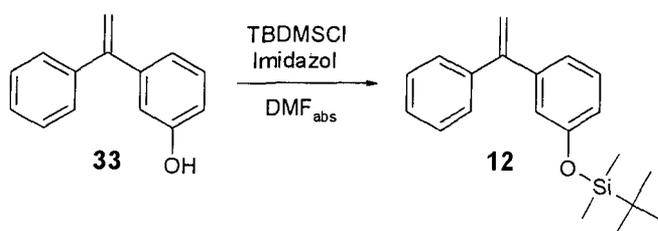


Gereinigt wird das Produkt **33** durch Säulenchromatographie mittels Gradientenelution. Beim Rohprodukt werden zuerst die apolaren Verunreinigungen mit n-Hexan eluiert und anschließend das Produkt **33** mit Methylenchlorid (DC: Hexan:Chloroform = 1:1, $R_f = 0.2$) gewonnen.

Da eine Hydroxylgruppe als Nukleophil in die lebende Polymerisation eingreifen würde ist es notwendig eine passende Schutzgruppe für das substituierte Diphenylethylen Derivat (**33**) zu finden. Erste Versuche werden mit einer Acetatschutzgruppe durchgeführt. Dabei wird die Acetatgruppe durch Erhitzen unter Rückfluss von 3-(1-Phenyl-vinyl)-phenol (**33**) mit Essigsäureanhydrid aufgebracht.



Durch die geringe Löslichkeit von 3-(1-phenyl-vinyl)phenylester (**34**) bei -80°C in Hexan/Methylenchlorid führt eine Quenchreaktion mit **34** ausschließlich zu chlortelechelen Polyisobutylen (**1**) (sh Kapitel 1.3.1). Die tert-Butyldimethylsilyl Schutzgruppe als eine sehr häufig verwendete Hydroxylschutzgruppe erweist sich als zielführend. Aufgebracht wird sie nach einer literaturbekannten⁷⁴ Vorschrift durch Umsetzung mit tert-Butyldimethylchlorsilan (TBDMSCl) in DMF in der Anwesenheit von Imidazol in Ausbeuten von 71%.



Bei der Polymerisation wird ein 5-facher Überschuss an DPE-Derivat **12** als Quencher verwendet. Durch dessen Löslichkeit in Aceton kann das Polymer leicht von diesem Überschuss durch Fällung gereinigt werden. Die quantitative Funktionalisierung zu Polymer **6** und **7** wird durch NMR-Spektroskopie bestätigt. Im ^1H -NMR (Abbildung 29) beobachtet man die Resonanzen der Methylenprotonen der Endgruppe bei 2.5 ppm (Protonen d) und Methoxygruppe (Protonen a) bei 3.0 ppm. Die Signale der Methylprotonen am Silicium (Protonen b) werden bei 0 bzw. 0.1 ppm detektiert. Die tert-Butylgruppe der Schutzgruppe überlappt mit den PIB Resonanzen bei 0.9 ppm.

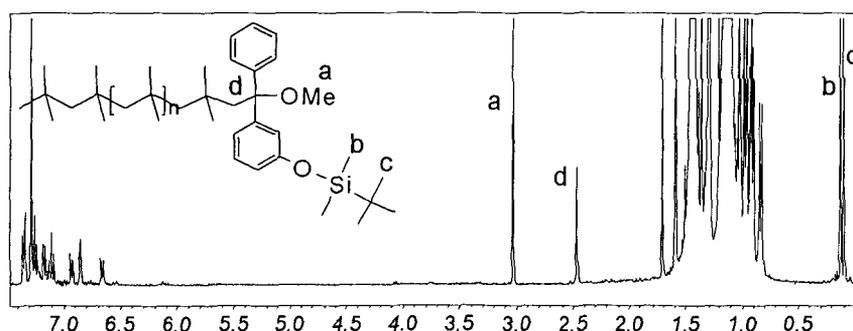


Abb.29: ^1H -Spektrum von Polyisobutylen mit geschützten Phenol-endgruppen (**6a**)

Das ^{13}C NMR (Abbildung 30) ermöglicht weitere Aussagen zur Polymerstruktur. Resonanzen bei 45 ppm ($\text{C}(\text{Ph})_2\text{-OCH}_3$) (Kohlenstoffatom d) und 83 ppm ($\text{CH}_2\text{-}(\text{C}(\text{Ph})_2)\text{OCH}_3$) (Kohlenstoffatom e) sind indikativ für die Methoxyfunktionalität. Die Resonanzen der Schutzgruppe werden bei 25 ppm ($\text{C}(\text{H}_3)_3\text{CSi}(\text{CH}_3)_2\text{-C-}$) (Kohlenstoffatom a) sowie 18 ppm ($\text{CH}_3)_3\text{CSi}(\text{CH}_3)_2\text{-C-}$) (Kohlenstoffatom c) für das quartäre C-Atom und -4 ppm für die C-Atome der Methylgruppe am Silicium ($\text{CH}_3)_3\text{CSi}(\text{CH}_3)_2\text{-C-}$) (Kohlenstoffatom b) detektiert.

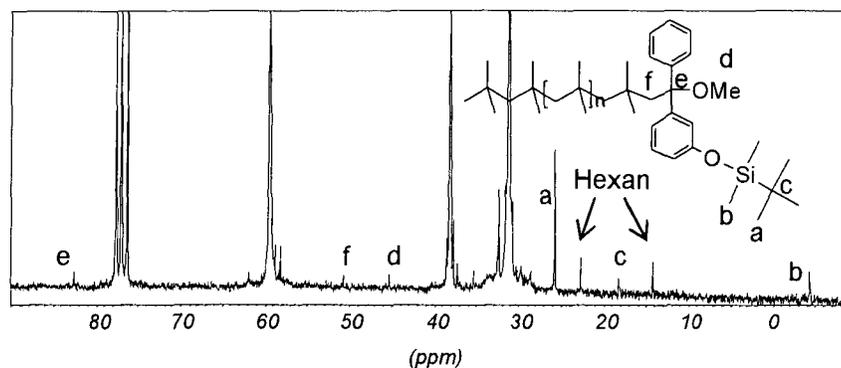
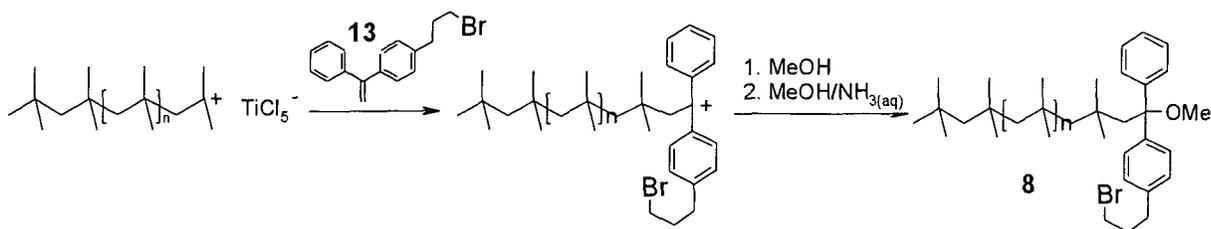


Abb.30: ^{13}C -Spektrum von Polyisobutylen mit geschützten Phenol-endgruppen (6a)

Konzentrierte Salzsäure spaltet zwar die tert-Butyl-Dimethylsilyl-Schutzgruppe bei Raumtemperatur ab, gleichzeitig führt es auch zur Abspaltung von der Methoxyendgruppe unter Ausbildung eines Diphenylvinylterminus (Peaks bei 6.1 ppm ($-\text{CH}=\text{C}(\text{Ph})_2$). Daher wird das Entschützen des Polymers mit Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) in THF bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ lt. Literatur⁷⁵ durchgeführt. Nach 15 Minuten wird Ammoniumchloridlösung zugegeben. Durch Ausschütteln in Ether wird das Polymer gereinigt. Anschließendes Trocknen mit MgSO_4 ergibt Ausbeuten von 30% des Polymers.

1.3.5. Synthese von bromo-telechelem Polyisobutylen (8)



Bromterminiertes PIB wird durch Quench mit einem para-substituierten DPE-Derivat (**13**) hergestellt. Dieses Derivat wird nach literaturbekannter Vorschrift⁷⁶ über eine Friedel-Crafts-Reaktion mit anschließender Wittig Reaktion synthetisiert.

Zum Quenchen der lebenden Kationen wird ein 5-facher Überschuss des DPE-Derivates (**13**) in Bezug auf den monovalenten Starter verwendet. Den Verlauf über das Diphenylalkylkation kann man auch hierbei visuell verfolgen. Durch die Addition des DPE-Derivates (**13**) färbt sich die gelbe Reaktionslösung schwarz-rot. Nach 20 minütiger Reaktionszeit wird absolutem Methanol zugespritzt wobei sich die Reaktionslösung entfärbt. Die Polymermischung wird danach in ammoniakalische MeOH geleert um eine quantitative Bildung zu 1,1-Diphenyl-1-methoxy-Endgruppen zu erzielen. Charakterisiert wird das Polymer durch ^1H , ^{13}C -NMR Spektroskopie und GPC-Messungen. Die ^1H -NMR Zuordnung ist in Abbildung 31 dargestellt. Man kann die Protonen der an DPE substituierten Alkylkette (Protonen b, c und d) stark abgehoben von den PIB-Resonanzen detektieren.

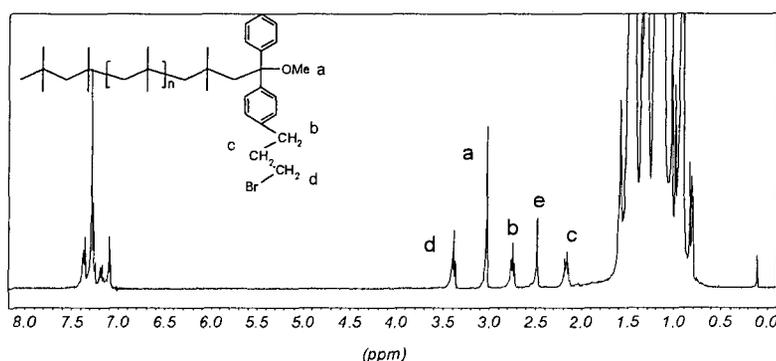


Abb.31: ^1H -NMR Spektrum des Bromterminierten PIB mittels Direktapproach

Das ^{13}C -NMR-Spektrum (Abbildung 32) erlaubt weitere Aussagen über den quantitativen Umsatz zur gewünschten Polymerstruktur. Resonanzen bei 82.7 ppm (Kohlenstoffatom h) für das quartäre C-Atom an der Methoxygruppe bzw. 45 ppm für die Methoxy C-Atom (Kohlenstoffatom j) sowie die Resonanzen der substituierten Alkylkette werden bei 34 ppm (Kohlenstoffatom b), 33.5 ppm (Kohlenstoffatom c) und 33.1 ppm (Kohlenstoffatom a) detektiert.

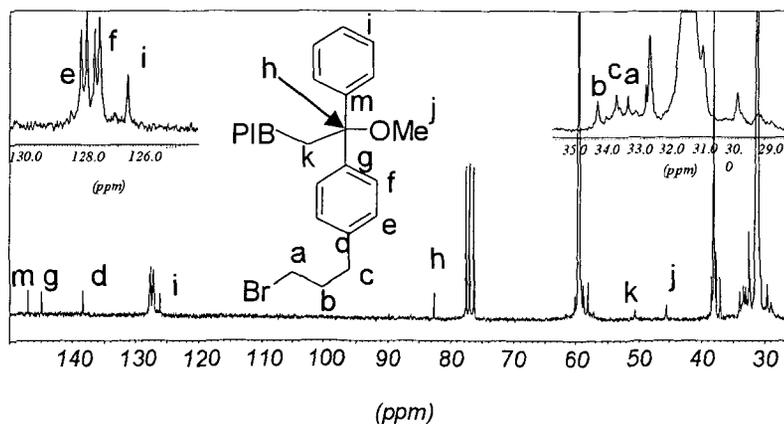
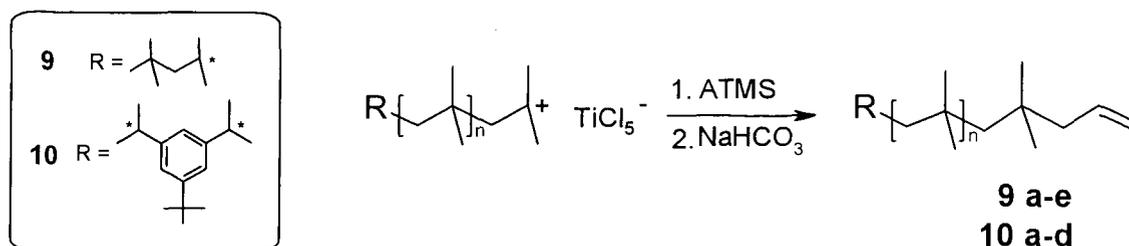


Abb.32: ^{13}C -NMR Spektrum des direkt gequenchten Bromterminierten PIB (**8**)

1.3.6. Synthese von allyl-telechelen Polyisobutylenen (9,10)



Allylterminiertes PIB (**9**, **10**) wird durch die Verwendung von Allyltrimethylsilan (ATMS) als Quenchreagens hergestellt. Dabei wird ATMS in ein bis fünf Äquivalenten im Bezug auf den monovalenten (**25**) bzw. bivalenten Starter (**29**) verwendet. Die Polymere werden in gesättigter NaHCO_3 gefällt und durch Umfällen in Aceton gereinigt. In Tabelle 1 (Seite 31) sind die Molekulargewichte und Ausbeuten der monovalenten **9 a-e** und bivalenten **10 a-d** Polymere aufgelistet.

Bei allen Quenchreaktionen wird die quantitative Allylierung mittels $^1\text{H-NMR}$ nachgewiesen. Die vollständige Konversion wird durch Integration der $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ Protonen bei 5.8 ppm (Proton e) bzw. 5 ppm (Proton d) bestimmt. Kalibriert wird hierbei bei **9 a-e** auf die 9 Initiatorprotonen bei 0.9 ppm des monovalenten Starters (**25**). Bei **10 a-d** wird auf die 3 aromatischen Protonen (Protonen a) des bivalenten Starters (**29**) bei 7.2 ppm kalibriert.

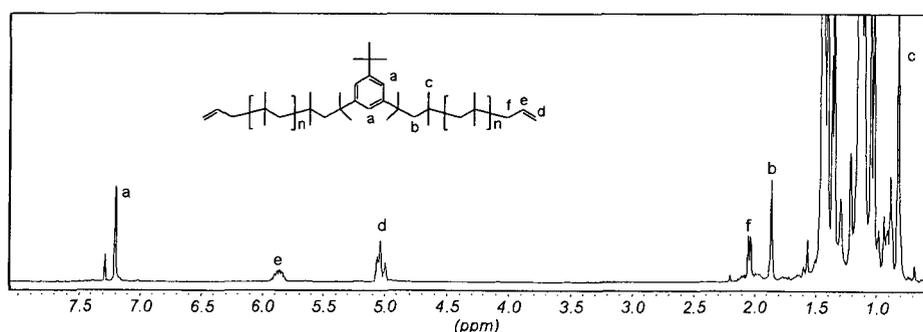
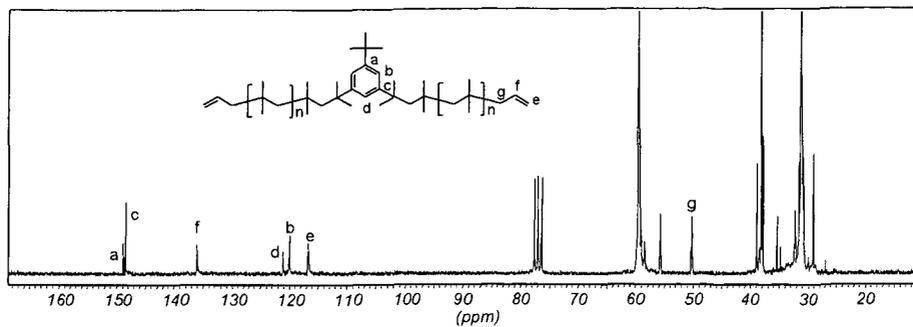


Abb.33 ^1H -Spektrum von allylterminierten PIB (**10c**)

$^{13}\text{C-NMR}$ gibt ein weiteres Indiz zur Vollständigkeit und Reinheit der Polymere (Abbildung 34). Die C-Atome der Endgruppe bei 136.1 ppm ($-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$) (Kohlenstoffatom f), 116.8 ppm ($-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$) (Kohlenstoffatom e), sowie 50.3 ppm ($-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$) (Kohlenstoffatom g), werden detektiert.

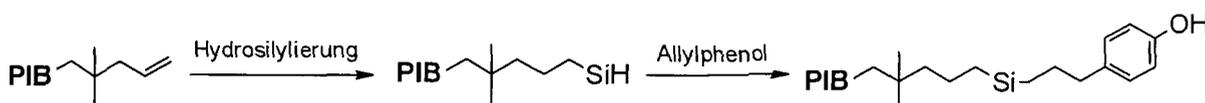
Abb.34: ^{13}C -Spektrum von allylterminierten PIB (**10c**)

Wie aus Tabelle 1 zu entnehmen ist, ergeben die Polydispersitäten (P_d) der Polymere **1 – 10** Werte von 1.1 – 1.4. Das weist auf lebende Polymerisationsbedingungen hin. Auffallend ist lediglich beim Aminotelechelen Polymer (**4b**) die breite Verteilung von $M_w/M_n=2$. Grund hierfür könnten Nebenreaktionen verschiedenster Art sein (sh Einleitung). Die mäßigen Ergebnisse bezüglich $P_d = 1.4$ überraschen im Polymer **9c** und **9d**, da laut Literatur² bessere Werte (< 1.2) für monovalenten allylterminierte Polymere erwarten werden. Die Reinheitsüberprüfung und quantitative Endgruppenmodifizierung konnte bei allen Polymeren unter einem Molekulargewicht von 10000 g/mol erfolgreich mit ^1H -, ^{13}C -NMR überwacht werden. Tendenziell beobachtet man bei höheren Molekulargewichten sehr hohe Ausbeuten. Die Polymer **9d** und **10d** ergeben dabei exzellente Ausbeuten von 90%. Bei niedrigeren Molekulargewichten beobachtet man durchaus auch geringe Ausbeuten von unter 70% (Polymeren **3**, **4b** und **4d**). Grund hierfür können die Ausbeuteverlust beim Umfällen im binären Lösungsmittelgemisch Aceton/Hexan sein, da die Polymere mit niedrigeren Molekulargewichten in diesem Gemisch besser löslich als Polymer mit höherem Molekulargewicht.

1.4. Endgruppenmodifizierung an telechelen PIB's

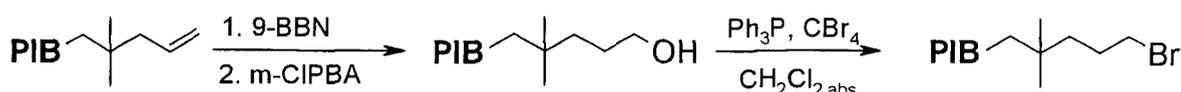
Der zuvor über die Modellsubstanzen Hexadecen und Octadecylbromid entwickelte Syntheseweg kann auf Polyisobutylene übertragen werden. Die strukturelle Aufklärung mittels NMR liefert hierfür wertvolle Informationen.

Die Synthese von p-Hydroxyphenyltelechelem PIB wird durch zwei aufeinanderfolgende Hydrosilylierungsreaktionen hergestellt. Ausgehend von allylterminiertem PIB (**9** und **10**) wird über zwei Karstedt-Reaktionen die Phenolfunktionalität eingebracht.

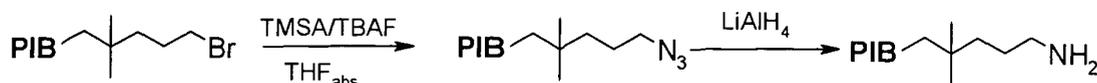


Damit der Syntheseweg zur Herstellung eines primären Amins auf das bromterminierte Polyisobutylene angewendet werden kann, muss zuerst die terminale Allylgruppe in **9** und **10** in das entsprechende primäre Bromid umgesetzt werden.

Man bedient sich einer literaturbekannten Hydroborierung von allylterminiertem Polyisobutylene mit 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (9-BBN)⁵⁷ und anschließender Oxidation mittels 3-Chlorperoxybenzoesäure (m-CIPBA). Der gebildete Alkohol wird anschließend über die Appel-Reaktion⁷⁷ zum entsprechenden Bromid umgesetzt.

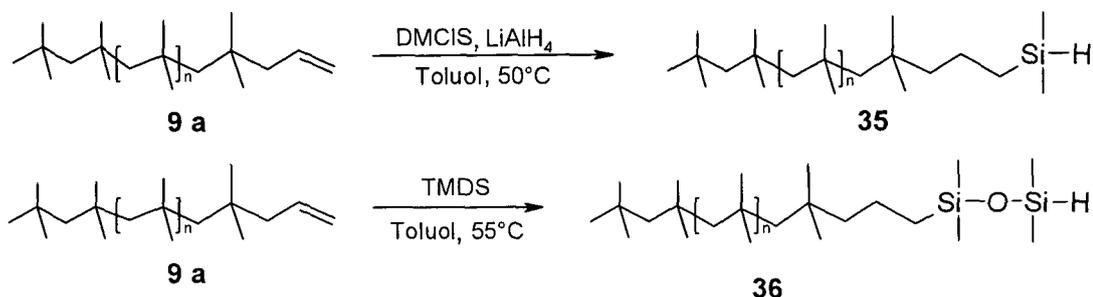


Als weiterer Schritt wird das telechele Bromid, das entweder durch direkt Einführung (Polymer **8**, Kapitel 1.3.5.) bzw. Gruppentransferreaktion erhalten wird, über zwei nukleophile Substitutionsreaktionen zum Amin umgewandelt. Das Bromid wird dabei mit Trimethylsilylazid (TMSA) und Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) ins Azid und in weitere Folge durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid (LiAlH₄) in ein primäres Amin transformiert.



1.4.1. Synthese von phenoltelechelnen Polyisobutylenen (37,38)

1.4.1.1. Synthese von SiH-telechelnen Polyisobutylenen (35, 36)



Das direkt gequenchte allylterminierte PIB **9a** ($n=67$, Kapitel 1.3.6) wird durch Hydrosilylierung mit Dimethylchlorsilan (DMCIS) und anschließender Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid (LiAlH_4) in das SiH-telechele PIB (**35**) transformiert. Dabei wird ein 5 facher Überschuss an Silankomponente (DMCIS) mit einem Karstedt Katalysator (Platin-1,3-divinyltetramethyldisiloxan-Katalysator) zwei Tage bei 50°C gerührt. Die anschließende Reduktion mit LiAlH_4 zu **35** führt zu hohen Ausbeuteverlusten durch starkes Schäumen der Lösung und mehrmaliges Zentrifugieren und Abfiltrieren des Niederschlages.

Eine weitere Strategie, der die Verwendung von 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan (TMDS) zugrunde liegt, wird daher ausgearbeitet. Ein 20-facher Überschuss an 1,1,3,3 Tetramethyldisiloxan und genaue Temperaturregelung von 55°C ist notwendig um eine Monoaddition der Silankomponente an die Allylgruppe des PIB zu erzielen.

Es zeigte sich in beiden Fällen, dass eine zu hohe Karstedt-Katalysatorkonzentration unerwünschte Nebenreaktionen mit sich bringt. Wichtig bei beiden Reaktionen ist der Ausschluss von Feuchtigkeit da die Silangruppe durch Anwesenheit von kleinsten Wassermengen und Pt-Katalysator in eine SiOH-Endgruppe umgewandelt wird. Diese wiederum kann mit einer bereits entstandenen SiH-Endgruppe reagieren und führt zur Molekarduplizierung durch Ausbildung einer Si-O-Si-Bindung im Polymer⁶³. GPC Untersuchungen zeigen bei der gesamten Reaktionsführung jedoch keinerlei Unterschiede im Molekulargewicht und Polydispersität. (sh. Tabelle 3) Die SiH-telechelnen Polymere (**35** und **36**) werden durch Säulenchromatographie im Laufmittel Hexan gereinigt. Zur Charakterisierung der SiH Komponenten stehen $^1\text{H-NMR}$ und $^{29}\text{Si-NMR}$ zur Verfügung. Dabei liefert $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie Informationen über den quantitativen Verlauf der Hydrosilylierung (Abbildung 35). Die chemische Verschiebung der einzelnen Signale im $^1\text{H-NMR}$ liegen bei der Hydrosilylierung mit

Dimethylchlorsilan (**35**) für SiH Protonen bei $\delta=3.9$ ppm für Methylprotonen am Silicium bei $\delta=0.1$ ppm. Im Polymer **36** liegen die SiH Protonen bei $\delta=4.7$ ppm und Methylprotonen bei $\delta=0.1$ ppm bzw. $\delta=0.2$ ppm. Ein vollständiges Verschwinden der Doppelbindung von **9a** bei 5.0 und 5.8 ppm und eine Integration der Fläche des SiH-Protons lässt auf einen quantitativen Umsatz schließen. Kalibriert wird dabei auf die Protonen des monovalenten Initiators (**25**) (Protonen \underline{x}) bei 0.99 ppm

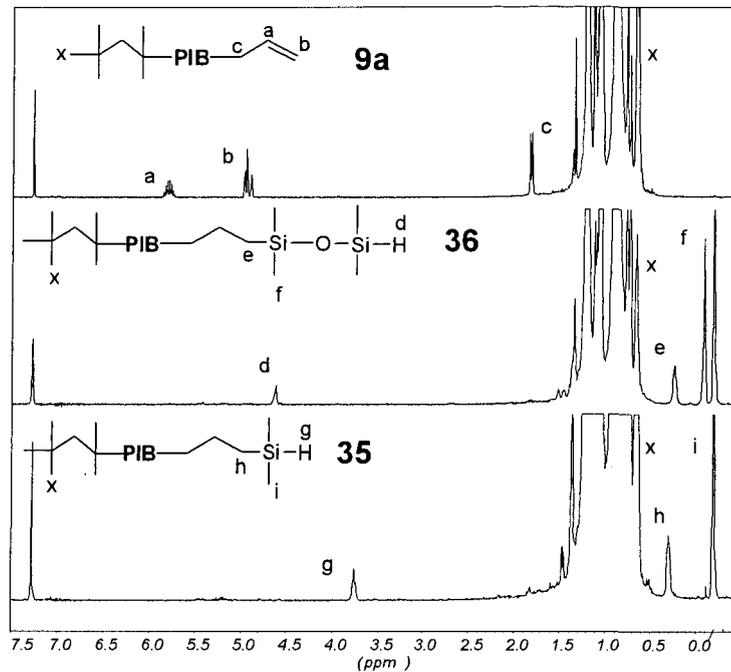


Abb.35: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Hydrosilyliertem PIB

Ein weiteres Indiz für eine einwandfreie Reaktion lieferte $^{29}\text{Si-NMR}$ Spektroskopie (Abbildung 36). Die SiH Endgruppe zeigen Resonanzen bei -13 ppm in **35** und bei -6.6 ppm und 10 ppm in **36**.

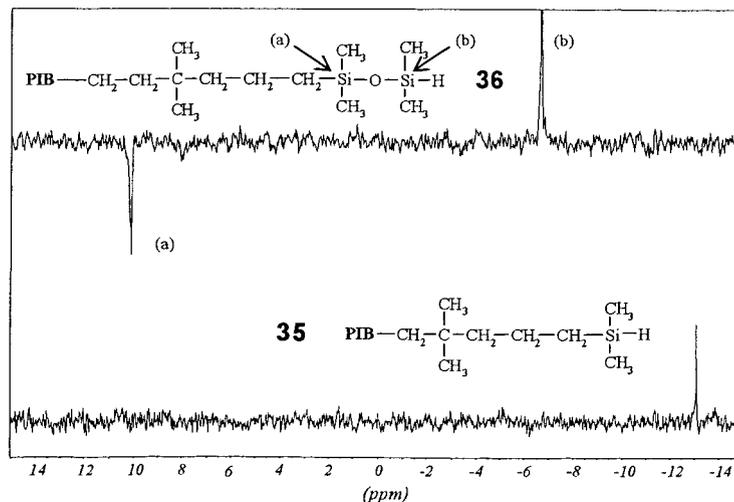


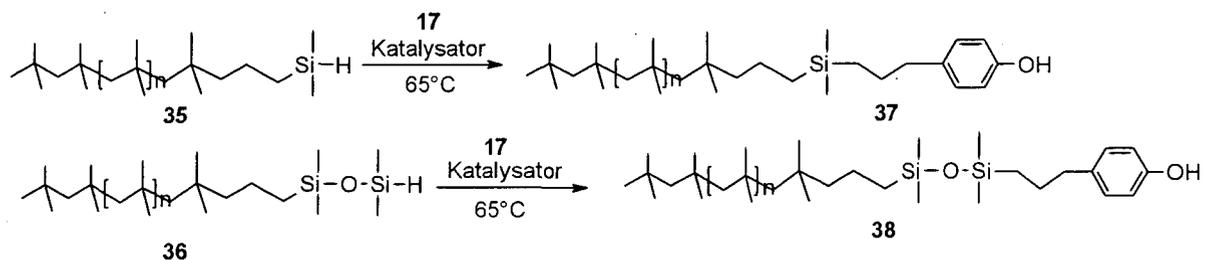
Abb. 36: $^{29}\text{Si-NMR}$ Spektrum der hydrosilylierten PIB **36** und **35**

In Tabelle 3 sind die SiH-terminierten Polymer **35** und **36** mit Ausbeuten, theoretisch und gemessenen Molekulargewichten sowie Polydispersitäten (M_w/M_n) aufgelistet.

Tabelle 3: Charakterisierung der OH-terminierten PIB **35** und **36**

Polymer	Parameter				Charakterisierung		
	Starter	DP _{Th.}	Mn _{Th.}	Ausbeute [%]	Mn, NMR	Mn, GPC	Mw/Mn, GPC
35	25	67	4140	70	4200	4050	1.1
36	25	67	4200	95	4190	4350	1.1

1.4.1.2. Phenolfunktionalisierung von Polyisobutylen



Ausgehend von dem SiH telechelen Polyisobutylen **35** und **36** wird 4-Allylphenol (**17**) direkt in einer Karstedt Reaktion an das Polymer gekoppelt. Dabei wird ein 2-facher Überschuss an 4-Allylphenol (**17**) mit Karstedt Katalysator (0.06 mol%) bei 65°C 24 Stunden lang gerührt. Durch die Löslichkeit von **17** in Aceton kann der Überschuss an dieser Komponente sehr einfach durch anschließende Fällungsreaktion von PIB entfernt werden. Dabei werden 73% (**37**) und 80% Ausbeute (**38**) erhalten. Über ¹H-NMR-Spektroskopie (Abbildung 37) wird die Struktur der gewünschten Produkte **37** und **38** bestätigt. Dabei detektiert man die Hydroxylgruppe des Phenols (Proton a) bei 4.6 ppm. Weiters treten die Methylenprotonen im Anschluss an den Aromaten bei 2.5 auf (Proton d). Die Methylengruppen neben dem Siliziumatom (Proton e) treten in **37** und **38** bei 0.5 – 0.6 ppm auf.

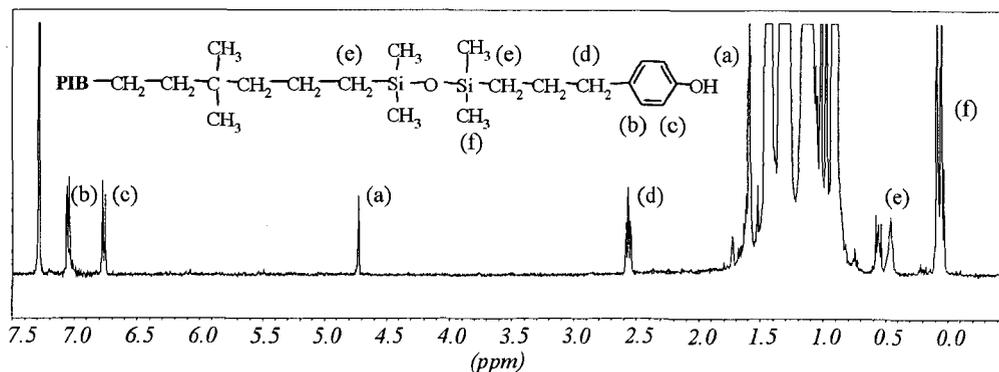
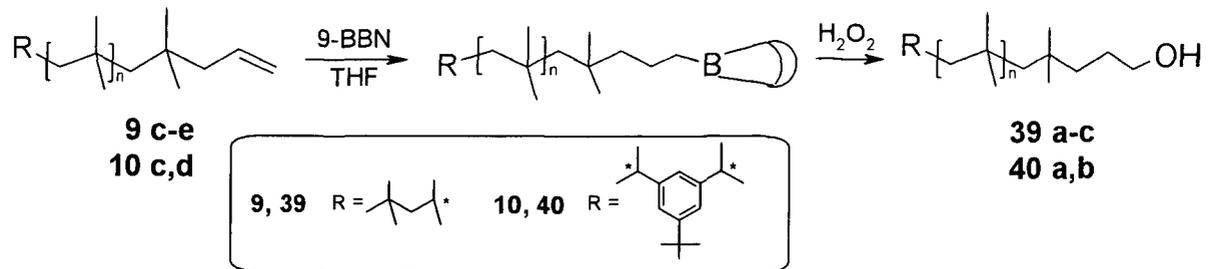


Abb.37: ¹H-Spektrum von phenolterminierten PIB (**38**)

1.4.2 Synthese von Hydroxy-telechelen Polyisobutylenen (39, 40)



Allyl-terminiertes Polyisobutylen (**9c,e** und **10c,d**) wird in absolutem THF mit einer 0.5M 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan-Lösung (9-BBN) bei Raumtemperatur boriiert und anschließend unter Eiskühlung mit 3-Chlorperoxybenzoesäure⁷⁸ oxidiert. Die hydroxy-terminierten Polyisobutylene (**39 a,e** und **40 a,b**) werden dabei in 95-99%igen Ausbeute erhalten. Entscheidend bei dieser Reaktion ist unter Feuchtigkeitsausschluss zu Arbeiten. Selbst geringste Mengen an Feuchtigkeit verhindern die Addition von 9-BBN an die Doppelbindung.

In der Literatur wird die Oxidation von hydroboriertem Polyisobutylen mittels KOH/H₂O₂ beschrieben⁷⁹. Durch Einbringen von Wasser in die Reaktionsmischung sinkt jedoch die Löslichkeit von Polyisobutylen beträchtlich, wodurch die Reaktionsmischung heterogen wird. Bei dieser Methode muss man daher mit sehr großen Lösungsmittelmengen arbeiten um die Abscheidung des Polymers an der Glaswand zu vermeiden, da ansonsten mit unvollständiger Reaktion zu rechnen ist. Durch Einsatz der in THF sehr gut löslichen 3-Chlorperoxybenzoesäure kann man die Oxidation homogen durchführen, wodurch man die Lösungsmittelmengen reduzieren kann und kürzere Reaktionszeiten erhält. Da jedoch mit teilweise 30%igen Peroxidlösungen gearbeitet wird, muss darauf geachtet werden, dass die bei der Reaktion entstehende Wärme abgeführt wird.

Aus Abbildung 38 können die charakteristischen NMR-Signale zur Hydroxyterminierung über ¹H-NMR und ¹³C-NMR entnommen werden.

entsprechenden Bromid umgesetzt. Die Rohprodukte werden mittels Chromatographie über Kieselgel mit Hexan/Ethylacetat gereinigt und in 92-96% Ausbeuten erhalten. Diese nach Appel benannte Reaktion⁷⁷ ist besonders für primäre, sterisch nicht gehinderte Alkohole geeignet. Hierbei stellt die Bildung des Triphenylphosphinoxids die treibende Kraft der Reaktion dar. Das bei der Reaktion ausfallende Triphenylphosphinoxid ist thermodynamisch äußerst stabil und verschiebt daher das Gleichgewicht in Richtung der gewünschten Substitutionsprodukte. Diese Reaktion stellt daher ideale Bedingungen zur Endgruppenfunktionalisierung von Polyisobutylen dar.

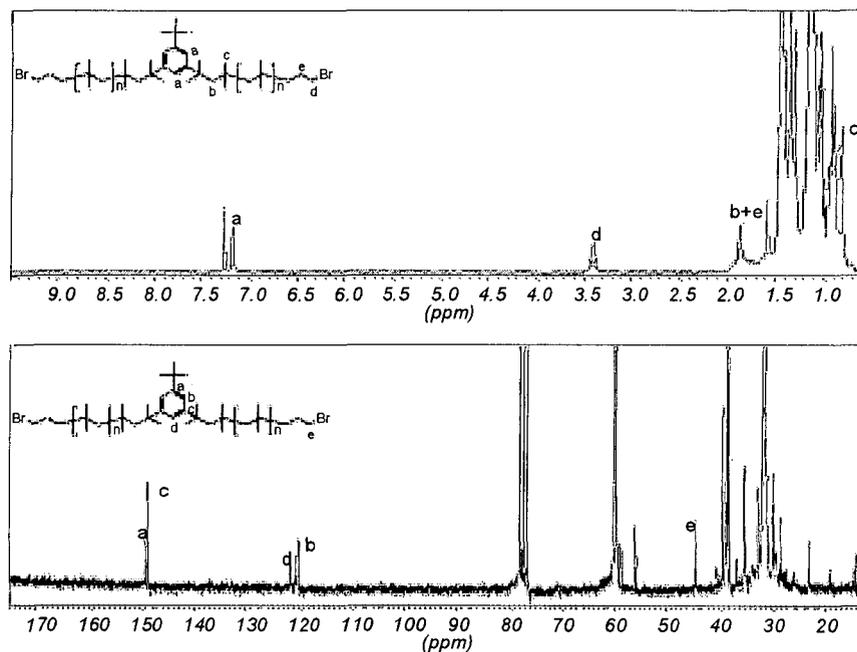


Abb.39: ¹H-NMR und ¹³C-NMR von Bromotelechelen PIB (41,42)

In Tabelle 5 sind die Polymer 41 a-c und 42 a,b sowie die Ausbeuten, theoretisch und gemessene Molekulargewichte und Polydispersitäten angegeben.

Tabelle 5: Charakterisierung der Br-telechelen PIB's (41 a-c und 42 a,b)

Polymer	Parameter				Charakterisierung		
	Starter	DP _{Th.}	Mn _{Th.}	Ausbeute [%]	Mn, NMR	Mn, GPC	Mw/Mn, GPC
41a	25	57	3653	95	3250	3310	1.4
41b	25	148	9243	93	9120	9500	1.4
41c	25	72	4330	95	4120	3830	1.3
42a	29	38	2593	92	2355	2470	1.2
42b	29	184	10785	94	9228	9390	1.2

entfernt werden. Da keine Nebenprodukte entstehen erhält man Polymer **43**, **44** und **47** sofort rein und in sehr guten Ausbeuten von 89% - 94% der Theorie (Tabelle 6, Seite 55). Die Azidogruppen können durch IR-Spektroskopie bei 2098 cm^{-1} bei allen Polymeren detektiert werden.

1.4.4.2. Synthese von amino-telechelen Polyisobutylenen (45,46,48)

Die Reduktion der azidterminierten Polyisobutylene (**43**, **44** und **47**) wird bei Raumtemperatur erzielt. Dabei löst man das Polymer in THF und spritzt langsam eine 1 molare Lösung von LiAlH_4 in THF ein. Dabei erwärmt sich die Reaktion stark. Die Lösung wird über Nacht gerührt und anschließend mit gesättigter Ammoniumchloridlösung gequenchet. Das bewirkt eine Bindung des feinen LiAlH_4 Niederschlag und somit eine einfache Isolierung des Produktes. Nachfolgendes Ausschütteln mit Chloroform gibt die primären Amine (**45,46** und **48**) quantitativ. Die Vollständigkeit der Reaktion wird mittels NMR-Spektroskopie detektiert.

$^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopische Untersuchungen zeigen bei Anwendung der erste Strategie die Resonanzen der Methylenprotonen des bivalenten bromterminierten PIB (**42**) bei 3.37 ppm des azidterminierten PIB (**43**) bei 3.23 ppm sowie 2.67 ppm beim amineterminiertem PIB (**44**) wie aus Abbildung 41 ersichtlich ist.

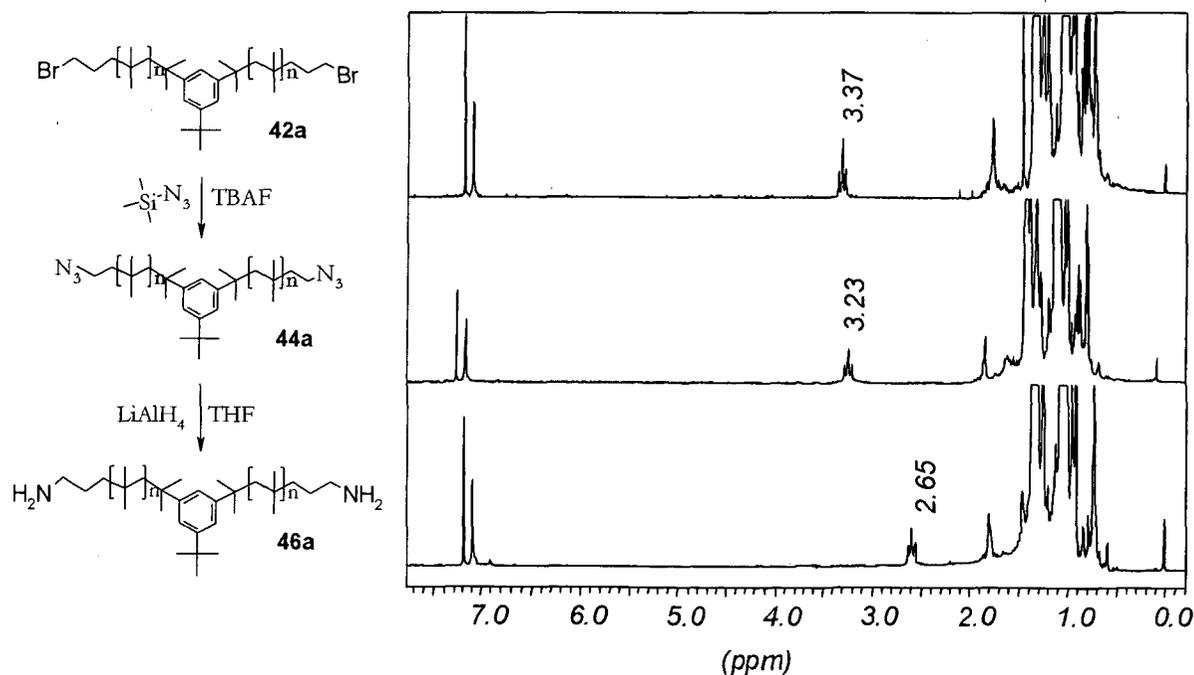


Abb.41: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von bromo(**42a**)- azido-(**44a**) und amino-telechelen (**46a**) PIB nach Strategie 1

^{13}C -NMR-Spektroskopie bestätigt durch charakteristische Signale die zur Endgruppe benachbarte Methylengruppe. Diese shiftet zu höheren ppm-Werten von 36.3 ppm bei brom-telechelen (**42**), 52.4 ppm bei azido-telechelen (**43**)- und 43.2 ppm bei amino-telechelen PIB (**44**). Zusätzlich gibt es Änderungen auch bei der benachbarten Methylengruppe ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-Endgruppe}$). Ein Shift von 29.1 ppm ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-Br}$) bei brom (**42**)- zu 24 ppm ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-N}_3$) bei azid (**43**)- auf 29.4 ppm ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$) bei amin-terminierten (**44c**) Polyisobutylen wird detektiert. Die dritte Methylengruppe der Alkylkette ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Endgruppe}$) ändert sich nur mehr sehr geringfügig. Von 44.1 ppm bei Brom auf 42.2 ppm bei Azid bzw. 43.2 ppm bei der Aminendgruppe. In Abbildung 42 ist ein ^{13}C -Spektrum von monovalentem aminotelechelem PIB (**45a**) abgebildet.

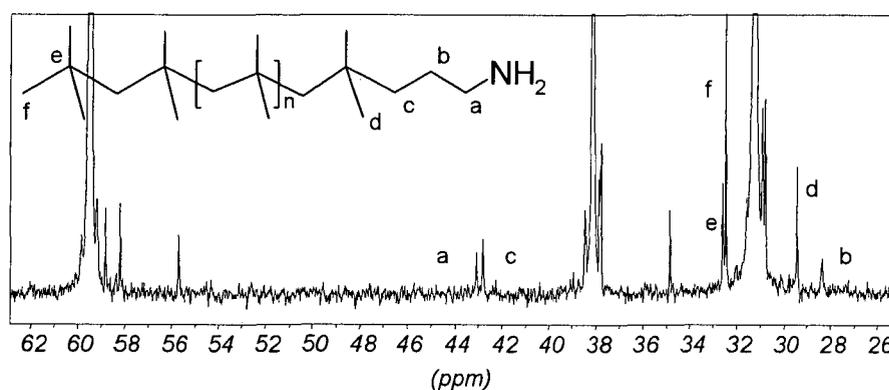


Abb. 42: ^{13}C -NMR des aminotelecheles PIB (**45a**) aus Strategie 1

Die NMR-Zuordnung für die Umwandlung von alkylbromo-telechelen PIB (**8**) zu aminotelchelen PIB (**48**) nach Synthesestrategie 2 (sh. dazu Abbildung 40, Seite 51) ist in Abbildung 43 dargestellt. Man kann deutlich erkennen, dass die Methylenprotonen neben der Endgruppe (Protonen a, d und g) von 3.36 ppm auf 3.25 ppm zu 2.67 ppm zu niedrigeren ppm-Werten shiften. Darüber hinaus ist ersichtlich, dass die Protonen der zweite Methylengruppe (Proton c, f und i) von 2.13 ppm nach 1.88 ppm zu 1.73 ppm wandern. Weniger Unterschiede kann man bei den Protonen b, e und h erkennen.

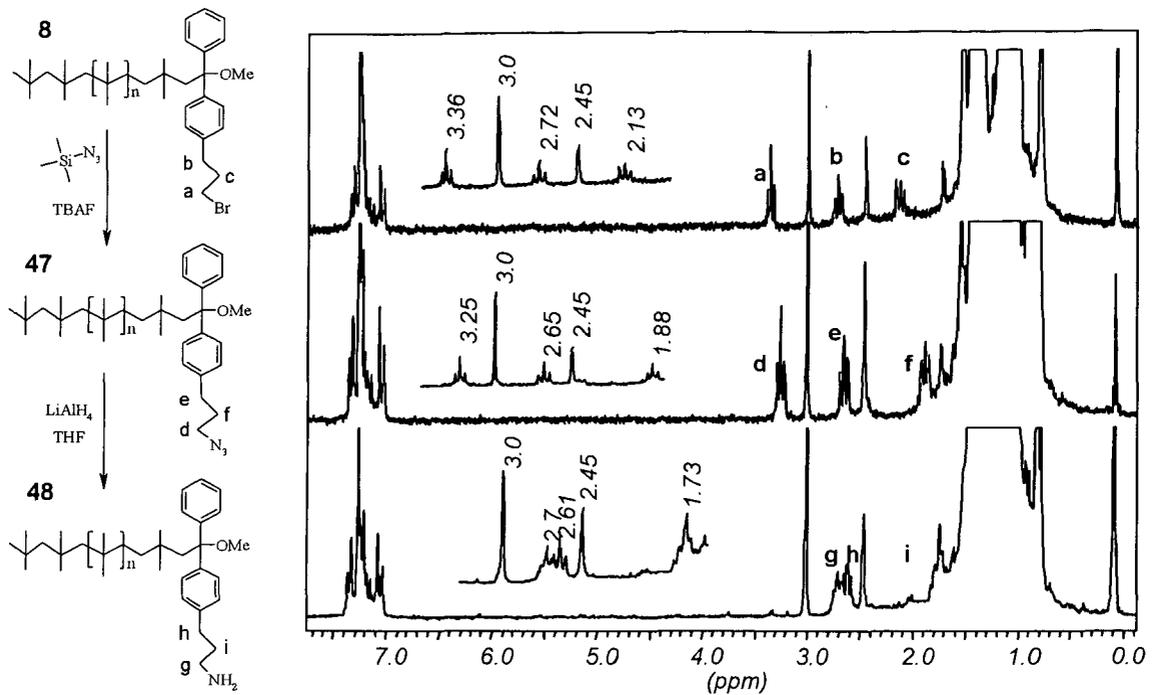


Abb.43: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von bromo-(8)- azido(47)- und amino-telechelem (48) PIB nach Strategie 2

Die Vollständigkeit der Reaktion wird auch durch $^{13}\text{C-NMR}$ verifiziert. Bei der Gruppentransformation von Brom-PIB (8) zu Azid-PIB (47) ist ein deutlicher Shift des C-Atomes der Methylgruppe ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-}$ Engruppe) von 32.5 ppm auf 50.6 ppm erkennbar. Weniger deutlich sieht man das C-Atom der zweiten Methylengruppe ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-}$ Engruppe) von 34 auf 32.6 ppm. Die Methylengruppe die an den Aromaten angrenzt bleiben nahezu unverändert bei 32.5 und 32.6 ppm. Das ^{13}C -Spektrum von amino-telechelem PIB ist in Abbildung 44 dargestellt.

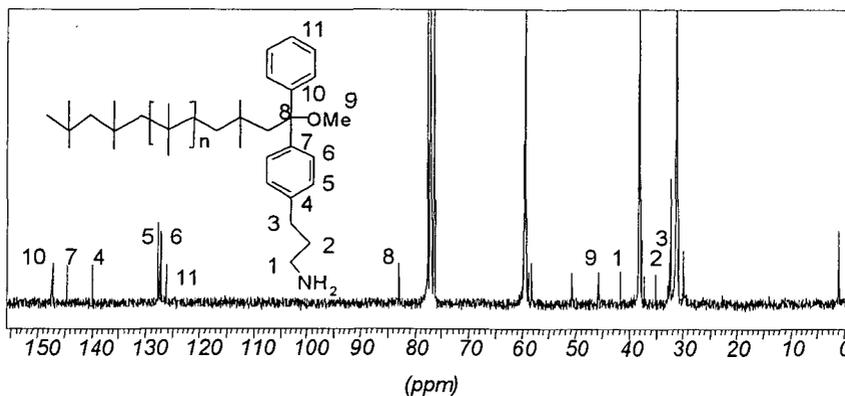


Abb.44: ^{13}C -Spektrum von amino-telechelem PIB (48) nach Strategie 2

Wie aufgrund verschiedenster Beobachtungen in der Literatur zu erwarten war⁸⁰, können die Absorptionsbanden von Amin im IR nicht nachgewiesen werden. Die

Konzentration der Aminendgruppen ist zu gering um die relative Intensität zu detektieren.

Tabelle 6 gibt Ausbeuten, theoretisch und gemessene Molekulargewichte sowie Polydispersitäten der azido- und amino-telechelen PIB's wieder.

Tabelle 6: Charakterisierung der azido-telechelen (**43**, **44**, **47**) und aminotelechelen Polyisobutylene (**45**, **46**, **48**)

Polymer	Parameter				Charakterisierung		
	Starter	DP _{Th.}	Mn _{Th.}	Ausbeute [%]	Mn, NMR	Mn, GPC	Mw/Mn, GPC
43a	25	57	3615	89	3140	3310	1.4
43b	25	148	9205	93	9040	9500	1.4
43c	25	72	3990	92	4120	3980	1.3
44a	29	38	2520	90	2430	2470	1.2
44b	29	184	10710	94	9200	9390	1.2
47	25	52	3440	92	3700	3650	1.2
45a	25	57	3590	73	2900	3310	1.4
45b	25	148	9180	75	9730	9500	1.4
45c	25	72	3965	74	4120	3930	1.3
46a	29	38	2475	50	2400	2470	1.2
46b	29	184	10660	75	9620	9390	1.2
48	25	52	3425	76	3510	5010	1.2

2. Synthese von telechelen Polyetherketonen

Die Synthesen von endfunktionalisierten PEK-Blöcke erfolgen über Kondensationsreaktionen. Sie sollen als „building blocks“ für die nachfolgenden PEK-PIB Verknüpfung dienen. Die wichtigste Voraussetzung ist dabei eine quantitative Endfunktionalisierung der Polymerblöcke um effektive Kopplung zum Blockcopolymer zu erzielen. Hinsichtlich der ausgearbeiteten geeigneten Kopplungsstrategien (Seite 21/22) werden F-, NCO- und $C\equiv CH$ -telechelen PEK-Blöcke hergestellt.

F-telecheles PEK wird durch Kondensationsreaktion von Bisphenol-A und 4,4'-Difluorobenzophenon hergestellt. Diese Monomerkombination wird gewählt um die Löslichkeit des Polymers in gängigen organischen Lösungsmitteln wie Chloroform, Methylenchlorid oder THF zu gewährleisten. Da die Bildung hochkristalliner PEK durch die Anwesenheit von 1,1-Methylgruppen⁸¹⁻⁸³ in der Hauptkette verhindert wird, sind diese Polymere löslich. Das F-telechele PEK wird in nachfolgenden Transformationsreaktionen gezielt endgruppenmodifiziert, wie aus Abbildung 45 hervorgeht. Modellverbindungen mit 4,4'-Difluorobenzophenon als PEK-Baustein dienen dabei zur Reaktionsoptimierung und Strukturaufklärung im Polymer.

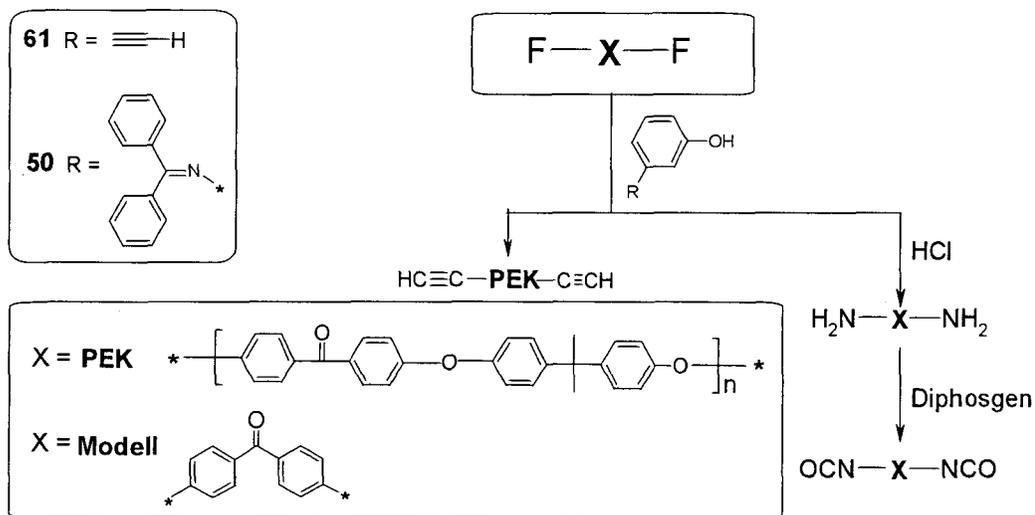
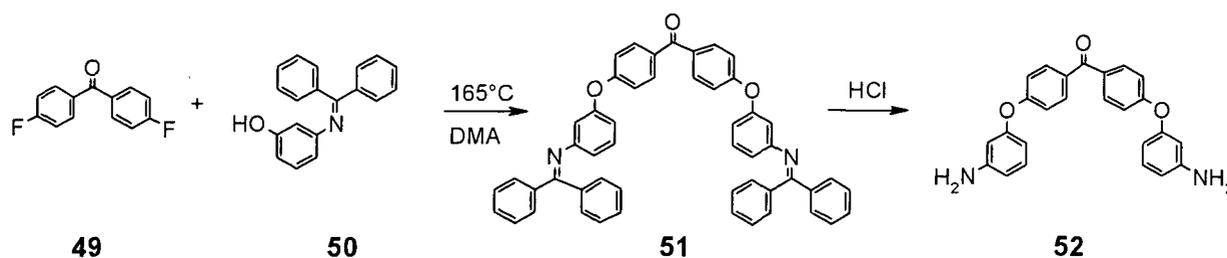


Abb.45: Endgruppenmodifikation des F-telechelen Polymers und Modells

2.1. Synthese von PEK-Modellen

Vor der Endgruppenmodifikation am Polymer werden PEK-Modellsubstanzen synthetisiert. Sie sollen die Zuordnung der 1H sowie ^{13}C -NMR-Spektren erleichtern bzw. die Reaktionsbedingungen optimieren. 4,4'-Difluorobenzophenon wird als PEK-Baustein verwendet. Alle Kondensationsreaktionen verlaufen unter Stickstoffatmosphäre, mit absoluten Lösungsmitteln und mit K_2CO_3 als Base.

2.1.1. Synthese einer amino-terminierten PEK-Modellsubstanz (52)

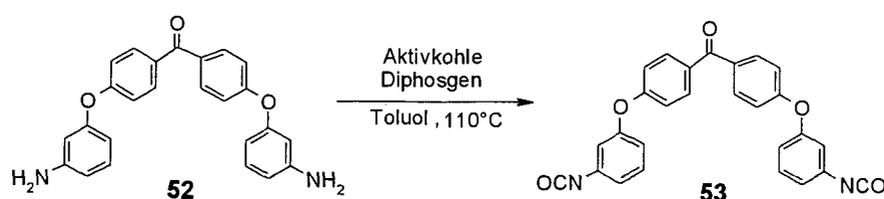


Die Darstellung einer amino-terminierten PEK-Modellsubstanz (**52**) erfolgt über einen zweistufigen Syntheseweg. Dabei stellt man in einem ersten Schritt ein Imid-Aryl-PEK-Modell (**51**) her das durch anschließendes Entschützen zum Amino-telechelen Modell **52** umgewandelt wird.

51 entsteht dabei aus einer Kondensationsreaktion von 4,4'-Difluorobenzophenon (**49**) mit 3-(Benzhydrylidene-amino)-phenol (**50**) in Anwesenheit von K_2CO_3 bei $165^\circ C$ in DMA. 3-(Benzhydrylidene-amino)-phenol (**50**) wird zu Beginn nach einer literaturbekannten⁸⁴ Vorschrift durch Kondensationsreaktion von Benzophenon und 3-Aminophenol in 48%igen Ausbeuten synthetisiert. Fällung in Methanol ergibt die Modellsubstanz (**51**) in 78%iger Ausbeute. Die Abspaltung der Schutzgruppe in **51** erfolgt in einem zweiten Schritt durch Addition von konzentrierter Salzsäure. Die Substanz wird dazu zuerst in Chloroform gelöst und mit HCl versetzt. Nach der Bildung des Amin-Hydrochlorides wird die Substanz mit gesättigter Natriumcarbonatlösung ausgeschüttelt und anschließend mit Wasser neutral gewaschen. Nach Trocknung erhält man das amino-terminierte PEK Modell (**52**) in 93%iger Ausbeute.

Der Syntheseweg über die Schutzgruppe zur Aminfunktionalität ist notwendig, da bei gleichen Reaktionsbedingungen die Kondensation von 3-Aminophenol mit **49** nicht nur zu Wechselwirkungen zwischen Hydroxy- und Fluorendgruppe sondern auch zwischen Amin und Ketogruppe des PEK-Polymers führen kann⁸⁵.

2.1.2. Synthese einer PEK-NCO Modellverbindung (53)



Die gebräuchlichste Methode zur Herstellung von Isocyanaten ist die Synthese von Aminen mit Phosgengas^{86,87}. Diese wird aufgrund der hohen Toxizität durch Einsatz

von Chlorameisensäuretrichlormethylester (Diphosgen) ersetzt⁸⁸. Das entsprechende NCO-PEK-Modell (**53**) wird durch einfaches Erhitzen des amino-terminierten PEK-Modell **52** mit Diphosgen in Anwesenheit von Aktivkohle in Toluol synthetisiert. Bei dieser Reaktion wird Phosgen gas freigesetzt und führt in Folge zum gewünschten Isocyanat (**53**). Das überschüssige Phosgen-Gas wird zum Entfernen über eine Natriumhydroxid Waschflasche aus der Reaktionslösung ausgeblasen. Das NCO-Modell (**53**) wird von Aktivkohle durch Filtration befreit und durch Entfernen des Lösungsmittels und Trocknen an der Hochvakuumpumpe in Ausbeuten von 98% erhalten. Es ist während der gesamten Reaktion auf Wasserfreiheit und somit auch auf Luftausschluss zu achten.

Der Isocyanatgehalt von **53** wird durch Rücktitration von Dibutylaminlösung mit HCl bestimmt und beträgt 85%. IR-Aufnahmen ergeben eine charakteristische NCO-Gruppierung bei 2274 cm^{-1} .

Eine GPC-Messung des PEK-NCO-Modells zeigt Di und Trimerisierung (Abbildung 46). Durch geringe Mengen an H-aktiven Substanzen kann das Isocyanat zu Aminen zurück reagieren und ein Harnstoff-Derivat bilden.

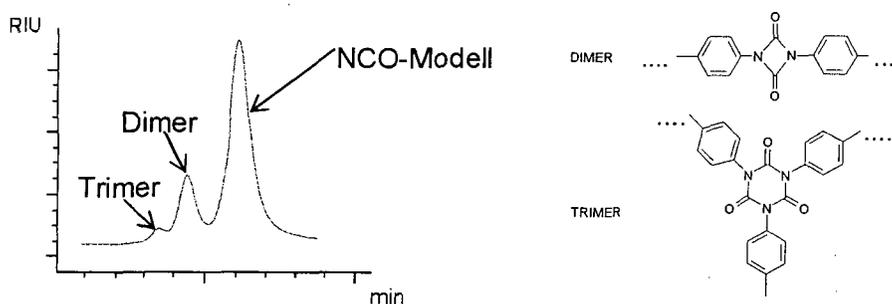


Abb.46: Chromatogram des NCO-Modelles (**53**) mit Di- und Trimerisierung

2.2. Polymersynthese von telechelen PEK's

Fluorterminierten Polymere mit Molmassen von 2000 – 20000 g/mol werden durch Kondensationsreaktion von Bisphenol-A und 4,4'-Difluorobenzophenon hergestellt. Alle Polymere werden dabei unter Stickstoffatmosphäre, in absolutem Lösungsmitteln und K_2CO_3 als Base synthetisiert⁸⁹. Im Anschluss werden die Ausgangsmaterialien durch Fällung in Methanol abgetrennt. Die weitere Endfunktionalisierung zu amino- (**56**) und acetylen- (**61**) telechelen PEK's erfolgt über Kondensationsreaktionen mit einem geeignetem Phenolderivat (**50, 61**). Das Isocyanat-telechele Polymer (**57**) wird aus dem amino-telechelen Polymer (**56**) durch

Zugabe von Diphosgen hergestellt. Ein Überblick über die Synthese der telechelen Modellverbindungen und PEK-Polymere liefert Abbildung 47.

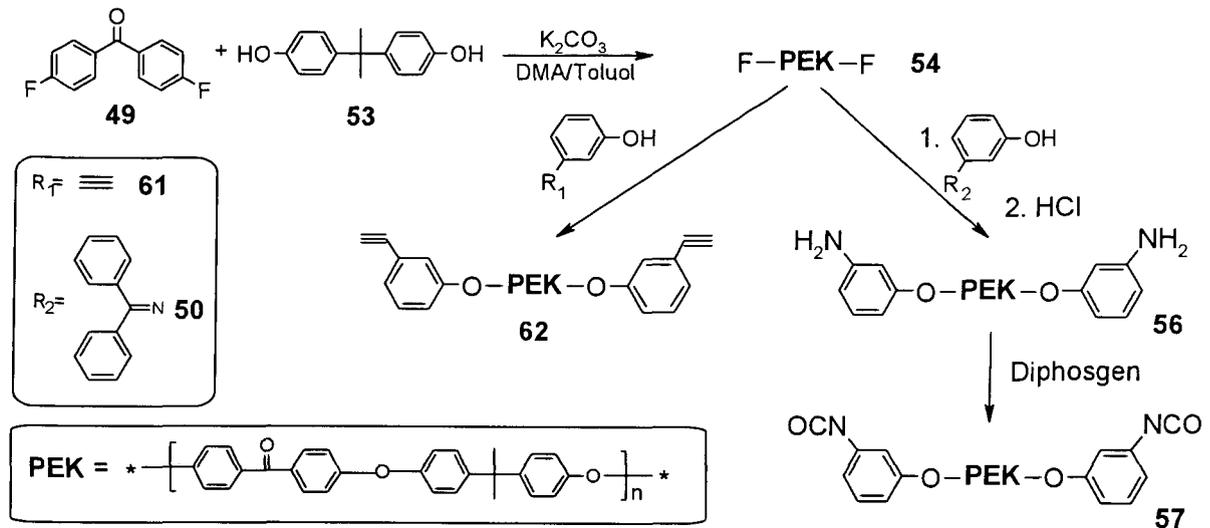
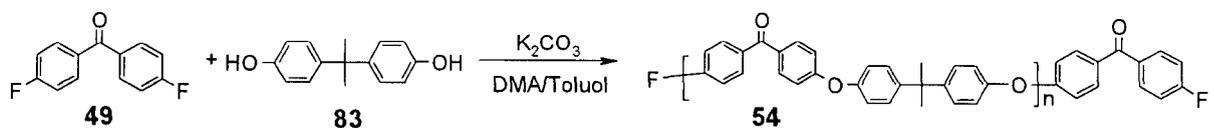


Abb. 47: Synthese der telechelen PEK-Polymere **54**, **56**, **57** und **62**

2.2.1. Synthese von fluorterminierten PEK



Die Herstellung aller F-telechelen Polyetherketonen (**54**) erfolgt nach einer Vorschrift von Kozuch et al.⁸⁹ Die Berechnung des gewünschten Molekulargewichtes erfolgt über die Carother's Gleichung. Da es sich in dieser Arbeit um die Polykondensation eines AA/BB-2 Komponentenpolykondensation (sh Einleitung Seite 17) handelt, ist es wichtig bei der Berechnung den durchschnittliche Polymerisationsgrad (D_p) von dem numerischen durchschnittlichen Polymerisationsgrad (X_n) zu unterscheiden⁹⁰.

$$X_n \Rightarrow q = \frac{X_n - 1}{X_n + 1} \quad (1) \quad q \dots \text{Verhältnis der Monomere}$$

$$q = \frac{n_{(\text{Bisphenol})}}{n_{(\text{Fluorobenzophenon})}} \quad (2)$$

$$\overline{D_p} = \frac{M_{\text{gewünscht}}}{M_{\text{Repetiereinheit}}} \Rightarrow X_n = 2 \times \overline{D_p} \quad (3) \quad X_n \dots \text{Zahl der Monomere}$$

Durch Einsetzen von Gleichung 3 in Gleichung 1 bekommt man das Verhältnis q der Monomere. Wie aus Gleichung 3 hervorgeht ist die Zahl der Monomere doppelt so groß wie die durchschnittliche Anzahl der Repetiereinheiten (D_p). Weiters geht man bei der oben angeführten Gleichung 1 von einem vollständigen Umsatz während der Polykondensation aus. Bei der Herstellung der Polyetherketone ist daher auf eine genaue Einwaage der Monomere zu achten, da schon kleine Abweichungen vom errechneten Monomerverhältnis einen deutlichen Einfluss auf die erzielten Molgewichte nehmen. Die Polykondensation findet in DMA als Lösungsmittel und Kaliumcarbonat als Base bei 165°C statt. Um noch letzte Reste an Wasser azeotrop zu entfernen, wird das Reaktionsgemisch zuvor mit Toluol an einer Dean-Stark-Falle erhitzt. Durch Zugabe eines Überschusses Difluoromonomer (**49**) nach der Polymerisation werden F-Termini im Polymer garantiert. Die Polymere werden durch Fällen der Reaktionsmischung in Methanol in Ausbeuten zwischen 72 und 85% erhalten. In Tabelle 7 sind die hergestellten F-telechelen Polymere aufgelistet.

Tabelle 7: Darstellung der F-terminierte Polyetherketone

Polymer	Reaktionsparameter			Ausbeute [%]	Charakterisierung	
	mmol [A ¹]	mmol [B ²]	$\frac{[A^1]}{[B^2]}$		Mn, GPC	Mw/Mn, GPC
54a	11.21	13.75	0.82	80	2820	1.9
54b	11.44	13.75	0.87	82	4810	1.8
54c	12.85	13.75	0.93	83	10500	1.7
54d	13.2	13.75	0.96	85	15700	1.6
54e	13.47	13.75	0.98	72	24300	1.7

¹Monomer A = Bisphenol-A, ² Monomer B = 4,4'-Difluorobenzophenon

Bei der GPC-Untersuchung der Polymere werden Polydispersitäten von 1.6 – 1.9 detektiert, was für eine Polykondensation charakteristisch ist. Die Molekulargewichte sind relativ zu Polystyrolstandards gemessen und ergeben tendenziell zu hohe Werte. Eine mögliche Erklärung dafür stellt das kleinere hydrodynamische Volumen, des flexibleren Polystyrols im Vergleich zum steifen PEK-Polymer bei gleicher Molmasse dar.

Die ¹³C-NMR-Spektren der hergestellten Polymere zeigen alle Hauptresonanzen der Repetiereinheit. Die Zuordnung der Endgruppensignale kann nur bis zu einem Molekulargewicht von ~ 10000 g/mol vorgenommen werden. Bei größeren Polymeren lassen sich die Endgruppen aufgrund der geringen relativen Häufigkeit im Polymer nicht mehr detektieren.

In Abbildung 48 ist das ^{13}C -NMR-Spektrum von F-telechelen Polyetherketon **54a** dargestellt. Neben den Signalen der Repetiereinheit sind die Signale der Endgruppe mit den typischen Fluorkopplungen mit Kopplungskonstanten von $^1J_{(\text{CF})}=254\text{Hz}$ (C_1), $^2J_{(\text{CF})}=22\text{Hz}$ (C_2), $^3J_{(\text{CF})}=9\text{Hz}$ (C_3) und $^4J_{(\text{CF})}=3\text{Hz}$ (C_4) ersichtlich.

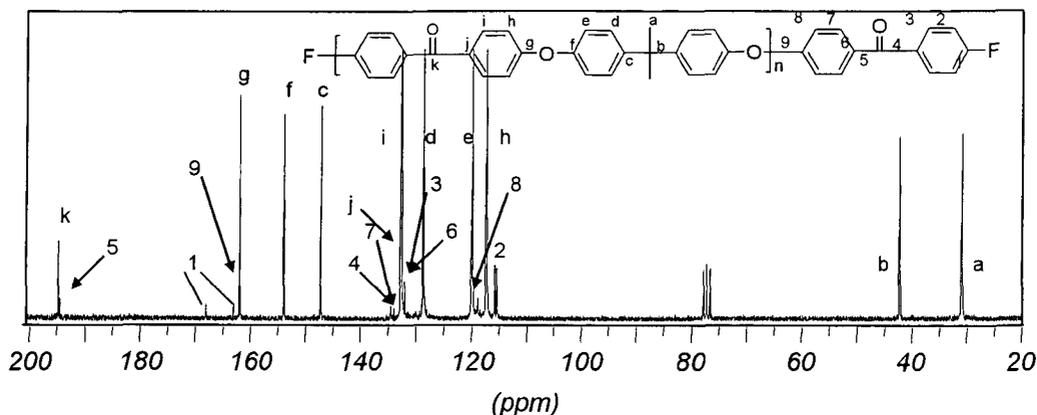


Abb.48: ^{13}C -Spektrum des F-terminierten PEK **54a**

Eine weitere Charakterisierungsmethode bietet MALDI-TOF-Massenspektroskopie. In dieser Arbeit werden die Spektren aus einer trans-3-(Indolyl)acrylsäure-Matrix desorbiert. Deutlich zeigt das Spektrum in Abbildung 49 die Na^+ -Polymerserie (z.B. für $n=5$ $m/z_{\text{berechnet}} = 2271.8$ Da, $m/z_{\text{gefunden}} = 2270.9$ Da). Die Abstände der Signale entsprechen der Masse der Repetiereinheit von 406. Zusätzlich zu der Hauptserie ist eine Nebenserie zu beobachten Sie wird als Signallerie von cyclischen Nebenprodukte identifiziert (z.B.: für $n=3$ $m/z_{\text{berechnet}} = 1241.5$ Da, $m/z_{\text{gefunden}} = 1241.3$ Da)

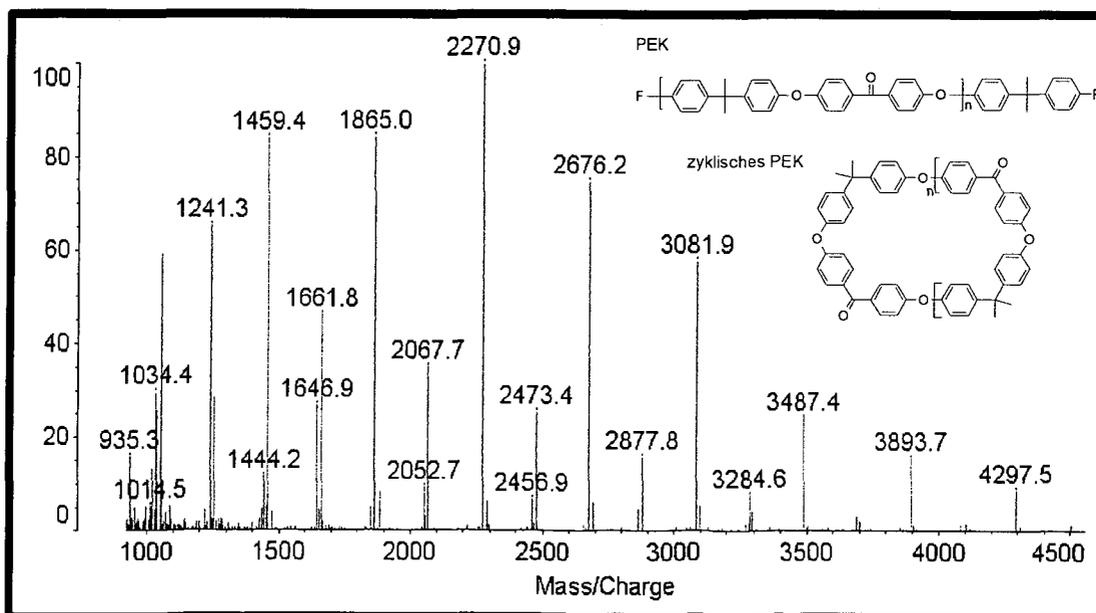
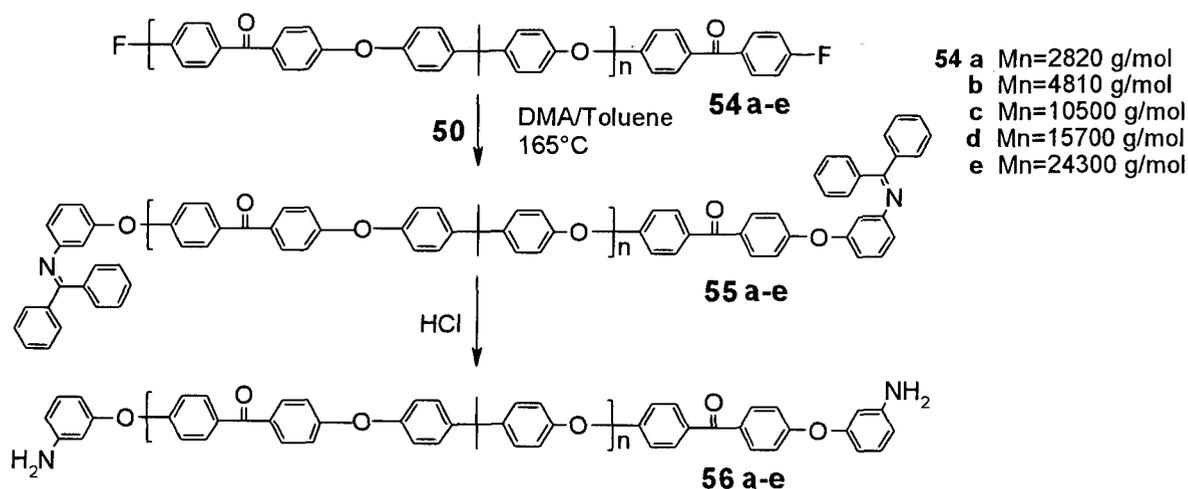


Abb.49: MALDI-TOF-Spektrum des F-telechelen PEK **54a**

2.2.2 Synthese von amino-telechelem PEK (56)



Aus literaturbekannten Experimenten⁸⁵ wird beobachtet, dass die direkte Aminterminierung des F-telechelen PEK-Polymers mit 3-Aminphenol in freier Form ungeeignet für die Kondensationsreaktion mit Ketogruppen ist. Durch die hohen Temperaturen die dazu notwendig sind, kann es zur Ausbildung von Imingruppen und damit zu Verzweigungen im Polymer kommen.

Daher wird das Amin durch die Bildung einer Phenylimingruppierung mittels Reaktion mit Benzophenon stabilisiert. Das 3-(Benzhydrylidene-amino)-phenol (50) wird dann zur Kondensationsreaktion mit fluortelechelem PEK (54) verwendet. Dabei wird das geschützte Aminphenol (50) in 3-fachem Überschuss zum F-telechelem PEK eingesetzt. Eine quantitative Umsetzung zum geschützten Polymer (55) bietet ¹³C-NMR-Spektroskopie.

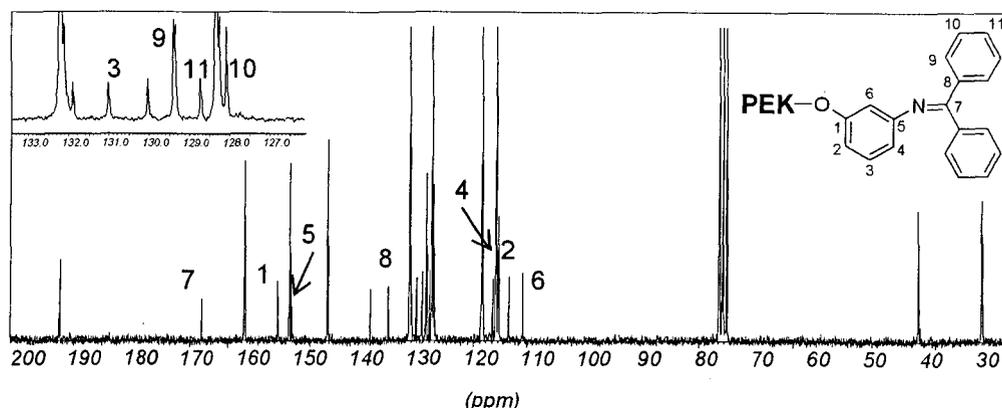


Abb.50: ¹³C-NMR der Endgruppe des PEK 55a

Die anschließende Entschützung des Polymers wird durch Behandeln einer Polymerlösung in Chloroform mit HCl erreicht. Wie sich zeigt ist nicht jedes organische Solvent zum lösen des Polymers geeignet. So ist zum Beispiel THF

aufgrund Eigenpolymerisation zu PolyTHF unter sauren Reaktionsbedingungen ungeeignet. Das entschützte Polymer **56**, das zum Teil als Hydrochlorid vorliegt wird mit Natriumcarbonatlösung ausgeschüttelt um das Amin (**56**) freizusetzen

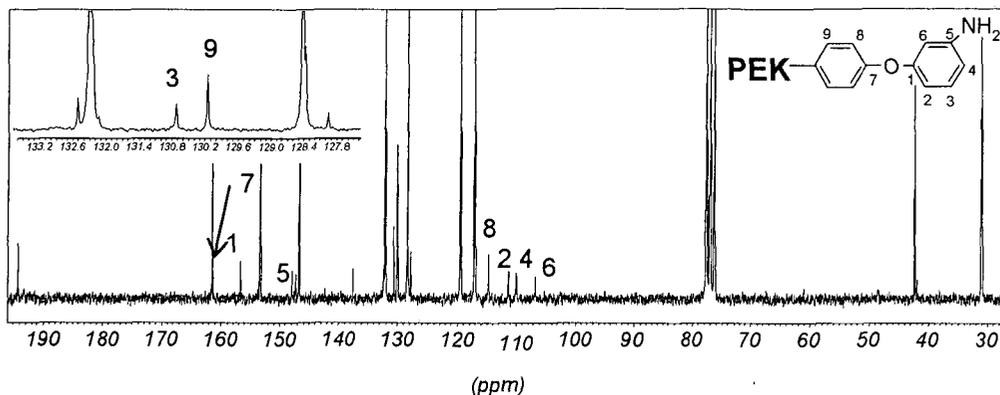


Abb.51: ^{13}C -NMR der Endgruppen des amino-telechelen PEK **56a**

Im MALDI-TOF Massenspektrum ist eine Hauptserie deutlich zu erkennen (Abbildung 52). Das Spektrum wird aus einer trans-3-(Indolyl)acrylsäure-Matrix aufgenommen. Die Signallerie wird als Na^+ Serie des amintelechelen PEK (**56a**) identifiziert (z.B.: für $n=3$ $m/z_{\text{berechnet}} = 1637.6$ Da, $m/z_{\text{gefunden}} = 1637.1$ Da) Die zweite Serie mit geringerer Intensität konnte nicht zugeordnet werden ($\Delta m = 119$ Da).

Auf quantitativen Umsatz kann durch Fehlen der Signale des fluor-telechelen Ausgangspolymers **54** geschlossen werden.

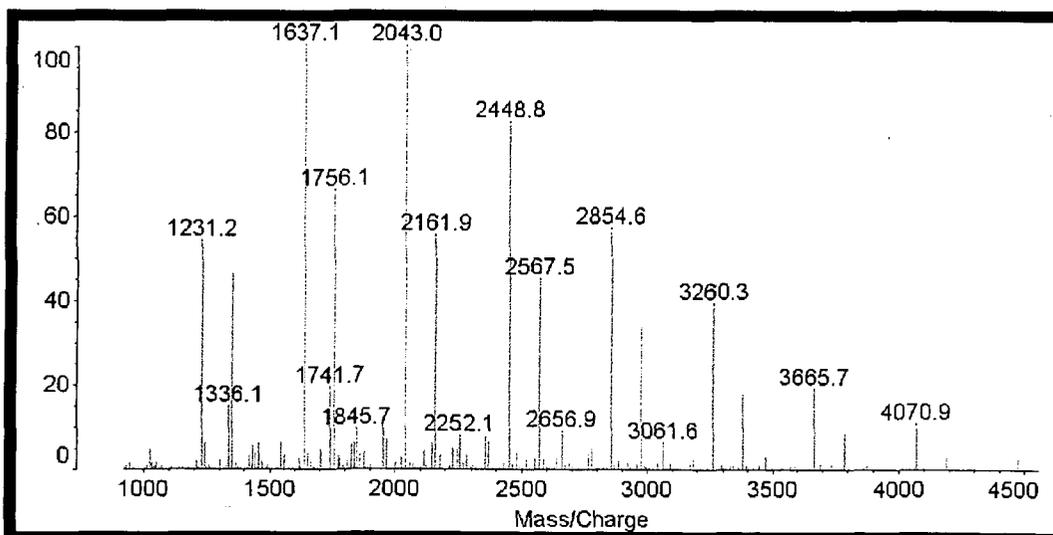
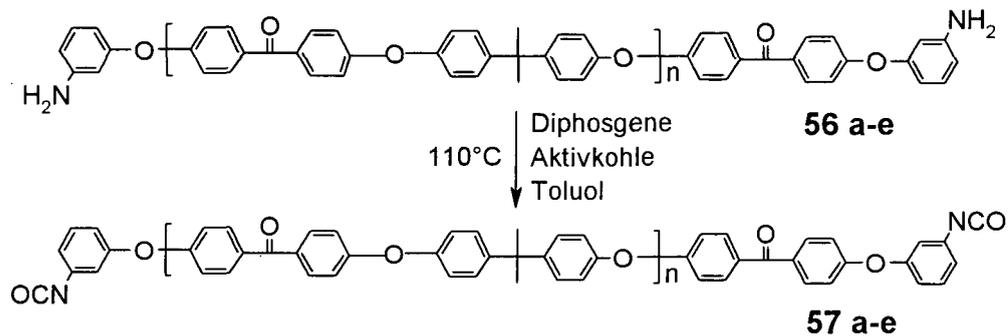


Abb.52: MALDI-Spektrum des amino-telechelen terminierten PEK **54a**

2.2.3 Synthese von isocyanat-telechelen PEK (57)



Die Synthese des Isocyanat-telechelen PEK (**57**) erfolgt analog zur Modellsubstanz durch die Reaktion des amino-telechelen PEK **56** mit Diphosgen in der Anwesenheit von Aktivkohle und absolutem Toluol. Die Aktivkohle dient dabei als Adsorber für unerwünschte Stoffe, die aus dem Diphosgen eingeschleppt werden können. Abbildung 53 zeigt ein ^{13}C -NMR-Spektrum des isocyanat-telechelen Polymers. Dabei konnte das Kohlenstoffatom der NCO-Gruppierung durch eventuelle Überlagerung nicht detektiert werden.

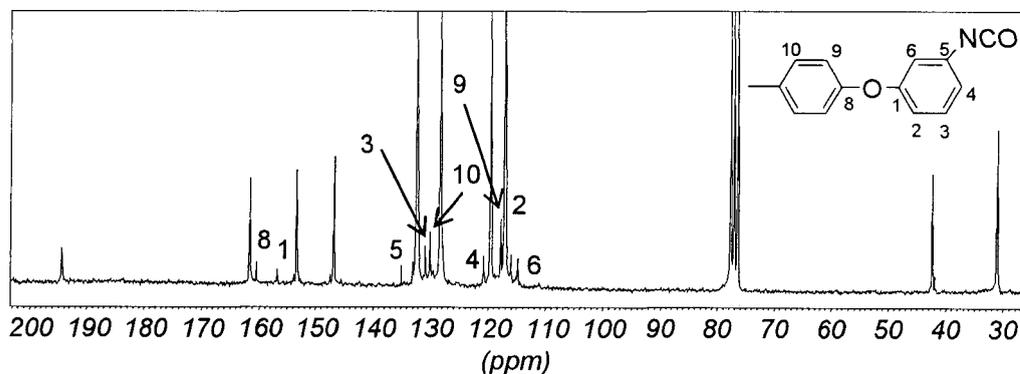


Abb.53: ^{13}C -NMR des Isocyanat-telecheles PEK

Der Isocyanatgehalt wird über Titration der NCO-Gruppen bestimmt. Dabei werden die Isocyanate mit Dibutylaminlösung nach Literatur⁹¹ versetzt. Da die Aminlösung im Überschuss eingesetzt wird, titriert man das freie Amin mit HCl zurück. Die Ergebnisse unterliegen sehr starken Schwankungen wie aus Tabelle 8 ersichtlich ist. Vor allem bei Polymeren mit Molekulargewichten über 10000 g/mol (**57c-e**) erhält man für die Auswertung des NCO-Gehaltes unbrauchbare Werte. Grund dafür kann das Molekulargewicht und die breite Molekulargewichtsverteilung von 1.7 – 1.9 der PEK sein. Da keine absoluten Molekularbestimmungen gemessen werden können, wird das lt. GPC ermittelte Molekulargewicht mit Polystyrol als Standardsubstanz zur

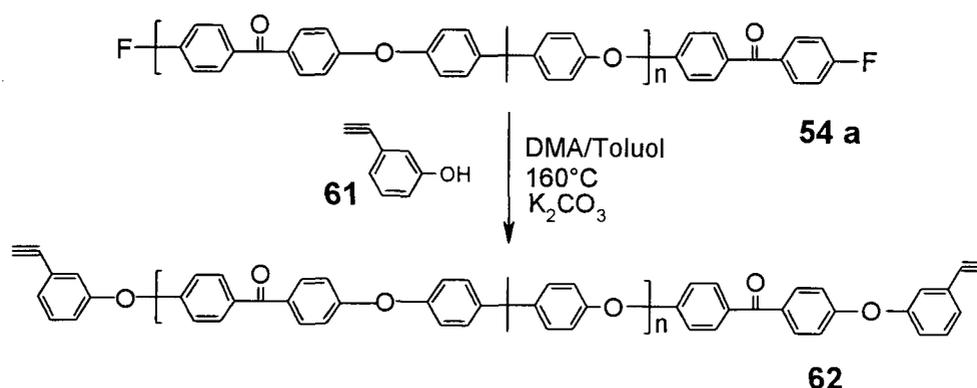
Berechnung verwendet. Auch die Detektion eines einfachen Umschlagpunktes durch einen sehr großen Umschlagbereich von blau auf blaugrün lässt keinen eindeutigen Wert der Polymere ermitteln. Zur Bestätigung der Titrationsmethode werden Vergleichssubstanzen wie MDI oder Triphenylmethylamin sowie das NCO-Modell **53** titriert. 96-98%igen Umsatz lassen auf die Richtigkeit der Methode deuten. In Tabelle 8 sind die NCO-telechelen Polymere **57 a-e** mit theoretischen und gemessenen Molekulargewichte sowie deren Polydispersitäten angegeben.

Tabelle 8: Ausbeute, GPC-Daten und Titrationsergebnisse von **57 a-e**

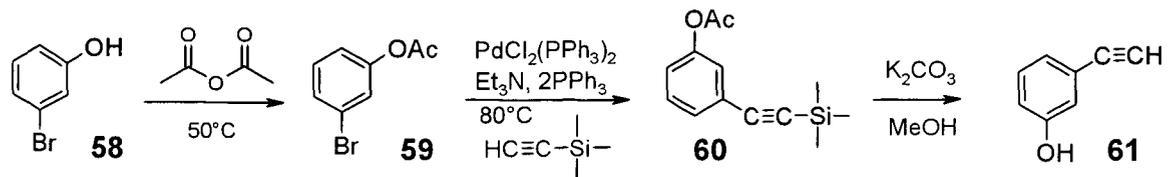
Polymer	Ausbeute	Charakterisierung		NCO-Gehalt	
	[%]	Mn, GPC	Mw/Mn, GPC	1.Messung	2.Messung
57a	93	3420	1.9	101	99
57b	85	4810	1.8	79	79
57c	80	10500	1.7	190	189
57d	82	15700	1.6	204	205
57e	96	24300	1.7	167	173

Das Isocyanat wird auch über IR-Messungen nachgewiesen. Eine charakteristische IR-Bande bei $2268 - 2271 \text{ cm}^{-1}$ kann bei Polymeren bis zu einem Molekulargewicht von 20000 g/mol nachgewiesen werden.

2.2.4. Synthese von acetylen-telechelem PEK (**62**)



Acetylen-telecheles PEK (**62**) wird nach einer literaturbekannten Vorschrift⁹² synthetisiert. Dabei wird das fluor-telechele PEK (**57a**) mit 3-fachen Überschuss an 3-Ethynylphenol (**61**) versetzt. 3-Ethynylphenol (**61**) wird nach bekannter Vorschrift⁹³ über eine Palladiumkuppelungsreaktion zwischen 3-Bromphenylacetat (**59**) und Trimethylsilylacetylen mit anschließender Schutzgruppenabspaltung synthetisiert.



Es ist von Vorteil, dass sowohl die Acetatschutzgruppe als auch die Trimethylsilylschutzgruppe durch einen einzigen Reaktionsschritt nach der Bildung von **60** entfernt werden können. Als großes Problem bei palladiumkatalysierten Reaktionen stellt sich die Anwesenheit an Verunreinigungen von Palladium und Kupfer im Endprodukt heraus. Das kann nachteilige Eigenschaften des Produktes mit sich bringen (z.B.: herabsetzen der thermischen Oxidationsstabilität). Die Synthese des trimethylsilylgeschützten 3-Ethynylphenylacetates (**60**) wird daher durch Chromatographie mit einer Aluminiumoxidsäule in Ether zur Entfernung von Pd-Resten gereinigt. Danach wird das erhaltene Öl mit Aktivkohle versetzt, getrocknet und durch Umkristallisieren in Hexan in Ausbeuten von 37% der Theorie erhalten. Mögliche Gründe für den hohen Ausbeuteverlust können ungenügende Kristallisationsprozesse bzw. Verlust des Produktes auf der Aluminiumsäule sein. Die Produkte der einzelnen Reaktionsschritte werden durch ^1H und ^{13}C -NMR-Spektroskopie charakterisiert.

Die Synthese des acetylen-tercheligen Polyetherketon erfolgt durch Polykondensation in DMA bei 160°C . Wichtig ist bei dieser Synthese, dass die Reaktion nur kurz der Temperatur von 160°C ausgesetzt ist. Sowohl eine Verlängerung der Reaktionszeit als auch eine Erhöhung der Temperatur führen zu einem unlöslichen Produkt in organischen Lösungsmitteln. Eine mögliche Erklärung könnte hierfür oxidative Kupplung der endständigen Acetylengruppen mit sich selbst sein. Es kann dabei zur Ausbildung eines vernetzten Polymeren kommen.

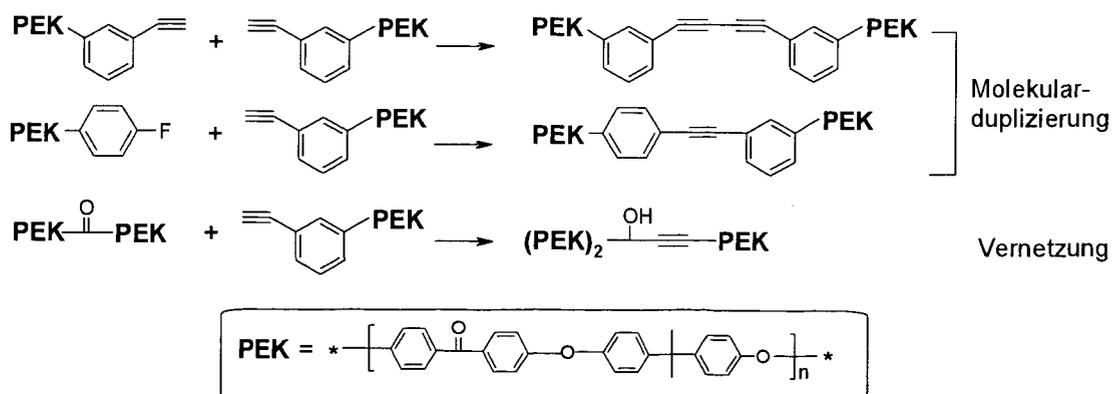


Abb.54: Mögliche Nebenreaktionen von endständigen Acetylengruppen im Polymer

Das acetylen-telechelen Polyetherketon **62** kann nach Fällen in Methanol in einer Ausbeute von 81 % als grünes Pulver erhalten werden. Die Charakterisierung erfolgt sowohl mit ^1H als auch ^{13}C -NMR-Spektroskopie. Eine quantitative Verbindung wird durch das Auftreten der Acetylenendgruppe im ^1H -NMR bei 3.1 ppm nachgewiesen. Die vollständige, nebenreaktionsfreie Umwandlung der F-Endgruppe zum gewünschten acetylen-terminierten Polyetherketon **62** wird mit ^{13}C -NMR durch die Abwesenheit der Fluorkopplungen sowie Auftreten neuer charakteristischer Signale bestätigt wie in Abbildung 55 ersichtlich ist.

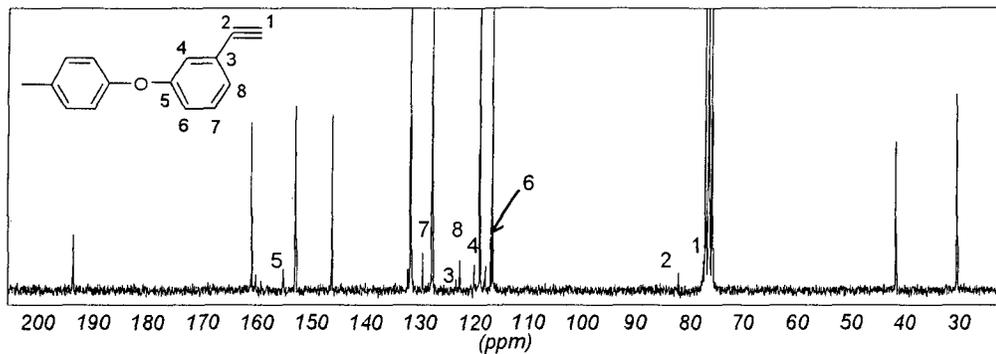


Abb.55: ^{13}C -NMR des acetylen-telechelen PEK (**62**)

Das Molekulargewicht wird durch GPC-Analyse ermittelt. Das Polymer weist eine Polydispersität von 2.3 und ein Molekulargewicht von 4000 g/mol auf. Eine Schulter deutet auf eventuelle Molekularduplizierung (sh. dazu Abbildung 56, Seite 66) durch Reaktion der endständigen Dreifachbindungen hin.

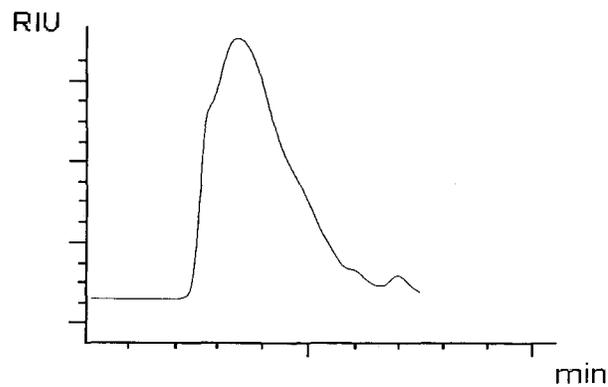
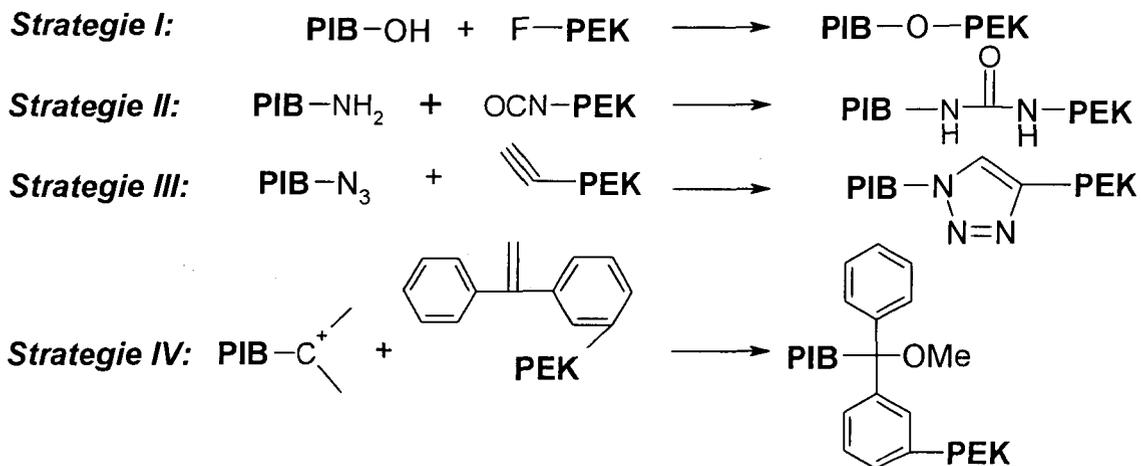


Abb.56: GPC-Chromatogram von acetylen-telechelen PEK (**62**)

3. Synthese und Charakterisierung von Blockcopolymeren

Die in Kapitel 1 und 2 synthetisierten Polymere werden zur Verknüpfung zu Blockcopolymeren eingesetzt. Dabei werden die möglichen 4 Kopplungsstrategien (*Strategie I – IV*) ausgearbeitet.



Durch Variation der Blocklängenverhältnisse (unterschiedliche Molmassen des PEK bzw. PIB telechelen Polymer) werden verschiedene Eigenschaftszusammenhänge gesucht. Die monovalenten telechelen PIB werden zur Synthese der ABA-Triblockpolymere eingesetzt. Die bivalenten PIB-Polymere werden zur Darstellung der Multiblockpolymere (...ABABAB...) verwendet. Bei den ABA-Triblockpolymeren stellt das Polymer A (PIB) den elastomeren Teil, und Polymer B (PEK) den harten Block dar.

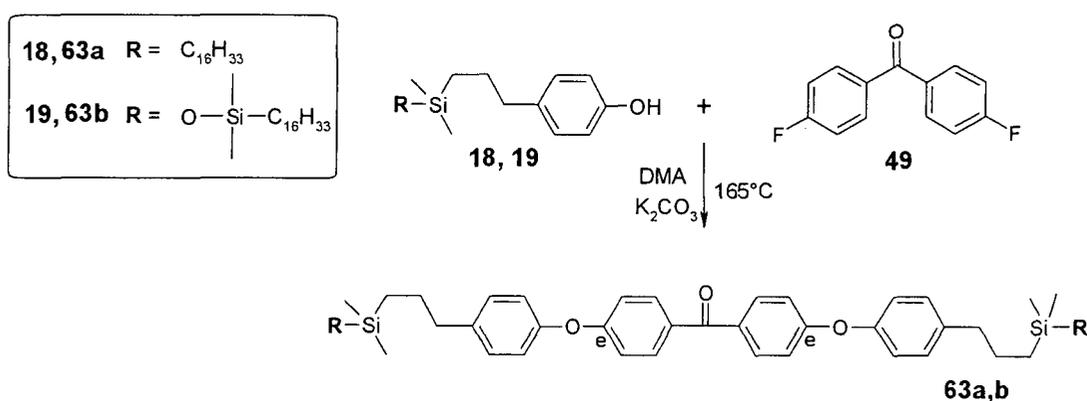
Zu Beginn werden einige Modellreaktionen durchgeführt um die optimalen Reaktionsbedingungen zu optimieren.

3.1. Modelle zur Auffindung der optimalen Reaktionsbedingungen

Um geeignete Reaktionszeit, Reaktionstemperatur sowie das passende Lösungsmittel zur Verknüpfung der telechelen Polymere zu finden werden verschiedene Modelle synthetisiert. Dabei wird als PEK-Block 4,4'-

Difluorobenzophenon (**49**) und als PIB-Segment das Phenolterminierte Hexadecen (**18** und **19**) aus Kapitel 1.1.2 für **Strategie I** verwendet. Das in Kapitel 2.1.2 synthetisierte NCO-PEK-Modell (**53**) reagiert mit Triphenylmethylamin bzw. Amino-telechelen PIB als Modellreaktionen von **Strategie II**. In **Strategie III** wird Phenylacetylen als Modellsubstanz mit Dreifachbindung eingesetzt. Der direkte Quench der lebenden PIB-Ketten wird in **Strategie IV** durch eine Modellsubstanz mit endständigen nicht polymerisierbaren 1,1-Vinyliden Gruppen durchgeführt

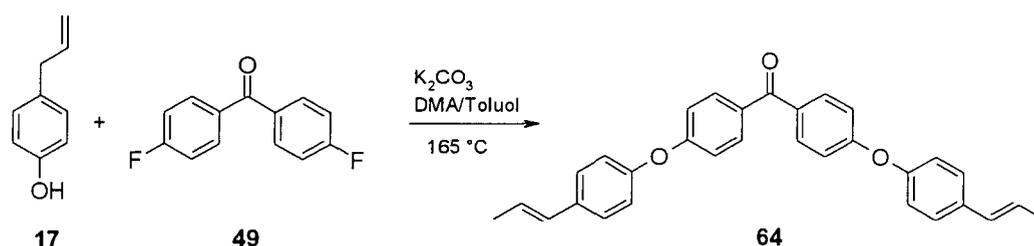
3.1.1. Direkte Nukleophile Substitution zwischen den Modellen (**63**)



4,4-Difluorobenzophenon (**49**) und die in Kapitel 1.1.2 synthetisierten Modellsubstanzen **18** und **19** werden zusammen mit Kaliumcarbonat in einem Lösungsmittelgemisch aus DMA/Toluol (1:4) vorgelegt. Durch azeotrope Destillation wird überschüssiges Wasser mit Toluol über eine Dean-Stark-Falle entfernt. Die anschließende Temperaturerhöhung führt durch die Kopplungsreaktion zu **63a** und **63b**. Das 4,4-Difluorobenzophenon (**49**) und die OH-telechelen Modellsubstanz **18** und **19** werden im äquimolaren Verhältnis eingesetzt. Die Reaktion wird mittels Dünnschichtchromatographie im Laufmittel Hexan-EtOAc (94:6) verfolgt. Da nach 36 stündigem Erhitzen noch immer Ausgangsverbindung **18** bzw. **19** nachweisbar ist, wird die Reaktion abgebrochen und das Rohprodukt durch Säulenchromatographie in Hexan:EtOAc / 95:5 gereinigt (R_f=0.2). Die NMR-Überprüfung bestätigten die Struktur des Produktes **63a** bzw. **63b**. Es sind die Carbonyl C-Atom bei 194 ppm mit zusätzlich neue aromatische C – Signale bei 132 und 120 ppm und dem quartäre C-Atom (e) bei 162 ppm von 4,4-Difluorobenzophenon (**49**) sichtbar. Im ¹H-NMR ist durch Verschwinden des OH-Protons bei 4.7 ppm ein weiteres Indiz zur Kopplung gegeben.

Bei der Herstellung dieses Modells werden nur Ausbeuten von ca. 10 % erzielt. Grund kann hierbei die mäßige Löslichkeit der OH-Komponenten **18** und **19** in hochsiedenden Lösungsmitteln wie DMA, DMF, NMP und Sulfolan sein. Die Unlöslichkeit von PIB in solchen polaren Lösungsmitteln lässt die nukleophile Substitution (Strategie I) als ungeeignete Methode zur Kopplung der Polymere erscheinen.

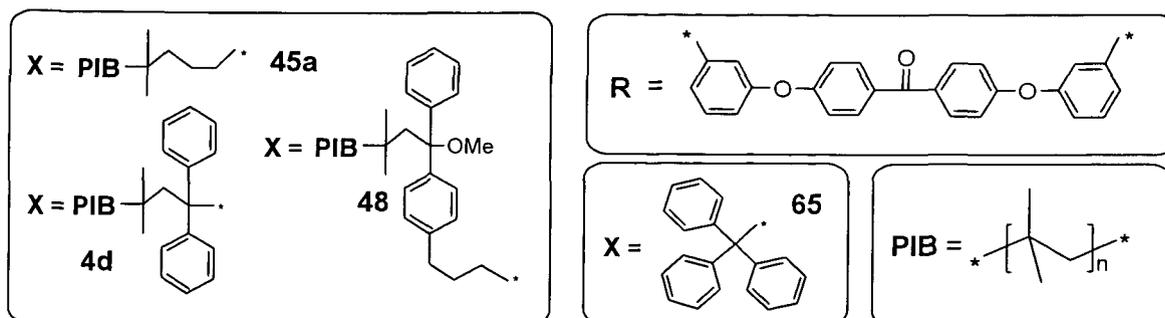
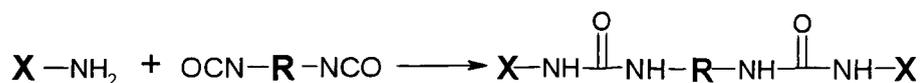
Eine Ausweitung der Strategie I durch den Versuch einen Allylendgruppe an eine SiH-terminierte Komponente mittels Karstedt Chemie zu koppeln schlug fehl. Durch die Isomerisierung der Doppelbindung in der Modellspezies 4-Allylphenol (**17**) wird die erzielte Funktionalität nicht gewährleistet. NMR-Untersuchungen bestätigen eine CH₃-Endgruppierung im ¹H-NMR bei 1.9 ppm sowie ¹³C bei 18.5 ppm in **64** wodurch diese Annahme verifiziert wird.



Nachdem die Darstellung von Kopplungsprodukten durch die nukleophile Substitutionsreaktion (**Strategie I**) zwischen Fluor und OH-terminierten Bausteinen sowie die Ausweitung durch Karstedt-Chemie im Modell zu keinen befriedigenden Ergebnissen führten, findet diese Strategie keine weitere Anwendung zur Kopplung von PIB und PEK Telechelen.

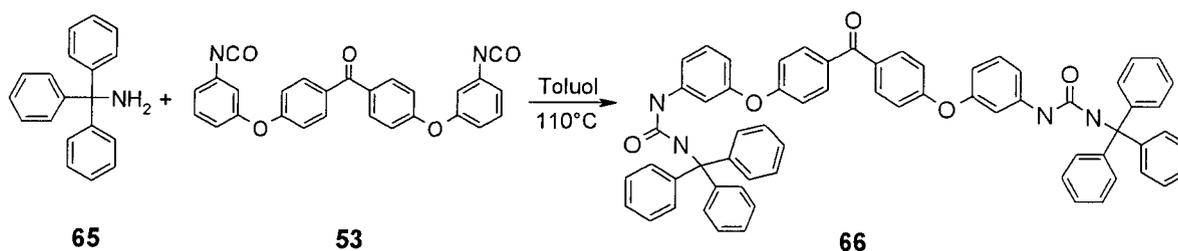
3.1.2. Verknüpfung zwischen PEK-NCO-Modell (**53**) und primären amino-telechelen Komponente (**4**, **45**, **48** und **65**)

Als eine sehr stabile Verknüpfung eignet sich in der organischen Chemie die Harnstoffbindung, die durch Reaktion aus Aminen und Isocyanaten erhalten werden kann (**Verknüpfungsstrategie II**).



Zur Untersuchung der Kopplungseffizienz bei verschiedenen Reaktionsbedingungen werden Modelle ausgearbeitet. Sie involvieren die Verknüpfung des in Kapitel 2.1.2 synthetisierten NCO-PEK Modells (**53**) mit verschiedenen aminotelechelen Bausteinen (Triphenylmethylamin (**65**) bzw aminotelechele PIB's (**4d**, **45a** und **48**))

3.1.2.1. Kopplung zwischen der Modells substanz Triphenylmethylamin und dem PEK-NCO-Modell (**66**)



Als sterisch gehindertem Amin (**4,5**), (ähnlich der Endgruppe, die in PIB durch die Quenchreaktion mit flüssigen Ammoniak entsteht (Kapitel 1.3.3.)) wird die Modells substanz Triphenylmethylamin (**65**) dargestellt. Das in Kapitel 2.1.2. synthetisierte PEK-NCO-Modell (**53**) dient als Isocyanat-telecheler Baustein. Die Komponenten werden im molaren Verhältnis 2:1 in Toluol gelöst und reagieren bei 110°C 1 Stunde lang. Danach wird das Produkt von eventuellen Oligomeren (Polyharnstoffe, die durch Reaktion von NCO mit H₂O entstehen) abfiltriert und in heißem Methanol gefällt. Das heiße Methanol wird danach abdekantiert und verworfen. Das ¹³C-Spektrum bestätigt die Reinheit des Produktes (**66**). Das Auftreten der neuen Harnstoffgruppe wird bei 154.1 ppm im ¹³C-NMR detektiert. Die Protonen der NH-Gruppierung werden im ¹H-Spektrum bei 8.9 ppm sichtbar. **66** wird dabei in Ausbeuten von 73% der Theorie erhalten.

3.1.2.2. Kopplungsreaktionen zwischen verschiedenen telechelen PIB-Aminen und dem NCO-PEK-Modell (53)

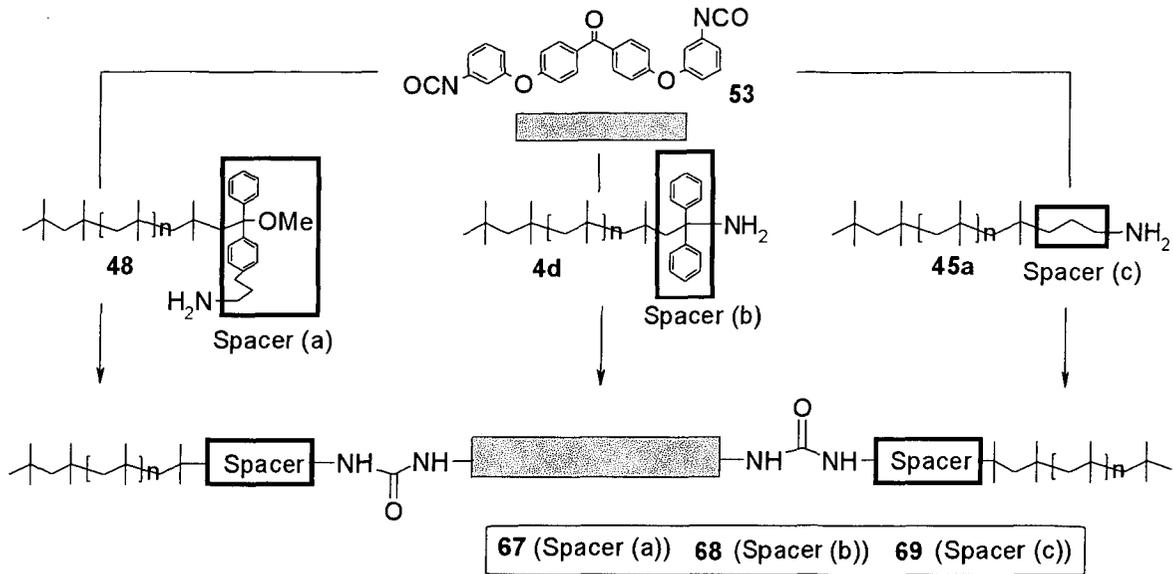


Abbildung 57: Reaktionsschema zwischen Kopplung des NCO-PEK-Modells (53) mit amino-telechelen PIB's (4d, 45a und 48) zu Polymer 67, 68 und 69

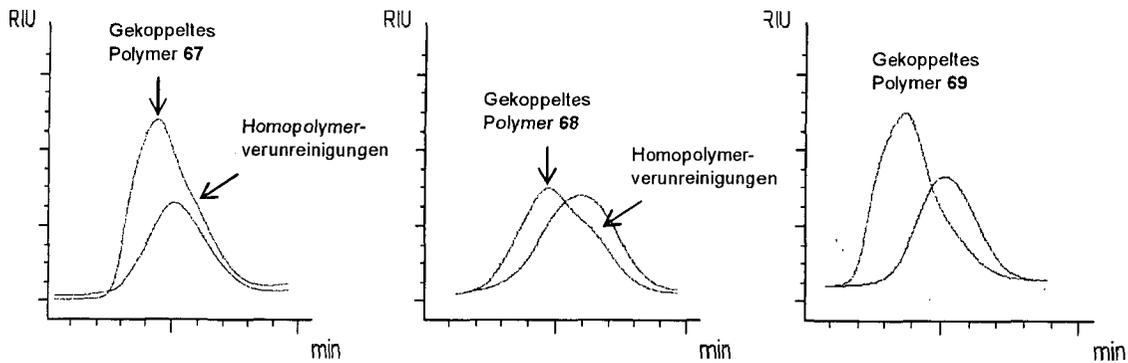


Abb.58: GPC-Auswertung der amino-telechelen PIB-Homopolymere (4d, 45a und 48) und daraus resultierenden gekoppelten Polymeren 67 – 69.

Die Detektion der Modellreaktion von NCO-PEK-Modell (53) und aminotelechelen PIB (4d, 45a und 48) erfolgt durch Messung der Molekulargewichtszunahme im Zuge der Kopplungsreaktion. Die Verknüpfung von 53 mit dem primären Amin 48 ergibt das gekoppelte Polymer 67. Wie das GPC-Chromatogramm (Abbildung 58) zeigt, detektiert man kleine Mengen an zurückbleibendem Homopolymer. Ein Grossteil wird jedoch zum gekoppelten Produkt 67 umgesetzt.

Eine reaktionszeitabhängige Studie wird bei der Verknüpfung von 53 mit dem sterisch gehinderte PIB-Amin 4d durchgeführt. Dabei reagiert das in Toluol gelöste

Polymer (**4**) mit der Modellsubstanz **53** bei 70°C 30, 40, 60 bzw 240 Minuten zu **68**. Die GPC-Chromatogramme in der nachfolgenden Abbildung 59 zeigen, dass bereits nach einer Stunde ein Maximum an Kopplungseffizienz erreicht ist. Dabei entsteht zwar zum Großteil gekoppeltes Polymer, ein geringer Prozentsatz ist jedoch auf unreaktiertes bzw. nur monoaddiertes Produkt zurückzuführen. Weiteres Rühren bei 70°C brachte auch nach weiteren 3 Stunden kein vollständig gekoppeltes Produkt. Gründe für das unvollständige Koppeln, können Spuren an Wasser (Verlust an Isocyanat) oder die geminderte Reaktivität des Amin, durch den sterische anspruchsvollen Phenylrest sein.

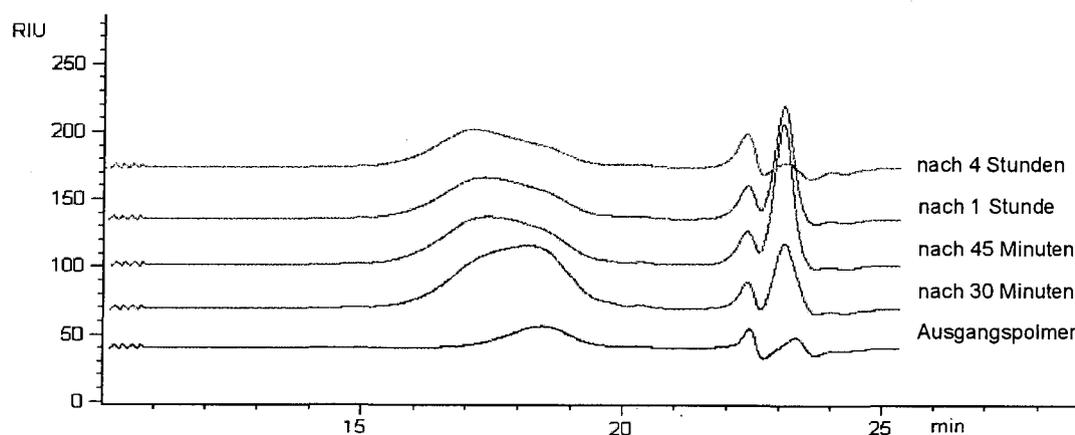
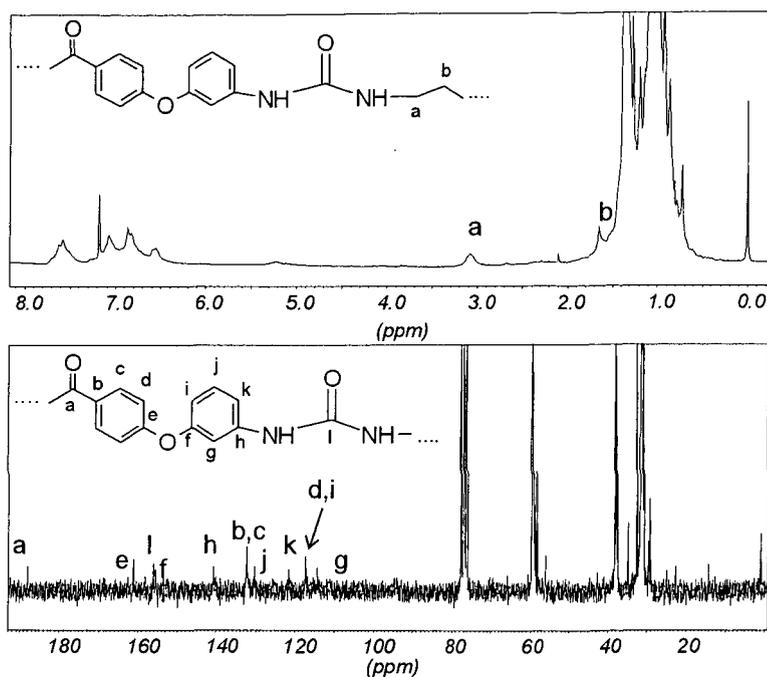


Abb.59: Chromatogramme des gekoppelten PIB **68** bei 30,45 60 und 240 Minuten

Die Kopplung von **53** und dem amino-telechelen PIB-NH₂ (**45a**) zum Blockcopolymer (**69**) erweist sich als effizienteste Kopplungsmethode. Das GPC-Chromatogram in Abbildung 57 (Seite 72) zeigt keine Homopolymer-Verunreinigungen im Reaktionsgemisch bereits nach einer Stunde. Auch die Überprüfung mittels NMR-Spektroskopie am Block-Copolymer (**69**) (Abbildung 60) bestätigt, durch Fehlen der charakteristischen Amin- und Isocyanat - Endgruppensignale die Vollständigkeit der Reaktion. ¹H-NMR bietet durch ein neues Signale bei 3.2 ppm (-CH₂-NH-C=O) Beweis von vollständigen Umsatz zum Blockcopolymer (**69**). Die Amidprotonen können wahrscheinlich aufgrund eventueller Überlagerung der aromatischen Protonen des PEK-NCO-Modells **53** nicht detektiert werden. Ein Indiz zur Vollständigkeit bietet auch die ¹³C-NMR-Spektroskopie. Im Spektrum wird die Carbonylgruppierung der NCO-PEK-Modellsubstanz (**53**) bei 187 ppm und die Harnstoffgruppierung bei 157 ppm detektiert.

Abb.60: ^1H und ^{13}C -NMR von **69**

In Tabelle 9 sind die Molekulargewichte von **67-69** der gekoppelten PIB-Polymere dargestellt. Deutlich erkennbar sind die höheren Polydispersitäten (P_d) im gekoppelten Polymer.

Tabelle 9: Molekulargewichte und Polydispersitäten der Blockcopolymere (**67 – 69**)

Polymerblock	PIB-Block			Copolymer	
	Nr	Mn	P_d	Mn	P_d
67	48	3300	1.2	6890	1.5
68	4d	3520	1.3	5230	1.6
69	45a	3430	1.4	7120	1.4

Die Kopplung über die Harnstoffgruppierung nach **Strategie II** erweist sich daher als äußerst gut geeignete Verknüpfungstrategie für primäre amino-telechale Polymere wie **45a** mit isocyanat-telechelen PEK zu PEK-PIB Blockcopolymere

3.1.3. Verknüpfung von PEK und PIB-Telechelen über „Click-Chemistry“

1,3-dipolare Cycloadditionen von Aziden mit Alkine bzw. Cyaniden zu Triazolen bzw. Tetrazolen sind schon lange bekannt⁹⁴. Diese Reaktion verbindet zwei ungesättigte Bausteine zu einem fünfgliedrigen Heterozyklus. Diese Verknüpfungsreaktion ist ein Paradebeispiel der „Click-Chemistry“^{61,95}. Mit der Natur als Vorbild will man über „Click-Chemistry“ leistungsfähige, gut funktionierende und selektive Reaktionen

entwickeln, die hoch-effiziente Verknüpfungen funktioneller Bausteine über Heteroatomverknüpfungen (C-X-C) ermöglichen.

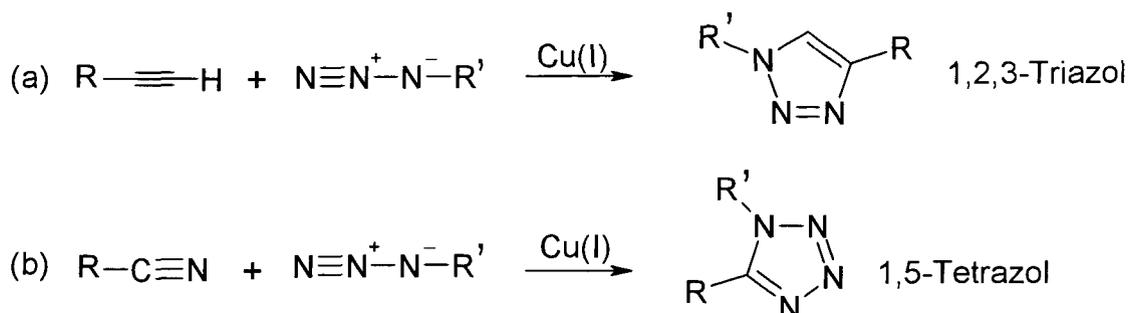
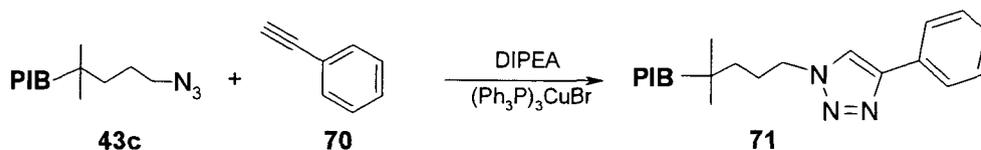


Abb.61: Verknüpfung von Alkine bzw. Cyaniden mit Aziden zu 1,2,3-Triazolen bzw. 1,5-Tetrazolen

Als strenges Kriterium der „Click-Chemistry“ gilt, dass eine Reaktion modular und breit anwendbar ist und unter einfachen Bedingungen zu sehr hohen Ausbeuten und keine störenden Nebenprodukten führt. Die geeignetsten Reaktionen sind daher reine Verknüpfungsreaktionen wobei die Summenformel des Produktes einer Addition der Summenformeln der beiden Reaktanten entspricht⁹⁶. Zu einer dieser Reaktionen gehört die 1,3-dipolare Cycloaddition von Aziden mit Alkinen zu 1,2,3-Triazolen. Diese kann in unterschiedlichen Reaktionsmedien, mit verschiedenen Katalysatoren bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt werden. In der Click-Chemistry gibt es eine Vielzahl von Kupfer (I)-katalysierten Reaktionen. Die Kupfer(I)-Salze (CuI , CuOTf C_6H_6 , $\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3\text{Br}$ und $[\text{Cu}(\text{NCCH}_3)_4][\text{PF}_6]$) können dabei direkt⁹⁷ bzw. auch durch eine in situ Reduktion von Kupfer (II)-Salzen (z.B. CuSO_4)⁹⁸ eingesetzt werden.

Eine erst kürzlich entwickelte Kupfer(I)-katalysierte Strategie⁹⁷ zur Herstellung von Triazolen soll auf die in dieser Arbeit verwendeten Systeme angewendet werden.



Dazu wird Phenylacetylen (**70**) mit azidtelechelem PIB (**43c**) durch die Anwesenheit eines Cu(I) Katalysator ($(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Cu(I)Br}$) in Verbindung mit Diisopropylethylamin (DIPEA) als Base im Lösungsmittel Toluol bei 110°C gekoppelt. Die Acetylenkomponente (**70**) wird im 5 fachen Überschuss eingesetzt und reagiert 15 Stunden bei 110°C zum 1,2,3-Triazol (**71**). Versuche im Lösungsmittel Methylenechlorid bei 40°C ergeben keine gewünschte Kopplung. Reaktionen mit nur einem äquivalent an Phenylacetylen (**70**) führen ebenso zu keinem vollständigen

Umsatz. Gründe können hierfür die stöchiometrische Ungenauigkeit des Molekulargewichts beim Polymer sein.

Gereinigt wird das Produkt durch Lösen in Hexan, abfiltrieren des unlöslichen Katalysators und Fällen in Aceton. Da sowohl die Base DIPEA als auch das Phenylacetylen in Aceton löslich sind wird ein reines Polymer (**71**) in 69% igen Ausbeuten erhalten.

Die Charakterisierung erfolgt über ^1H und ^{13}C -NMR Spektroskopie (Abbildung 62 und 63). Eine quantitative Kopplung wird durch das Auftreten der Methylenprotonen neben dem Triazolring bei 4.3 ppm nachgewiesen. Auch die aromatischen Signale werden sowohl im ^1H als auch ^{13}C -Spektrum sichtbar.

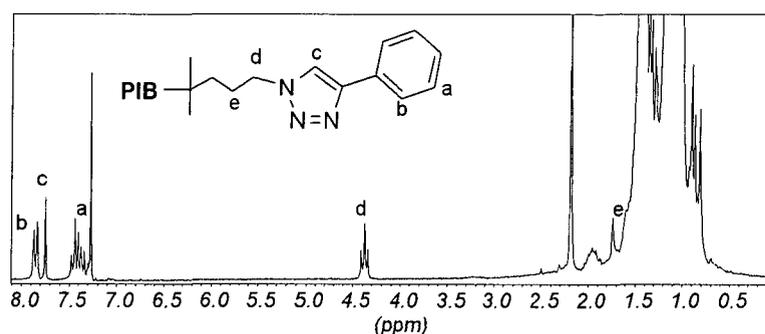


Abb.62: ^1H -NMR Spektrum von phenyl-telechelen PIB (**71**)

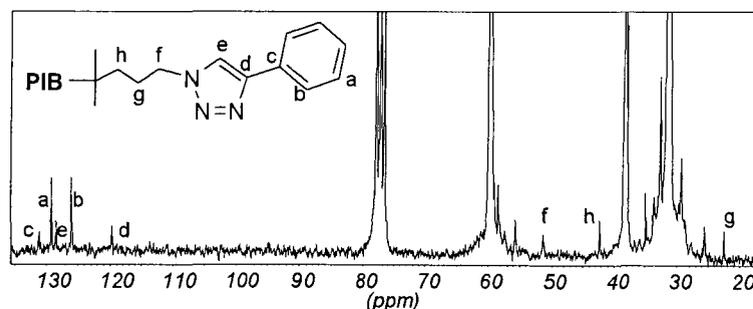


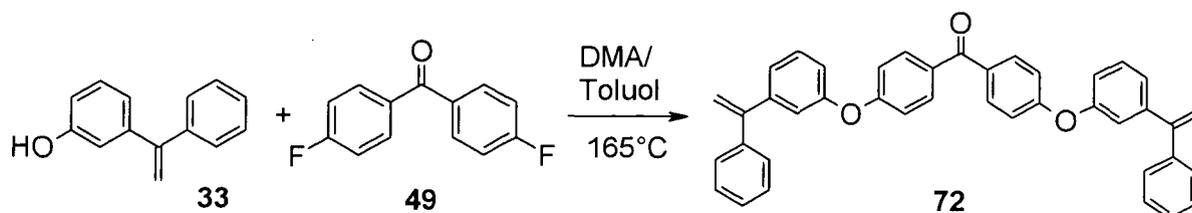
Abb.63: ^{13}C -NMR Spektrum von phenyl-telechelen PIB (**71**)

Aufgrund der effizienten Kopplung zwischen azido-telechelen PIB (**43c**) und Phenylacetylen (**70**) scheint diese Reaktion zur PIB-PEK-Verknüpfung geeignet.

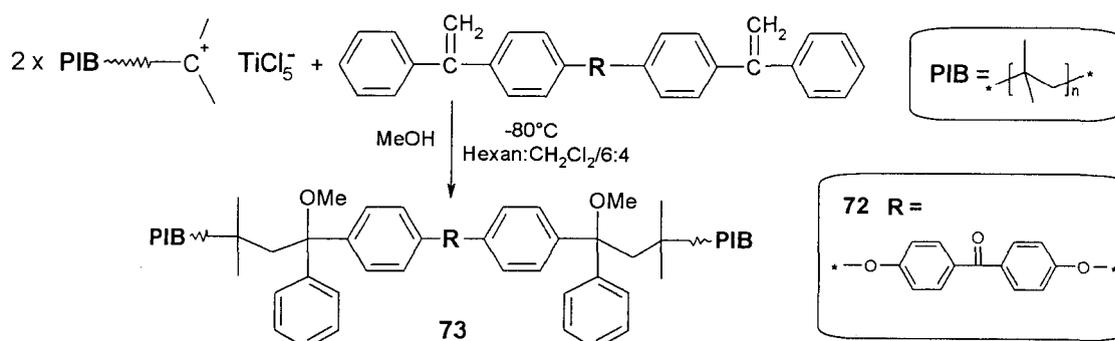
3.1.4. Kopplung zwischen lebenden PIB und PEK-DPE-Modell (**72**)

Makromonomere mit nicht homopolymerisierbaren vinyliden Gruppen wie z.B. DPE werden häufig als „precursor“ Polymere für Blockpolymere verwendet (sh. Einleitung). Dabei spielt für eine homogene Quench-Reaktion in der lebenden kationischen Polymerisation die Löslichkeit des Folgepolymers bei sehr niedrigen Temperaturen (-80°C) eine große Rolle.

Für die direkte Kopplungsreaktion zwischen lebenden PIB und PEK wird ein DPE-PEK-Modell (**72**) hergestellt, das auf beiden Seiten Vinylidengruppen aufweist. Das soll in weiter Folge zur doppelten Anbindung von PIB an das PEK-Modell (**72**) führen.



Die PEK-Modells substanz (**72**) wird durch Kondensationsreaktion von 4,4-Difluorobenzophenon (**49**) mit m-Hydroxyphenylstyrol (**33**) synthetisiert. Dabei werden die Komponenten mit Kaliumcarbonat in einer DMA/Toluol Mischung 4 Stunden lang azeotrop destilliert. Anschließend wird Toluol aus der Reaktionslösung abgezogen und weitere 15 Stunden bei 165°C Rückfluss gekocht. Die anschließende Säulenchromatographie in Hexan-Ethylacetat (1:40) liefert ein reines Produkt in Ausbeuten von 78% d. Theorie.



Das zuvor nach konventioneller Methode polymerisierte PIB (sh. Kapitel 1.1.) wird mit ein 5-facher Überschuss des in Hexan:Methylenchlorid (5:2) gelösten PEK-DPE-Modells (**72**) gequenchet. Nach 40 Minuten Reaktionszeit wird das Polymer mit MeOH endgequenchet.

GPC Untersuchungen zeigen eine Polydispersität von 1.7. Das Chromatogramm zeigt in Abbildung 64 zwar einen Grossteil des gekoppelten Produktes mit verdoppeltem Molekulargewicht. Ein Teil des Polymers liegt mit dem ursprünglichen Molekulargewicht vor und hat daher nicht reagiert. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Produkt (**73**) lässt durch Fehlen der charakteristischen Cl-Terminierung unreaktiertes PIB ausschließen. Protonen der Doppelbindung bei 5.4 ppm lassen auf eine Monoaddition schließen.

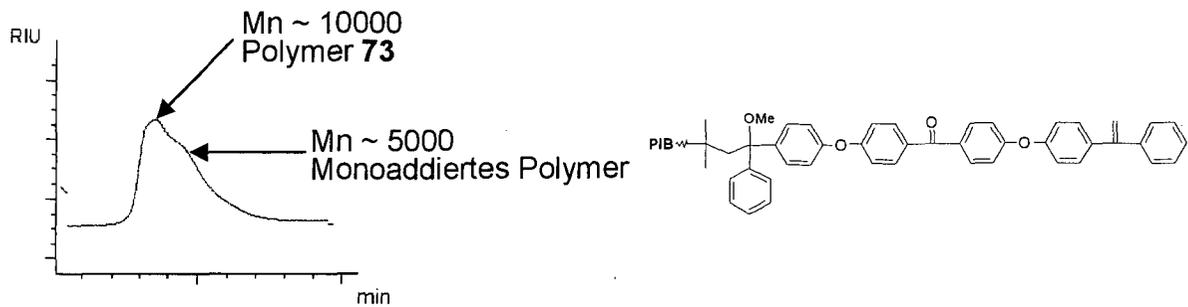
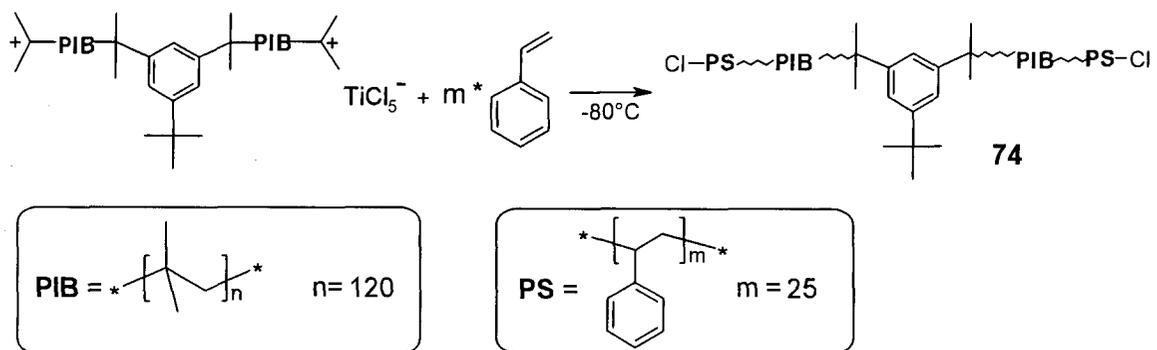


Abb.64: GPC-Untersuchung des direkt gequenchten Polymers (73)

3.1.5. Synthese von PS-PIB-PS Blockcopolymer



Als Vergleichssubstanz für weitere physikalische Untersuchungen wird ein PS-PIB-PS-Triblockcopolymer nach literaturbekannter Vorschrift¹⁰⁰ synthetisiert. Die Herstellung erfolgt durch sequentielle Monomeraddition. Im ersten Teil wird IB lebend kationisch polymerisiert und danach Styrol addiert. Dabei werden zuerst die lebende Kettenenden von PIB nach allgemeiner Vorschrift (sh. Kapitel 1.1.1)³⁶ Fehler! Textmarke nicht definiert. mit dem bivalenten Starter (29) und TiCl_4 als Coinitiator generiert. Durch die anschließende Addition von Styrol kommt es zur Ausbildung des Triblock-Polymers. Das zuvor gereinigte und getrocknete Styrol wird dabei in einer 2 molaren Konzentrationslösung (Hexan: $\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 5:2$) eingebracht, da bei -80°C das Ausfrieren von Styrol eintreten kann. Auch dieser Reaktionsverlauf ist durch den Farbumschlag von gelb auf orange spektroskopisch detektierbar. Beim Quenchen mit Methanol entfärbt sich die Reaktionslösung sofort. Anschließende Fällung und Extraktion gibt das gewünschte Polymer (74) in 81%iger Ausbeute.

GPC-Untersuchungen des Triblockpolymers ergeben ein Molekulargewicht von 18400 g/mol bei Kalibrierung mit Polyisobutylene Standards und 19400 g/mol unter Verwendung von Polystyrol Standards in guter Übereinstimmung mit dem theoretisch errechneten Wert von 18900 g/mol. NMR-Überprüfung bestätigt einen Gehalt von 34

2.2.3.). Um Wasserfreiheit bei den beiden Polymeren zu garantieren, wird PIB-NH₂ (**45 a,c** und **46 a,b**) mehrmals mit Toluol versetzt und bei 77 mbar evaporiert. PEK-NCO (**57 a-e**) wird einige Tage an der Hochvakuumpumpe getrocknet. Um ein genaues stöchiometrisches Verhältnis der Komponenten zu gewährleisten, muss der Amin bzw. Isocyanatgehalt genau bestimmt werden. Da die dieser Gehalt schwer durch Titration (Kapitel 1.3.3.1.) bzw. Rücktitration (Kapitel 2.2.3.1.) ermittelt werden kann wird ein 100%iger Umsatz angenommen. Die eingesetzten Verhältnisse von PEK-NCO:PIB-NH₂ / 1:2 beziehen sich daher auf die durch GPC ermittelten Molekulargewichte der Ausgangsmaterialien.

Die Polymere werden in absolutem Toluol, einem gutes Lösungsmittel für beide Polymere, gelöst. Um Wasserfreiheit zu garantieren, wird ausschließlich absolutes Toluol verwendet. Das trockene und saubere Arbeiten ist von extremer Wichtigkeit, da unerwünschte kovalente Bindungen durch Polyharstoffbindungen im Homopolymer vermieden werden sollen. Durch die Variation der Länge der Hartsegmente von ~3000 bis 25000 g/mol wird eine Serie von Blockpolymeren herstellen. Das PIB Weichsegmente bleibt in der ersten Serie mit M_n(GPC) = 3930 g/mol (**45c**) dabei unverändert. In einer zweiten Serie mit PIB M_n = 9500 g/mol (**45b**) wird eine Vergleichsserie mit höherem PIB-Molekulargewicht synthetisiert(sh dazu Tabelle 10, Seite 82).

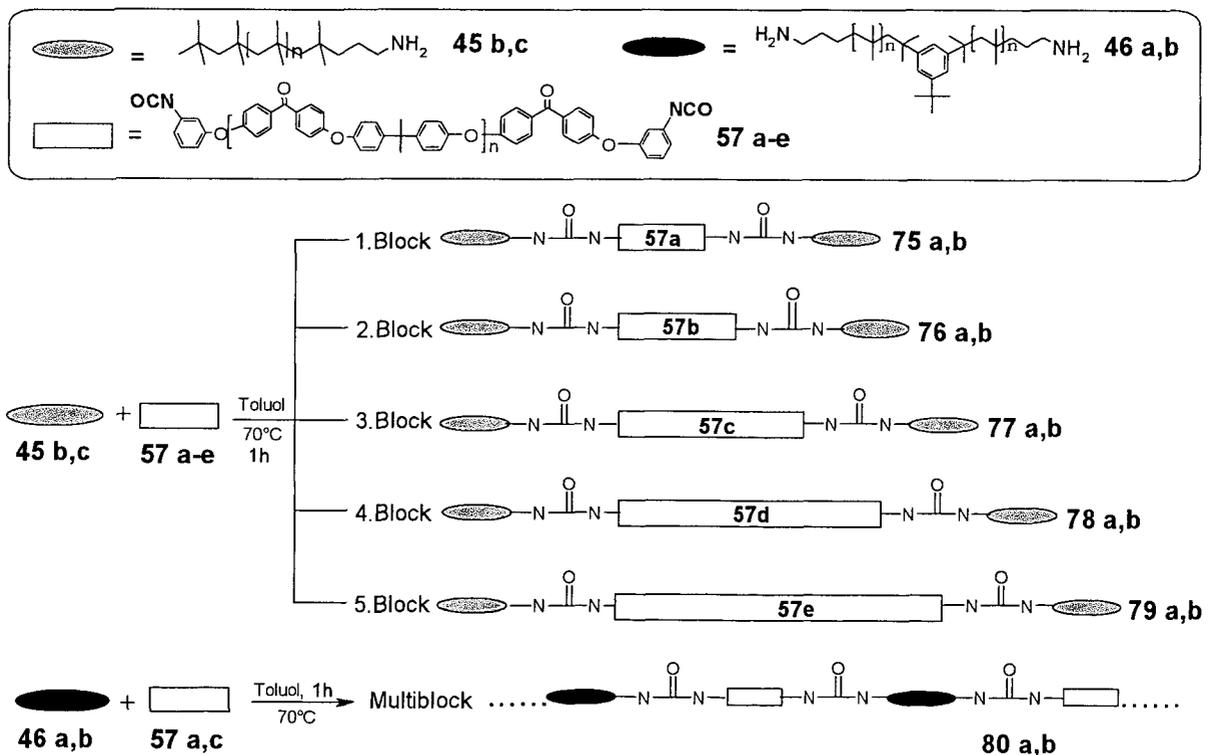


Abb.66: Aufbau der Triblock- (**75 – 79**) und Multiblockpolymere (**80**)

Die erhaltenen Produkte (**75–80**) werden ohne weitere Reinigung zur Charakterisierung verwendet. $^1\text{H-NMR}$ Analyse (Abbildung 67) zeigt das Fehlen der funktionalisierten Endgruppen des PIB-Ausgangspolymers. Das Triplett bei 2.7 ppm, das auf die Aminendgruppe deutet, wird nicht detektiert. Ein neues Signal bei 3.2 ppm deutet auf die Methylengruppierung vom PIB im Anschluss an die Harnstoffgruppierung hin.

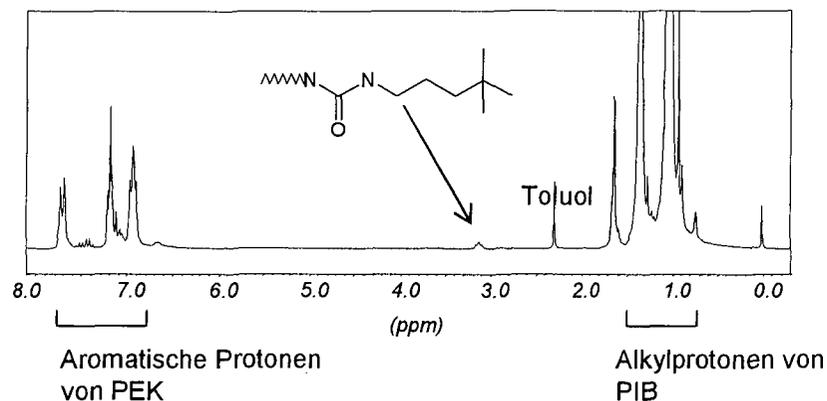


Abb.67: $^1\text{H-NMR}$ des Blockpolymers **77a**

Auch im $^{13}\text{C-NMR}$ sind die charakteristischen Endgruppensignale der beiden Homopolymere verschwunden (Quartäres C-Atom von NCO bei 134.9 ppm bzw. Methylengruppe nach der Aminoendgruppe bei 43.2). Die NMR-Spektroskopie kann nicht bei sehr wenigen Blöcken als Indiz zur vollständigen Kopplung angewendet werden. Durch die entstandenen Triblockpolymere kommt man sehr schnell in einen Bereich von hohen Molekulargewichten die spektroskopisch nicht mehr nachweisbar sind. Schon ab dem Block **77 a** mit Molekulargewicht 15100 g/mol sind die Verknüpfungsstellen NMR-spektroskopisch nicht mehr nachweisbar.

Die sehr sensitive Dünnschichtchromatographie kann durch Anfärben mit einem Ninhydrinsprühreagens die Aminokomponente der PIB-Ausgangspolymere (**45, 46**) bei der Reaktion detektieren. Die Reaktion ist daher vollständig. Als weiteres Charakterisierungsmerkmal werden die GPC-Chromatogramme verwendet. Abbildung 68 zeigt die GPC-Spektren der Triblockpolymere zusammen mit dem Aminotelechelen PIB-Ausgangspolymer (**45c**). Das Chromatogramm der Triblocke zeigt in allen 5 Fällen monomodale und enge Molekulargewichtsverteilung. Tabelle 10 gibt eine Auflistung der Molekulargewichte der einzelnen Homopolymer und des kombinierten Triblockpolymer (**75 – 80**). Die Blöcke können zumindest innerhalb der Limits der GPC kein unreaktiertes Startmaterial PEK-NCO (**57**) bzw PIB-NH₂(**45**) detektiert. Die Position der GPC-Peaks zeigen im allgemeinen gute

Übereinstimmung mit den berechneten Molekulargewichten. Lediglich die höheren Molekulargewichte weichen von dem theoretischen erwartenden Wert ab. Die Kalibrierung auf PIB-Standards kann die Molekulargewichte der Triblocke verfälschen.

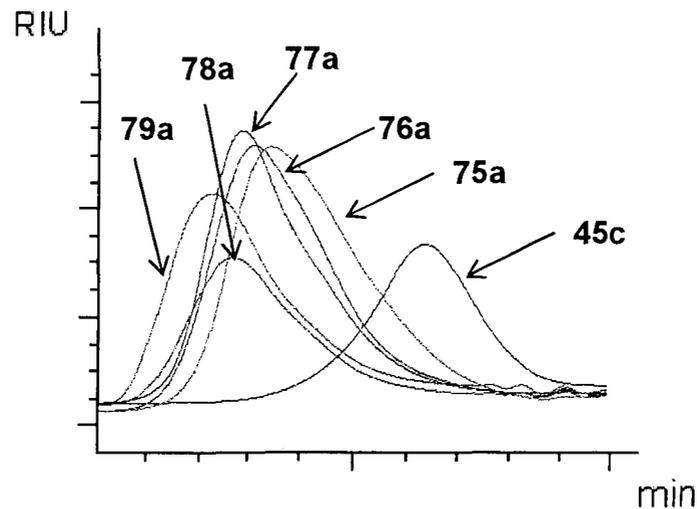


Abb. 68: GPC-Chromatogramme der Triblockpolymere 75 a – 79 a

Tabelle 10: Charakterisierungsdaten von PIB-NH₂(45, 46) und der PEK-NCO (57) Homopolymere sowie der daraus resultierenden PIB-PEK-PIB Blockcopolymer (75 – 80)

Polymer-block	PIB-Block				PIB-Block				Blockcopolymer	
	Nr	Mn	P _d	wt% PIB	Nr	Mn	P _d	wt% PEK	Mn	P _d
75a	45c	3930	1.3	73	57a	2820	1.9	27	10100	1.5
76a	45c	3930	1.3	62	57b	4810	1.8	38	13100	1.6
77a	45c	3930	1.3	43	57c	10500	1.7	57	15100	1.8
78a	45c	3930	1.3	33	57d	15700	1.6	67	18970	1.5
79a	45c	3930	1.3	24	57e	24300	1.7	76	28600	1.4
80a	46a	2479	1.2	47	57a	2820	1.9	53	15700	2.7
75b	45b	9500	1.4	87	57a	2820	1.9	13	17000	1.5
76b	45b	9500	1.4	80	57b	4810	1.8	20	19500	1.7
77b	45b	9500	1.4	74	57c	10500	1.7	36	27500	1.7
78b	45b	9500	1.4	55	57d	15700	1.6	45	30400	1.6
79b	45b	9500	1.4	44	57e	24300	1.7	56	38400	1.4
80b	46b	9390	1.2	53	57c	10500	1.7	47	30800	2.5

Die Darstellung des Multiblockcopolymer (80) erfolgt ausgehend vom dem bivalenten PIB (46 a,b) (sh Abbildung 66, Seite 80). Analog zu den ABA-Triblock-Polymeren reagieren die difunktionellen Homopolymere in Toluol 1 Stunde lang bei 70°C. Das nachfolgende Chromatogramm (Abbildung 69) zeigt einen starken Molekulargewichtszuwachs. Die Polydispersität gibt mit einem Wert von 2.7 eine sehr

Die Anwesenheit von 10-20 mmol% Cu(I) Katalysator ((PhP₃)₃Cu(I)Br) bezogen auf die Endgruppe in Verbindung mit Diisopropylethylamin (DIPEA) als Base bringt die gewünschte Verknüpfung. Ein 60%igen Umsatz wird durch das Auftreten der Methylenprotonen bei 4.37ppm neben dem gebildeten Triazolring detektiert. Das Signal des unreaktierten PIB-N₃ Ausgangspolymer (**43c**) bei 3.23 ppm für die Methylenprotonen neben der Azidgruppe sowie Signale im ¹³C-Spektrum 52.4 ppm lassen auf eine unvollständige Reaktion deuten (sh dazu Kapitel 1.4.4.2). Ein Grund hierfür könnte das ungenaue stöchiometrische Verhältnis der Blöcke sein. Da die Molekulargewichte der Polymere nur relative gemessene Größen sind, kommt es zu Schwankungen im Molekulargewicht. GPC-Messungen (Abbildungen 70) bestätigen die unvollständige Reaktion. Es ist zwar deutlich eine Blockbildung sichtbar, aber durch die breite Verteilung mit Polydispersität von 2 ist ein hoher Anteil an Homopolymer erkennbar.

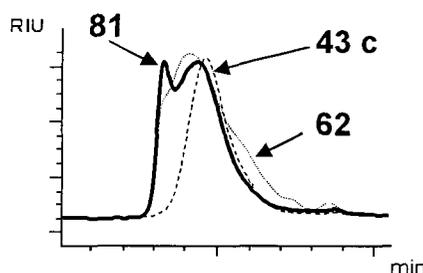


Abb.70: GPC-Chromatogramm des Triazol-gekoppelten Triblockcopolymeren

3.3. Charakterisierung der Blockcopolymeren durch SAXS und DSC-Messungen

3.3.1. SAXS-Messungen von Blockpolymeren

Die Röntgenkleinwinkelstreuungsmessung (Small Angle X-Ray Scattering) ist eine sehr effiziente Methode um Aussagen über die Morphologie von Polymeren zu erhalten¹⁰¹. Ein großer Vorteil in dieser Messmethode liegt darin, dass die Struktur der Materie sofort ohne aufwendige Probenpräparation nach der Synthese eingesetzt werden kann.

Die gemessene Streukurve enthält Informationen sowohl über die Form und Größe der Teilchen als auch über ihrer Wechselwirkungen. Die SAXS-Methode basiert auf der Streuung von Röntgenstrahlen. Eine typische Messanordnung wird in Abbildung 71 wiedergegeben.

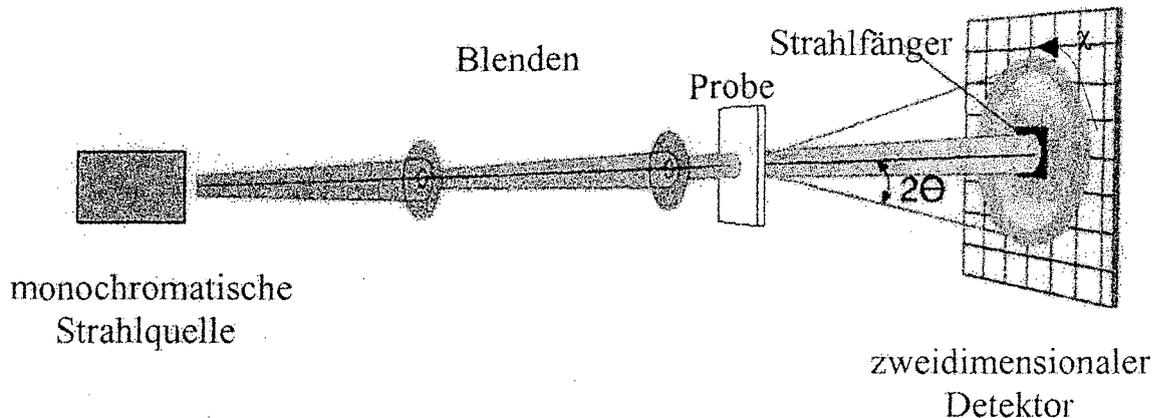


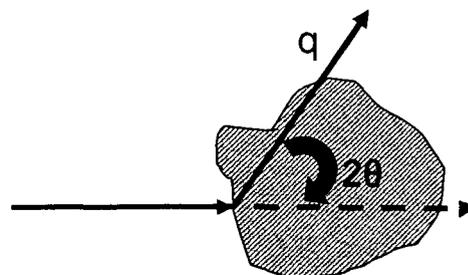
Abb.71: Messanordnung bei einer SAXS-Messung

Der monochromatische Röntgenstrahl entsteht aus einem Elektronenstrahl, der durch Auftreffen auf eine rotierende Kupferanode Photonen freisetzt. Nach Interaktion mit der Probe trifft der Strahl auf den zweidimensionalen Detektor auf. Die Probe ist dabei auf einem Probenhalter fixiert, welcher sich transparent zum Röntgenstrahl verhält (z.B. Tixostreifen).

Im Allgemeinen besteht das erzeugte Streudiagramm aus einem Maximum bzw. einer Serie von Maxima, einem sukzessiven Intensitätsabfall oder einem konstanten Streulevel. Dabei werden mit steigendem Winkel θ die Maxima als Manifestation einer periodischen Struktur bzw. zumindest quasiperiodischen Struktur interpretiert. Bei der Interpretation von organischen Polymeren ist Vorsicht geboten, da die Röntgen-Photonen mit der gesamten Probe wechselwirken und somit jedes kolloidale Teilchen mit einem elektrischen Dipol, einen Ausgangspunkt für ein Streufeld bietet.

Wie bei allen Streuphänomenen gilt das Reziprozitätsgesetz, das heißt je größer das streuende Objekt relativ zur Wellenlänge ist, desto kleiner ist der Streuwinkel.

Der Streuvektor q ist definiert als $q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta$ definiert. Dabei ist θ der halbe Streuwinkel und λ die Wellenlänge des Röntgenstrahls.



Der Streuvektor q ist mit $q = \frac{2\pi}{r}$ definiert, wobei r die Koordinate im Raum ist. Die Daten die im reziproken Raum gemessen werden, können mittels Fouriertransformation umgewandelt werden. Das heißt, dass die räumliche Struktur des Streuobjektes mit den winkelabhängigen Streuintensitäten verknüpft werden kann, wobei die erhaltene Streukurve die der Fouriertransformierten der Elektronenabstandsverteilung entspricht.

$$I(q) = N I_0(q) S(q)$$

$I(q)$ Winkelabhängige Streuintensität,
 $I_0(q)$ die Streuintensität des einzelnen Teilchen,
 N die Teilchendichte
 $S(q)$ den Strukturfaktor des Teilchens

Bei unseren SAXS Messungen erfolgt die Eichung der Kurven durch die Sehne eines Rattenschwanzes. Wie in der Abbildung 72 gezeigt ist sieht man die einzelnen Beugungsmuster (von der ersten bis zur 14. Ordnung).

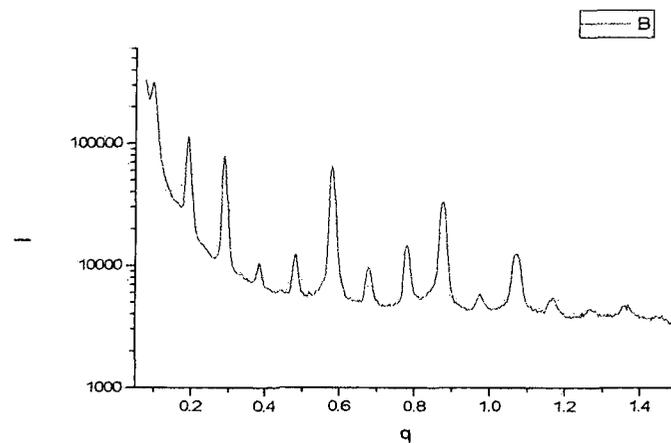


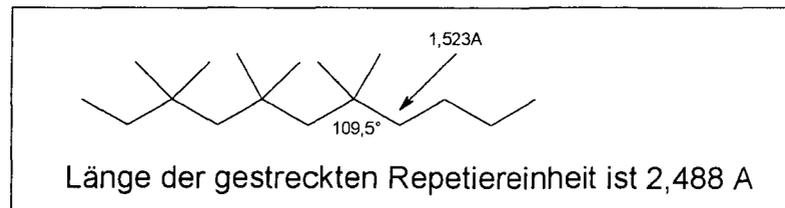
Abb.72: Beugungsmuster der Sehne eines Rattenschwanzes

Als allgemeine Richtlinie der Auswertungen gilt der Anstieg der Streukurve. Dieser wird durch das Anlegen einer Tangente im Streudiagramm erfasst. Ist er -4 handelt es sich um kompakte Partikel mit glatter Oberfläche. Bei einem Anstieg von -4 bis -3 repräsentiert das Partikel eine rauhe Oberfläche, bei -3 bis -1 weist er eine fraktale (selbstreplikativ) Struktur auf. Der Anstieg von genau -2 gibt eine baumartige-fraktale Struktur wieder.

Die SAXS Messungen des PS-PIB-PS Blockpolymer **74** ($M_n(\text{PS}) = 2 \cdot 2600 \text{ g/mol}$, $M_n(\text{PIB}) = 7000 \text{ g/mol}$) ergeben eine periodische Struktur des Blockpolymers. Eine

gute Nahordnung ist bis zur zweiten Ordnung sichtbar. Mit einem Streuwinkel $q=0.17$ wird ein Durchmesser von 37 nm durch Einsetzen in die Gleichung erhalten.

Die theoretisch berechnete gestreckt vorliegende Polymerkette von PIB mit einem durchschnittlichen Polymerisationsgrad von 120 liegt bei 31 nm. Die gestreckte Kette von PS mit einem durchschnittlichen Polymerisationsgrad von 25 bei 7 nm. Die Summe der beiden Polymere, die uns die Periodizität angibt ist daher in gutem Einklang mit der Theorie.



Die Steigung ist bei dieser Kurve schwer feststellbar.

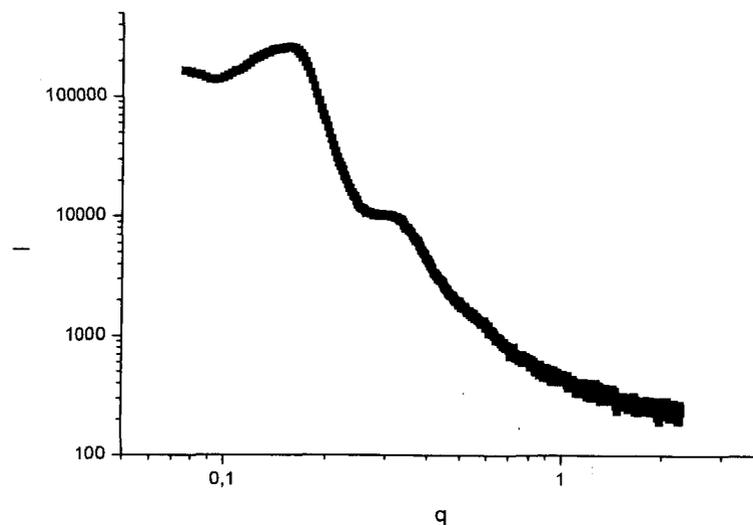


Abb.73: SAXS-Messung des PS-PIB-PS Blockcopolymer

Weitere temperaturabhängige Messung desselben Polymers bestätigen die stabile Struktur bis 210°C (Abbildung 74), bei höherer Temperatur kommt es zu einem Verschmelzen der Phasen ineinander ($T=T_{ODT}$) und somit zur Mischung beider Polymere (order-disorder-transitions Temperatur) (sh. Einleitung Seite 6). Beim Abkühlen bis 30°C kommt es jedoch wieder zur Ausbildung der Mikrostruktur wie es bei der rechten Abbildung ersichtlich ist.

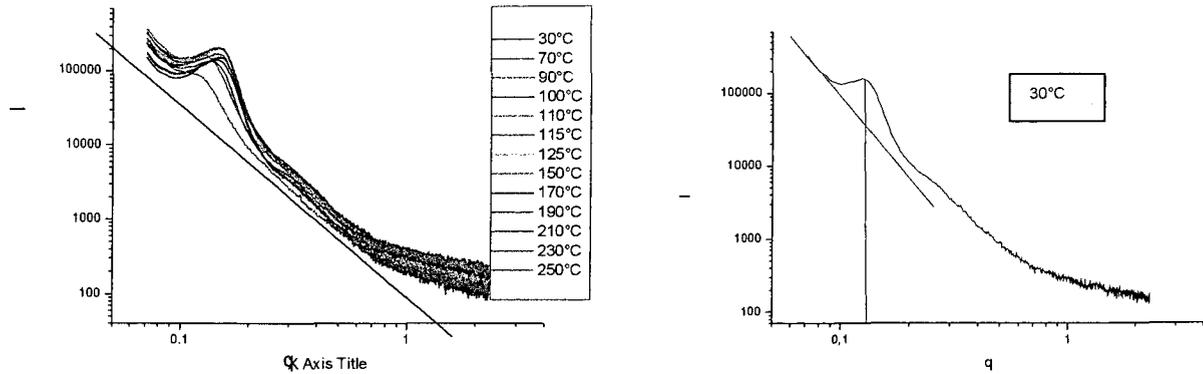
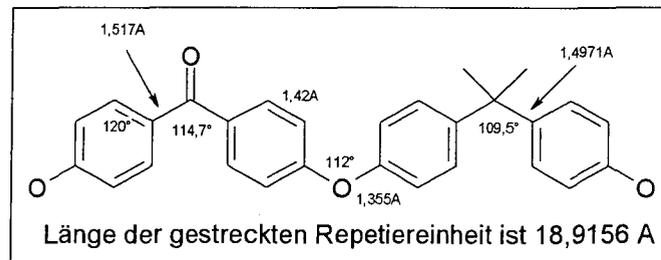


Abb.74: Temperaturabhängige SAXS-Messung des Blockcopolymer PS-PIB-PS 74

Auch das PIB-PEK-PIB Blockpolymer **75 a** ($M_n(\text{PEK}) = 2820$ **57a**, $M_n(\text{PIB}) = 3930$ **45c**) ist gut strukturiert. Das Blockpolymer zeigt eine gute Nahordnung bis zur 2. Ordnung. Das Peakmaximum bei einem $q = 0.4$ repräsentiert einen Durchmesser von 15.7 nm. Das ist niedriger als der theoretisch Wert von der Summe der gestreckten Ketten des PEK-Block mit $D_p=7$ von 13.9 nm bzw. PIB-Block mit $D_p= 57$ von 14.2 nm mit 18.1 nm annimmt. Nachdem es sehr wahrscheinlich ist, dass die PIB-Ketten nicht in gestreckter Form vorliegen lässt sich das jedoch leicht erklären.



Der Anstieg von -2 gibt eine baumartige Struktur wieder.

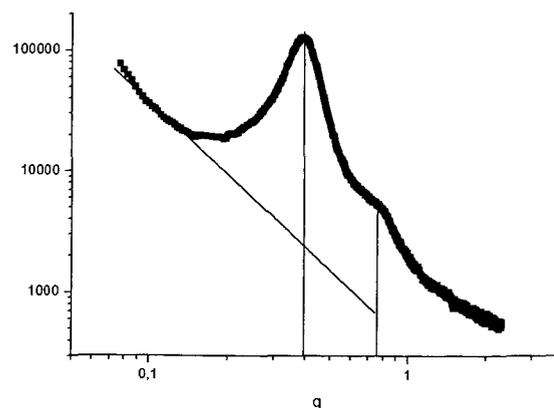


Abb.75: SAXS-Messung des Blockcopolymer PIB-PEK-PIB 75a

3.3.2. DSC-Messungen

Das thermische Verhalten der Polymere wird durch DSC-Analysen bestimmt. Dabei wird die Glasübergangstemperatur bestimmt, die als eine Stufe in der spezifischen Wärmekapazität zu beobachten ist. Als charakteristische Größe werden Glasübergangstemperatur T_g , Stufenhöhe Δc_p und Breite des Überganges angegeben. Beim Glasübergang amorpher Stoffe nimmt die spezifische Wärme zu, weshalb sich die DSC-Kurve in charakteristischer Art zu endothermen Werten verschiebt. Die Messungen des Glasübergangszustandes erfolgt mit einer Heizrate von 10 K/min. Ein wesentliches Problem der Messung und Auswertung des T_g besteht darin, dass die Änderung der spezifischen Wärmekapazität sehr klein sein kann. Um die Auflösung zu erhöhen verwendet man daher viel Substanz (~20 mg) und eine Kombination von Heiz-Kühl-Heizmessungen. Der Heizzyklus bewirkt durch Anschmelzen besseren thermischen Kontakt. Ausgewertet wird stets der zweite Heizlauf.

Bei PIB bzw. PEK-Homopolymere detektiert man bei verschiedenen Molekulargewichten unterschiedlichen T_g -Werten. Es wird ein Zusammenhang von Erhöhung der Molmasse mit der Erhöhung der Glasübergangstemperaturen beobachtet. Abbildung 76 repräsentiert das thermische Verhalten der PIB - Polymere mit Molekulargewichten zwischen 4000 und 9500 g/mol. Es ist ersichtlich dass Polymer **45b** mit einem Molekulargewicht von 4000 g/mol einen niedrigeren T_g von -70.4 °C, als Polymer **45c** mit -68.5 °C aufweist.

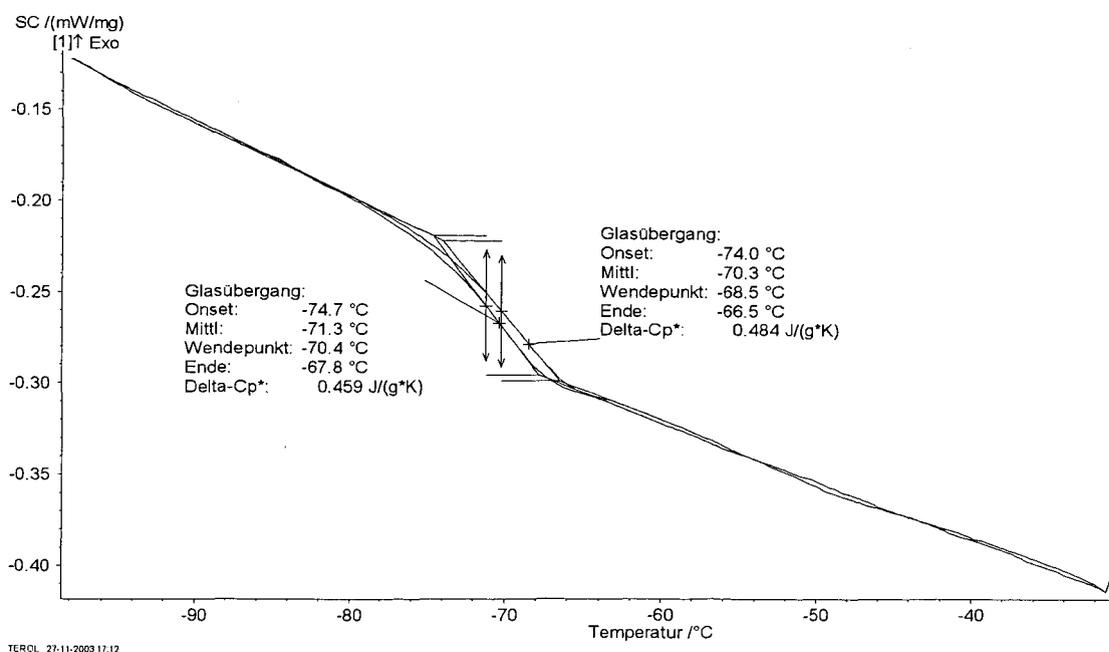


Abb.76: DSC-Kurve der PIB Polymere **45c** und **45b**

Auch bei den PEK-Polymeren wird die Glasübergangstemperatur mit zunehmendem Molekulargewicht erhöht. Tabelle 11 gibt die gemessenen PEK Glasübergangstemperaturen (T_g) der Polymer **54a–e** wieder.

Tabelle 11: Glasübergangstemperaturen der PEK-Polymer **54 a-e**

Polymer	T_g [°C]
54a	113.6 - 115.9
54b	125.5 - 128.6
54c	139.3 - 143.1
54d	148.2 - 149.6
54e	149.7 - 152.8

Die Bestimmung der Glasübergangstemperaturen der beiden Homopolymere gibt Aussagen hinsichtlich einer möglichen Mischphasenbildung. Bei nicht mischbaren Blockcopolymeren treten die einzelnen Komponenten phasenetrennt auf (Mikrophasenseparation sh. Einleitung). Es existieren dann Bereiche von unterschiedlichen Phasen gleichzeitig nebeneinander. Jeder dieser Phasen kann für sich einen Glasübergang durchlaufen, weshalb dann mehrere Glasübergänge gemessen werden. Bei Mischungen der Polymere hingegen bildet sich eine homogene Phase aus. Folglich wird nur ein Glasübergang gemessen.

Die Detektion zwei getrennter Glasübergangstemperaturen (T_g) in der DSC-Kurve konnte bestimmt werden. In der nachfolgenden Tabelle 12 sind die gemessenen T_g -Werte der Homopolymere und Blockpolymere aufgelistet. Die Glasübergangstemperatur im Blockcopolymer **79 a** konnte eventuell aufgrund zu geringem PIB-Gehalt (~20% wt im Blockcopolymer **79a**, siehe dazu Tabelle 9) nicht detektiert werden.

Tabelle 12: Glasübergangstemperaturen der Homo- und Blockcopolymer

Blockcopolymer	T_g Homopolymer				T_g Blockcopolymer	
	PIB-Block	PEK-Block	PIB-Block	PEK-Block	PIB-Block	PEK-Block
77a	45b	-70.4°C	57c	140°C	-72.0°C	94.7°C
78a	45b	-70.4°C	57d	149°C	-71.8°C	86.2°C
79a	45b	-70.4°C	57e	150°C	-- ¹	77.6°C
79b	45c	-68.5°C	57e	150°C	-71.0°C	109.2°C

¹ T_g -Wert konnte nicht bestimmt werden

In Abbildung 77 sind die DSC-Kurven der Blockcopolymeren **77a**, **78a** und **79a** dargestellt. Man kann in **77a** und **78a** sehr deutlich die zwei unabhängigen Glasübergänge erkennen. Damit ist die Phasenseparation der beiden Polymere bestätigt. Durch den geringen Gehalt an PIB konnte in **79a** nur der T_g von PEK detektiert werden.

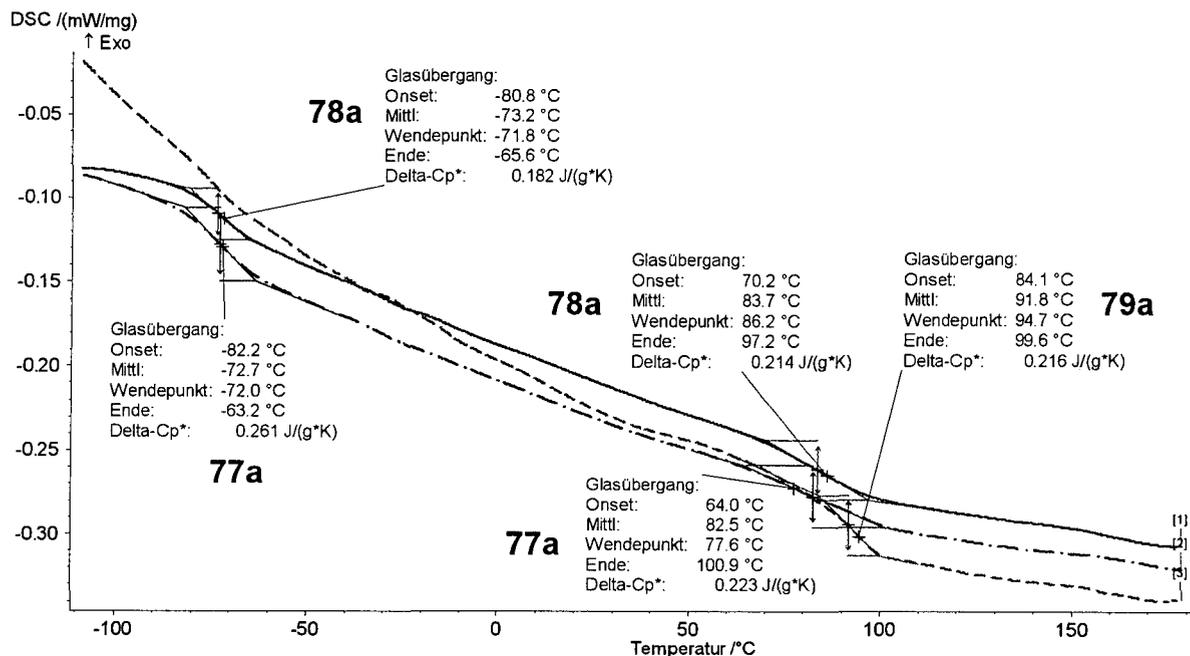


Abbildung 77: DSC-Kurven der Blockcopolymeren **77a**, **78a** und **79a**.

Experimenteller Teil

Geräte, Reagenzien und Lösungsmittel

^1H -, ^{13}C - - und ^{29}Si -NMR Spektren wurden auf einem Bruker AC-E-200 (200MHz), bzw. einem Bruker DRX-400 (400MHz) FT-NMR-Spektrometer aufgenommen. Als Lösungsmittel dienten Deuteriochloroform (CDCl_3) und Dimethylsulfoxid ($\text{DMSO}-d_6$).

Die **GPC-Untersuchungen** wurden auf einem Hewlett Packard Series 1100 Chemstation HPLC Analysensystem mit quarternärer Gradientenpumpe durchgeführt. Die Detektion erfolgte mittels eines Waters 2410 Differentialrefraktometer. Es wurden Styragel-GPC-Säulen der Typen HR3 und HR5 von Waters mit THF als Laufmittel verwendet. Die Kalibration erfolgte mit käuflich erhältlichen Polyisobutylenstandards für Polyisobutylen und Polystyrolstandards für Polyetherketone.

MALDI-TOF MS Untersuchungen wurden an der TU-Graz von Fr. Gertraud Hayn (unter der Leitung von Hr. Prof. Robert Saf) an einem Micromass TOFSPEC 2E-Time of Flight-Spektrometer, ausgestattet mit einem Stickstofflaser ($\lambda=337\text{nm}$, 5Hz) durchgeführt. Die Spektren wurden im Reflexionsmodus bei einer Beschleunigungsspannung von 20kV aufgenommen. Kalibriert wurde mittels einer externen Polyethylenglykolstandardmischung. Polyetherketonprobelösungen wurden durch eine 5:1 Mischung aus einer Matrixlösung (20mg/ml trans-3-(3-Indolyl)acrylsäure in THF) und einer Analytlösung (5mg/ml) hergestellt. Polyisobutylenprobelösungen wurden durch eine 5:1:1:0,1 Mischung aus einer Dithranollösung (10mg/ml in THF), einer Analytlösung (3mg/ml in THF), einer CF_3COOAg -Lösung (1mg/ml in THF) und einer CF_3COONa -Lösung (1mg/ml in THF) hergestellt. 0,5 μl dieser Mischungen wurden auf die Probenplatte aufgebracht, in Luft getrocknet und gemessen.

SAXS-Messungen wurden an der SAXS-Beamline der Österreichischen Akademie der Wissenschaften am ELETTRA Synchrotron Light Laboratory (Triest, Italien) durchgeführt. ($\lambda=0,077\text{nm}$, 8keV, Kameralänge = 227cm, 150mm linear wire PSD-Gas Detektor-Gabriel-Typ). Die Eichung erfolgte mittels Rattenschwanzsehne mit einem d-spacing von 650Å. Die temperaturabhängigen Messungen erfolgten in 2mm Quarzkapillaren in einem Kapillarofen. Die übrigen Messungen erfolgten direkt an der mit Tixo aufgeklebten Probe.

DSC-Messungen erfolgten an einem Mettler DSC30 System TA4000 und einem Shimadzu TA-50 WS-DSC mit einem Al-Tiegel in Helium (50ml/min)-Atmosphäre mit einer Aufheizrate von 10K/min.

IR-Spektren wurden mit einem Biorad FTS-135 FT-IR-Spektrometer aufgenommen. Die Proben wurden in Chloroform gelöst vermessen.

Die **Dünnschichtchromatographie** erfolgte auf beschichteten Glasplatten des Typs Sil G-25-UV₂₅₄ der Firma Macherey-Nagel. Zur Detektion der PIB-Polymere wurden Anisaldehydlösung (1 ml Anisaldehyd, 2 ml konz. Schwefelsäure in 100 ml Eisessig), Molybdätosphorsäure (1,5 mg Molybdätosphorsäure in 100 ml Ethanol) und Ninhydrin (200 mg Ninhydrin in 100 ml Ethanol) als Sprühreagenzien verwendet. HCl-Gas wird durch direkte Herstellung mittels NaCl und H₂SO₄ erhalten. Dabei garantiert das Durchleiten des Gases durch eine mit Schwefelsäure gefüllte Waschflasche die Wasserfreiheit des HCl-Gases.

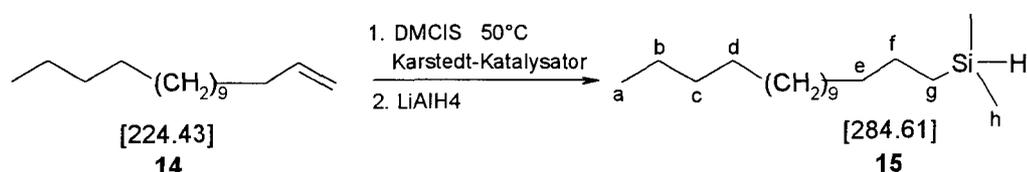
THF wurde durch Kochen unter Rückfluss mit Kalium von Wasserspuren befreit und vor Gebrauch frisch destilliert. DMA und n-Hexan wurde mit Calciumhydrid absolutiert und abdestilliert. Olefinfreies n-Hexan wurde durch mindestens 24 stündiges Erhitzen auf Rückfluss von 2 Liter n-Hexan mit 100 ml konzentrierter Schwefelsäure hergestellt. Dabei wurden nach Abkühlen auf Raumtemperatur die Phasen getrennt, die organische Phase dreimal mit 300 ml destilliertem Wasser extrahiert, mit Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und 24 Stunden mit Calciumhydrid absolutiert. Danach wurde das Hexan von CaH₂ abdestilliert und ohne Molsieb in einer sauberen, trockenen Flasche gelagert. Chloroform und Methylenchlorid wurde mit Kaliumcarbonat absolutiert und abdestilliert. Toluol wurde über Natrium absolutiert und abdestilliert. Aceton wurde mit CaCl₂ vorgetrocknet und über P₂O₅ absolutiert. Karstedt-Katalysator (Platin-1,3-divinyldimethylsiloxan) und Bromtris(triphenylphosphin)kupfer(I)-Katalysator wurden in der von Sigma-Aldrich erhältlichen Qualität eingesetzt. 4,4'-Difluorobenzophenon wurde von Aldrich erhalten und in Ethanol umkristallisiert. Bisphenol A wurde von Merck erhalten und in Toluol umkristallisiert. Kaliumcarbonat wurde von Merck erhalten und vor Verwendung bei 105°C bei 0.01 mbar getrocknet. Isobutengas wurde in einer von Linde erhaltenen Qualität eingesetzt und vor Gebrauch zum Trocknen durch eine mit KOH gepackte Säule geleitet. TiCl₄ wurde von Aldrich erhalten und im Vakuum destilliert. Weitere Ausgangsmaterialien und Feinchemikalien wurden von den Firmen Sigma-Aldrich, Fluka, Acros und Lancaster bezogen.

1. Synthese telecheler Polyisobutylene

1.1. Hexadecen und Octadecylbromid als Modellverbindungen zur Synthese von PIB-Telechelen

1.1.1. Hydrosilylierung von Hexadecen

1.1.1.1. Synthese von Hexadecyl-dimethyl-silan (15)



Ansatz: 1 g (4.5 mmol) Hexadecen
 1.45 g (15 mmol) Dimethylchlorsilan
 20 ml THF
 9.6 ml LiAlH₄ Lösung (2.3 M in THF)
 0.025 ml (0.0027 mmol) Karstedt Katalysator

Hexadecen wird in 20 ml absolutem THF gelöst, Karstedt Katalysator und ein Überschuss an Dimethylchlorsilan zugegeben und unter Argonatmosphäre 48 Stunden bei 50°C gerührt. Danach wird ein 40 facher Überschuss an LiAlH₄ Lösung eingebracht und weitere 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach 48 stündigem Stehenlassen der Lösung wird THF am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird danach in 20 ml Hexan gelöst, zentrifugiert und der Niederschlag abfiltriert.

Ausbeute: 920 mg (3.23 mmol) 72 % d. Th.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):

δ(ppm): 3.9 (t, SiH), 1.26 (m, 28H, 14 *CH₂), 0.9 (t, 3H, H an C_a), 0.6 (s, 2H, H an C_g), 0.05 (s, 6H; H an C_h)

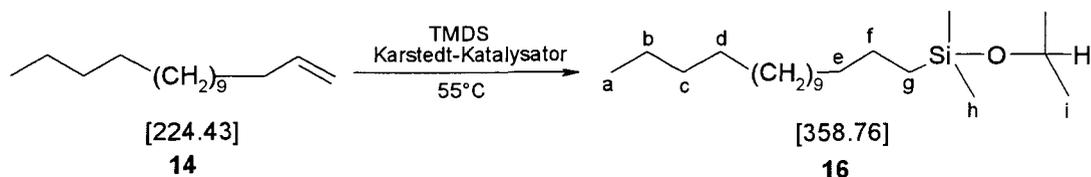
¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃):

δ(ppm): 33.4 (C_c), 32 (C_d), 29.3 – 29.8 (9* -CH₂-), 23.3 (C_f), 23 (C_b), 18.2 (C_g), 14.1 (C_a), -4 (C_h)

²⁹Si-NMR (600 MHz, CDCl₃):

δ(ppm): -12.9

1.1.1.2. Synthese von 1-Hexadecyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan (16)



Ansatz: 7.57 g (34 mmol) Hexadecen
 4.85 g (36 mmol) 1,1,3,3,-Tetramethyldisiloxan (TMDS)
 0.19 ml (0.02 mmol) Karstedt Katalysator
 30 ml Toluol abs.

Hexadecen, TMDS und Karstedt-Katalysator werden in 30 ml Toluol gelöst und unter Ar-Atmosphäre auf 55°C erwärmt. Nach 20 Stunden wird die vollständige Reaktion durch ¹H-NMR Kontrolle detektiert. Das Reaktionsgemisch wird am Rotavapor eingengt und ergibt 15 ml Rohprodukt. Dieses wird anschließend bei 0.04 mbar destilliert. (Kp. = 125°C-130°C)

Ausbeute: 5 g (14 mmol) 37% d.Th.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):

δ(ppm): 4.7 (t, SiH), 1.3 (m, 28H, 14*CH₂), 0.9 (t, 3H, H an C_a), 0.5 (t, 2H, H an C_g), 0.01-0.02 (d, 6H, H an C_h&C_i),

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃):

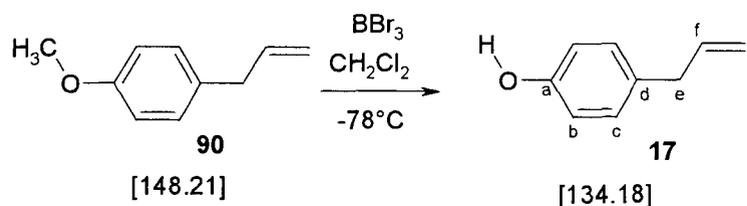
δ(ppm): 33.4 (C_o), 32 (C_d), 29.3 – 29.8 (9*-CH₂-), 23.3 (C_i), 23 (C_b), 18.2 (C_g), 14.1 (C_a), 0.2(C_h), 0.1 (C_i)

²⁹Si-NMR (600 MHz, CDCl₃):

δ(ppm): -6.5 ppm und 10 ppm

1.1.2. Anbindung von Phenol an hydrosilyliertem Hexadecen (18, 19)

1.1.2.1. Herstellung von 4-Allylphenol (17)



Ansatz: 5 ml (32.6 mmol) Allylanisol (90)
 35 ml (35 mmol) BBr₃ Lösung (1 M in CH₂CH₂)
 100 ml abs. Methylenchlorid (CH₂Cl₂)

Zu einer -78°C gekühlten Lösung aus 100 ml CH_2Cl_2 und Allylanisol (**90**) wird tropfenweise die BBr_3 -Lösung zugesetzt und 50 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird mit 30 ml destilliertem Wasser gequenchet. Die wässrige Phase wird anschließend dreimal mit je 25 ml CH_2Cl_2 ausgeschüttelt. Die organischen Phasen werden vereinigt, mit gesättigter NaCl -Lösung gewaschen und mit Na_2SO_4 getrocknet. Nach abfiltrieren des Trocknungsmittel wird das Lösungsmittel abrotiert. Das flüssige Rohprodukt wird in Hexan-EtOAc (9:1) säulenchromatographisch gereinigt.

Ausbeute: 1.6 g (12 mmol) 37% d. Th.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3):

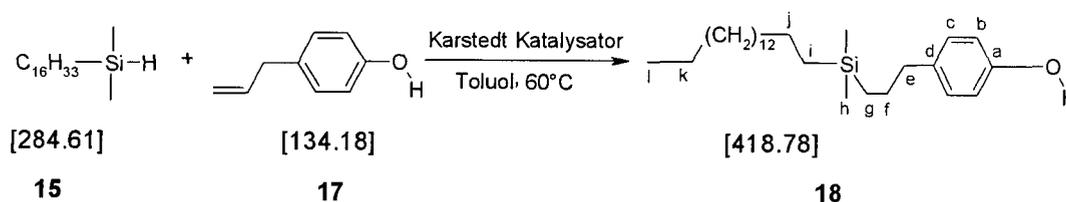
δ (ppm): 7.15 (d, 2H, H an C_c), 6.88 (d, 2H, H an C_b), 6.0 (m, 1H, H an C_f), 5.4 (s, OH), 5.1 (m, 2H, H an C_g), 3.35 (d, 2H, H an C_e)

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3):

δ (ppm): 153 (C_a), 138 (C_d), 134 (C_f), 130 (C_b), 116 (C_g), 115.4 (C_c), 39 (C_e)

R_f (Hexan:EtOAc=9:1): 0.3

1.1.2.2. Synthese von 4-[3-(Hexadecyl-dimethyl-silanyl)-propyl]-phenol (**18**)



Ansatz 1: 517 mg (1.8 mmol) **15**

244 mg (1.8 mmol) **17**

8 ml Toluol

18 μl (0.03 mmol) Karstedt Katalysator (1:10 in Toluol verdünnt)

Die Komponenten werden eingewogen und unter Ar -Atmosphäre über Nacht gerührt. $^1\text{H-NMR}$ Kontrolle nach 3 h bzw. nach 6 h lässt auf Isomerisierung der Doppelbindung in **17** schließen. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wird das Rohprodukt durch Säulenchromatographie im Laufmittel Chloroform-MeOH (98:2) gereinigt.

Ausbeute: 300 mg (0.72 mmol) 40% d. Th.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):

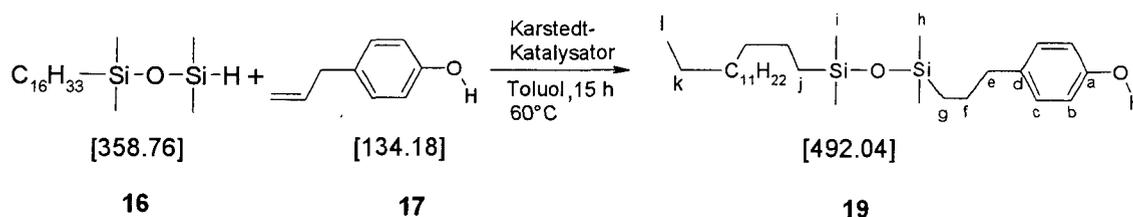
δ(ppm): 7.0 (d, 2H, H an C_b), 6.8 (d, 2H, H an C_c), 4.6 (OH), 2.5 (t, 2H, H an C_e), 1.6 (m, 2H, H an C_f), 1.28 (m, 28H, 14 *CH₂), 0.9 (t, 3H, H an C_i), 0.5 (t, 4H, H an C_g&C_h), 0.04 (m, 6H, H an C_h)

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃):

δ(ppm): 153 (C_a), 135 (C_d), 129.5 (C_b), 115 (C_c), 39 (C_e), 29.3 – 29.8 (12*-CH₂-), 26 (C_f), 24 (C_j), 22.3 (C_k), 14.5 (C_g&C_h), 14.1 (C_i)-3.6 (C_h),

R_f (CHCl₃:Methanol=9:1): 0.2

1.1.2.3. Synthese von 4-[3-(3-Hexadecyl-1,1,3,3-tetramethyl-disiloxanyl)-propyl]-phenol (19)



Ansatz 2: 934 mg (2.7 mmol) Hexadecyl SiOSiH

367 mg (2.7 mmol) Allylphenol

10 ml Toluol

30 µl (0.05 mmol) Karstedt Katalysator (1:10 in Toluol verdünnt)

Die Komponenten werden eingewogen und unter Ar-Atmosphäre über Nacht gerührt. ¹H-NMR-Kontrolle nach 3h bzw. nach 6 h lässt auf Isomerisierung der Doppelbindung in 17 schließen. Nach abziehen des Lösungsmittels wird das Rohprodukt durch Säulenchromatographie im Laufmittel Chloroform-Methanol (98:2) gereinigt.

Ausbeute: 620 mg (1.26 mmol) 47% d. Th.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):

δ(ppm): 7.0 (d, 2H, H an C_b), 6.8 (d, 2H, H an C_c), 5 (OH), 2.6 (t, 2H, H an C_e), 1.6 (m, 2H, H an C_f), 1.29 (m, 28H, 14*-CH₂-), 0.9 (m, 3H, H an C_i), 0.5 (m, 4H, H an C_g und C_h), 0.06 (m, 12 H, H an C_g&C_h)

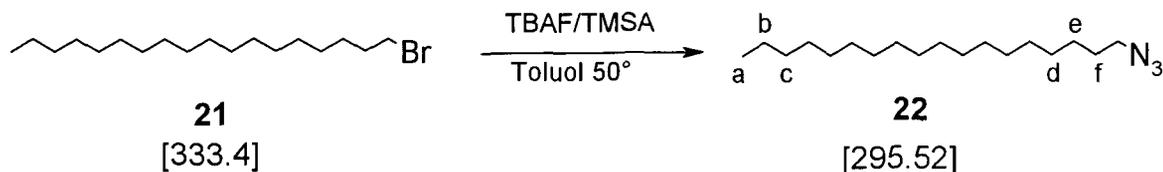
¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃):

δ(ppm): 153.4 (C_a), 135 (C_d), 129.5 (C_b), 115 (C_c), 38.7 (C_e), 29.3 – 29.8 (12*-CH₂-), 25.6 (C_f), 23.3 (C_k), 22.6(C_k) 18 (C_g&C_h), 14.1 (C_i) 0.4 (C_g&C_h)

R_f (CHCl₃:Methanol=98:2): 0.4

1.1.3. Synthese von 1-Octadecylazid und 1-Octadecylamin

1.1.3.1. Synthese von 1-Octadecylazid



Ansatz: 1.67 g (5 mmol) 1-Octadecylbromid (**21**)
 864 mg (7.5 mmol) Trimethylsilylazid (TMSA)
 7.5 ml Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) Lösung (1 M in THF)

Trimethylsilylazid (TMSA) und das Halogenid (**21**) werden in einem zuvor ausgeheizten, mit Argon gespülten Kolben eingebracht. Danach wird 7.5 ml einer 1 M TBAF – Lösung in THF zugespritzt und auf 50°C aufgeheizt. Die Vollständigkeit der Reaktion wird nach 2 Stunden mittels ¹H-NMR-Spektroskopie detektiert. Danach wird das THF und überschüssiges Trimethylsilylazid (TMSA) im Vakuum bei 20 mbar abgezogen und das Rohprodukt über Kieselgel mit dem Laufmittel Hexan eluiert.

Ausbeute: 1.3 g (4.4 mmol) 88% d. Th.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):

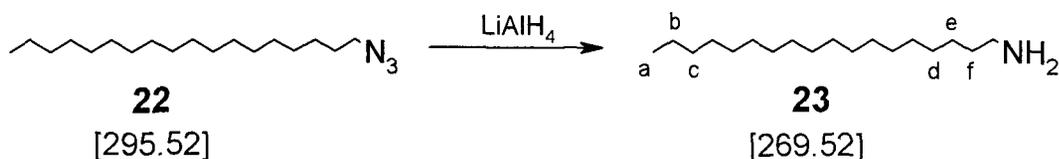
δ(ppm): 3.25 (t, 2H, H an C_f), 1.6 (m, 2H, H an C_e), 1.3 (m, 30 H), 0.9 (t, 3H, H an C_a)

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃):

δ(ppm): 51.5 (C_f), 32 (C_c), 29.7-29.2 (11* -CH₂-), 28.8 (C_e), 26.7 (C_d), 22.7 (C_b), 14.1 (C_a)

IR: 2100 cm⁻¹

1.1.3.2. Synthese von 1-Octadecylamin (23)



Ansatz: 340 mg (1.15 mmol) 1-Octadecylazid (**22**)
 10 ml (23 mmol) Lithiumaluminiumhydrid (LiAlH₄)-Lösung in THF (2.3 M)

Das Azid (**22**) wird in 1 ml THF gelöst und die LiAlH₄ Lösung langsam zugetropft. Bereits nach 1 Stunde ist keine Azidbande im IR bei 2100 cm⁻¹ sichtbar. Das THF wird abrotiert und der Rückstand in Hexan gelöst. Der unlösliche Rückstand wird abzentrifugiert, die Hexanphase mit Wasser und 18% NaOH ausgeschüttelt und mit

Natriumsulfat getrocknet. Danach wird das Trocknungsmittel abfiltriert und das Produkt vom Lösungsmittel befreit.

Ausbeute: 260 mg (0.96 mmol) 83 % d. Th.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3):

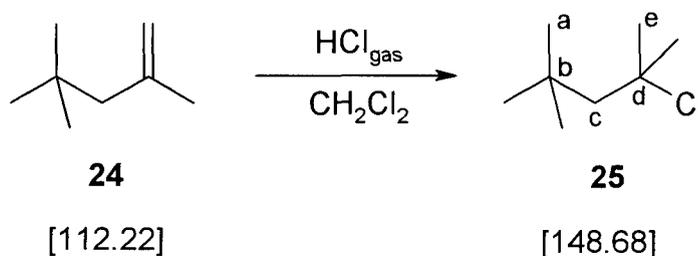
δ (ppm): 2.7 (t, 2H, H an C_f), 1.4 (m, 2H, H an C_e), 1.2 (m, 30 H), 0.9 (t, 3H, H an C_a)

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3):

δ (ppm): 42.3 (C_f), 33.9 (C_e), 32 (C_c), 29.6-27 (11^*-CH_2 -), 26.9 (C_d), 22.7 (C_b), 14.1 (C_a)

1.2. Synthese der Initiatoren

1.2.1. Synthese von 2-Chlor-2,2,4-trimethyl-pentan (**25**)²⁹



Ansatz: 10 g (89 mmol) 2,4,4-Trimethyl-1-penten (**24**)
200 ml CH_2Cl_2

Die Herstellung von **25** erfolgt nach literaturbekannter Synthese²⁹. Dabei wird durch eine Lösung von 2,4,4-Trimethyl-1-penten (**24**) in Methylenchlorid (200ml) wird 2.5 h unter Eiskühlung HCl-Gas geleitet. Anschließend wird das Produkt bei 20°C unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Aufgrund quantitativen Umsatzes kann **25** ohne weitere Reinigung zur Synthese von Polyisobutylen eingesetzt werden.

Ausbeute: 11.92g (80.2 mmol), 90% d.Th. (=103% d. Lit.)

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3):

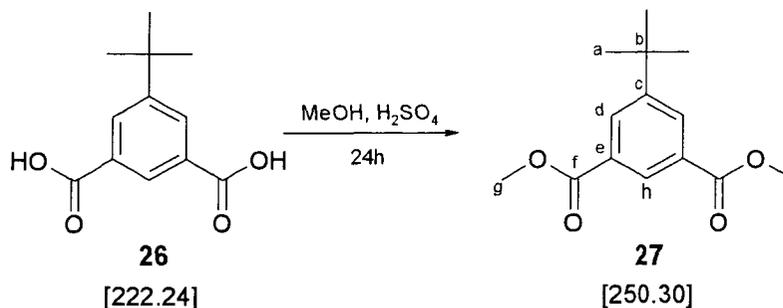
δ (ppm): 1.87 (s, 2H, H an C_c), 1.67 (s, 6H, H an C_e), 1.05 (s, 9H, H an C_a);

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3):

δ (ppm): 71.7(C_d), 57.8(C_c), 34.7(C_e), 32.3 (C_b), 31.4 (C_a)

1.2.2. Synthese von 1-tert-Butyl-3,5-bis-(1-chlor-1-methyl-ethyl)-benzol (29)⁷⁰

1.2.2.1. Synthese von 5-tert-Butyl-isophthalsäuredimethylester (27)



Ansatz: 20 g (90 mmol) 5-tert-Butyl-isophthalsäure (26)
150 MeOH
4.8 ml H₂SO₄

5-tert-Butyl-isophthalsäure (26) wird in Methanol gelöst und mit konzentrierter H₂SO₄ langsam versetzt. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktionslösung 48h unter Rückfluss gekocht und anschließend über Nacht im Kühlschrank gelagert. Der dabei ausgefallene Niederschlag wird vom Lösungsmittel getrennt und mit möglichst wenig Wasser neutral gewaschen. Die Mutterlauge wird mit der Waschlösung vereinigt, auf etwa 2/3 des Gesamtvolumens im Vakuum eingengt, im Kühlschrank gelagert und eine weitere Produktfraktion durch Filtration gewonnen. Die vereinten Produktfraktionen werden im Anschluss aus Methanol umkristallisiert und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 19.81g (79.2 mmol), 88% d.Th.

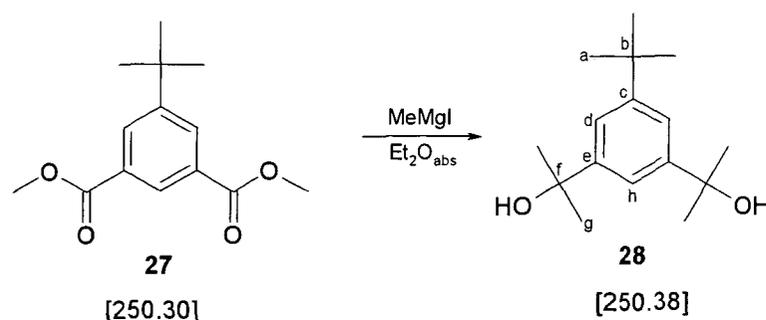
¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):

δ(ppm): 8.49 (s, 1H, H an C_h), 8.25 (s, 2H, H an C_d), 3.94 (s, 6H, H an C_g), 1.37 (s, 9H, H an C_a);

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃):

δ(ppm): 166.5 (C_f), 152.0 (C_e), 130.8 (C_d), 130.2 (C_c), 128.0 (C_h), 52.3 (C_g), 34.9 (C_b), 31.1 (C_a).

1.2.2.2. Synthese von 1-tert-Butyl-3,5-bis-(1-hydroxy-1-methyl-ethyl)-benzol (28)



Ansatz: 4.67g (192 mmol) Magnesiumspäne
150 ml Diethylether (abs.)
12ml (194 mmol) Methyljodid (MeI)
9.65g (39 mmol) **27**
100 g Eis/15 g Ammoniumchlorid

In einer ausgeheizten und mit Argon gespülten Reaktionsapparatur werden zuvor getrocknete Magnesiumspäne mit absolutem Diethylether (100 ml) vorgelegt und unter vorsichtigem erwärmen mit Methyljodid versetzt. Anschließend kühlt man die daraus entstehende Methylmagnesiumiodid-Lösung auf 0°C und gibt tropfenweise eine Lösung von **27** in absolutem Diethylether (50ml) zu. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur erwärmt, 15h gerührt und anschließend auf eine Eis/Ammoniumchlorid Mischung gegossen. Das entstandene Produkt (**28**) wird mehrfach mit Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und vom Lösungsmittel im Vakuum befreit. Das Rohprodukt wird aus Ethylacetat umkristallisiert.

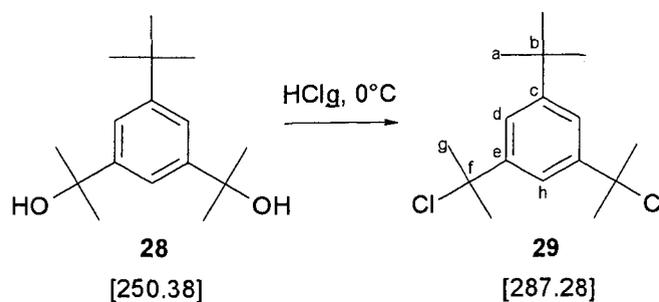
Ausbeute: 8.10g (32 mmol), 83 % d.Th.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):

δ(ppm): 7.43 (s, 3H, H and C_d&C_h), 1.77 (s, OH), 1.60 (s, 12H, H an C_g), 1.34 (s, 9H, H an C_a)

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃):

δ(ppm): 150.8 (C_c), 148.3 (C_e), 119.8 (C_d), 117.7 (C_h), 72.8 (C_f), 34.9 (C_g), 31.8 (C_b), 31.5 (C_a)

1.2.2.3. Synthese von 1-tert-Butyl-3,5-bis-(1-chloro-1-methyl-ethyl)-benzol (**29**)

Ansatz: 4.0 g (16 mmol) **28**
4.1 g (36.9 mmol) Kalziumchlorid
50 ml Methylenchlorid

Kalziumchlorid wird mit **28** in Methylenchlorid (50ml) vorgelegt und mittels Eisbad auf 0°C gekühlt. Durch das Reaktionsgemisch wird anschließend 2.5 Stunden HCl-Gas geleitet. Nach vollendeter Substitution ($^1\text{H-NMR}$ -Kontrolle) wird das Lösungsmittel bei 0°C unter Vakuum entfernt und das Reaktionsprodukt zweimal aus n-Hexan umkristallisiert, wobei die Temperatur 20°C nicht übersteigen soll. Wichtig bei der Chlorierung von **29** ist die niedrige Temperatur da sonst HCl Eliminierung eintritt, was zum einem olefinischen Produkt führt.

Ausbeute: 4.16g (14.5 mmol), 91% d.Th.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3):

δ (ppm): 7.62 (s, 1H, H an C_h), 7.55 (s, 2H, H an C_d), 2.02 (s, 12H, H an C_g), 1.36 (s, 9H, H an C_a)

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3):

δ (ppm): 150.9 (C_c), 145.7(C_e), 121.9 (C_d), 119.9 (C_h), 70.1 (C_f), 35.1 (C_b), 34.4 (C_g), 31.4 (C_a)

1.3. Synthese von Polyisobutylen (PIB)

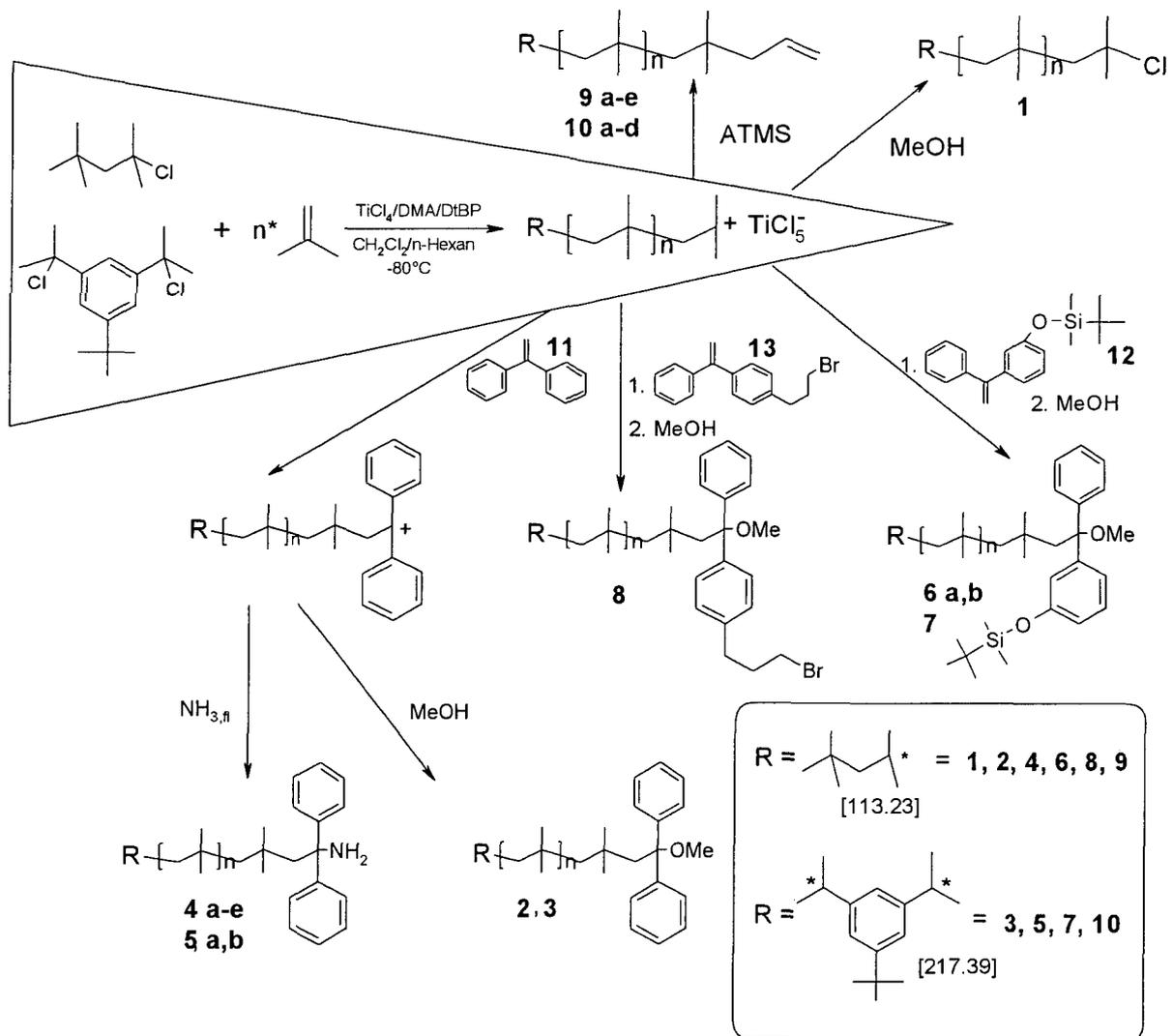


Abbildung 78: Polymersynthese von PIB mit verschiedenen Endgruppen

Die Synthese sämtlicher Polyisobutylen wird nach einer einheitlichen Methode durchgeführt. Es werden dabei drei separate Apparaturen aufgebaut die im heißen Zustand zusammengebaut und über eine „Vakuumlíne“ mehrmals ausgeheizt, evakuiert und mit Argon belüftet werden. Es werden ausschließlich absolute Lösungsmittel eingesetzt. Das verwendete n-Hexan wird entolefiniert (sh. Geräte, Reagenzien und Lösungsmittel auf Seite 92). Die verwendeten Mengen an Isobuten, Initiator, DMA und Di-tert-Butylpyridin (DtBP) werden in der nachfolgenden Tabelle 13 angeführt. Abbildung 79 zeigt den Aufbau der verwendeten drei Apparaturen zur PIB-Synthese.

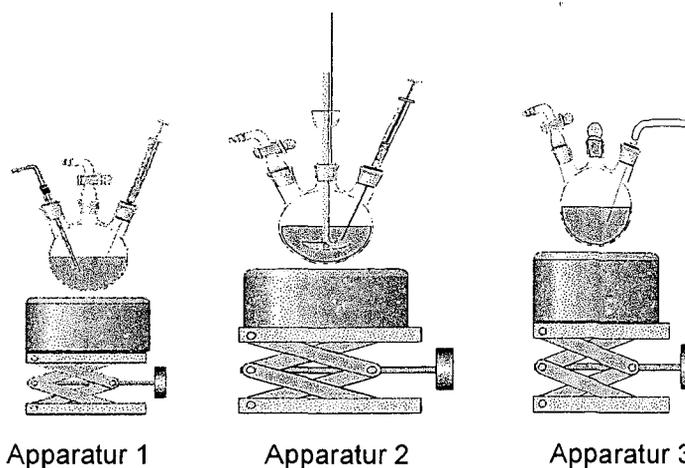


Abb. 79: Reaktionsapparaturen für die Polyisobutylen synthese

Apparatur 1: Kondensation von Isobuten

Die Kondensation von Isobuten erfolgt in einem 100 ml 3-Hals-Kolben mit Gaseinleitrohr, Absaugstück und Septum. Dabei wird das Gas über eine mit KOH gefüllte Waschflasche bei -80°C einkondensiert.

Apparatur 2: Reaktionslösung

In einem 500 ml 3-Hals Kolben mit Septum, mechanischem Rührer und Absaughahn wird der monovalente bzw. bivalente Starter und DMA im Lösungsmittelgemisch Hexan-Methylenchlorid (1:1) vorgelegt und auf -80°C gekühlt. Dabei wird für 3 mmol monovalentem Starter bzw. 1.5 mmol des bivalenten Starters ein Lösungsmittelgemisch von Hexan: $\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 80\text{ml} : 80\text{ml}$ verwendet.

Apparatur 3: Katalysatorlösung

In einem 250 ml 2-Hals Kolben mit Septum, Absaughahn und Magnetrührbohle wird TiCl_4 und DtBP zusammen mit einer Lösungsmittelmischung aus Hexan-Methylenchlorid (5:2) vorgelegt und auf -80°C gekühlt. Damit der gebildete Komplex löslich ist wird für 60 mmol TiCl_4 ein Lösungsmittelgemisch von Hexan: $\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 100\text{ml} : 40\text{ml}$ verwendet

Nach Vorbereitung der gekühlten Lösungen (*Apparatur 2* und *Apparatur 3*) wird flüssiges Isobuten aus *Apparatur 1* mit einer Spritze aufgezogen, abgewogen und zur Reaktionslösung (*Apparatur 2*) zugegeben. Nach fünfminütigem Rühren gibt man die vorgekühlte (-80°C) Suspension aus *Apparatur 3* durch Anlegen eines Argon-Überdruckes über eine Transfernadel zu.

Nach weiteren 10 Minuten wird erneut flüssiges Isobuten aus *Apperatur 1* mit einer Spritze aufgezogen, abgewogen und in *Apparatur 2* zugegeben.

Wie in den weiteren Kapiteln beschrieben ist, wird nach der zweiten Isobutenzugabe das lebende PIB-Ende durch Einbringung verschiedener Quenchreagenzien die gewünschte Endgruppe dargestellt.

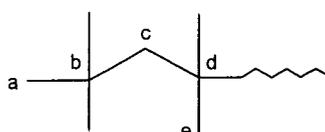
Die gequenchte Reaktionslösung wird je nach Endgruppe in eine methanolische Ammoniaklösung ($\text{MeOH}:\text{NH}_{3(\text{aq})}=4:1$) bzw. in eine gesättigte Natriumhydrogencarbonatlösung unter heftigem Rühren gegossen wobei Titanhydroxidniederschlag ausfällt. Dabei werden für 10 g Polyisobutylen 200 ml Lösung vorbereitet

Aufarbeitung der Polymere

Die Suspension wird über Nacht gerührt, über Hyflo filtriert und mit Hexan nachgewaschen. Das Filtrat wird einmal mit 50 ml $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ und mehrmals mit Wasser neutral gewaschen. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Das Polymer wird in möglichst wenig Hexan (pro g PIB ~5 ml Hexan) aufgenommen und in kaltem Aceton (10 fache Menge im Vergleich zu Hexan) gefällt. Dieser Reinigungsschritt wird wiederholt und das gereinigte Produkt (**1-10**) mehrere Tage am Hochvakuum getrocknet.

Die NMR-Zuordnung der mono und bivalenten Starter bzw. der PIB-Kette bleibt in allen Polymeren unverändert:

NMR-Zuordnung des monovalenten Starters:



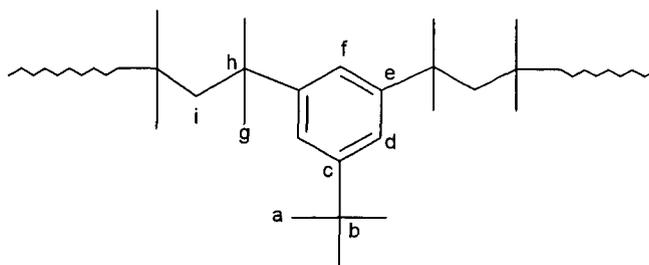
¹H-NMR (200 MHz, CDCl_3):

δ (ppm): 1.33 (s, H an C_c), 0.99 (s, 9H an C_a)

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl_3):

δ (ppm): 58.2 (C_c), 37.9 (C_d), 32.5 (C_b), 32.4 (C_a), 30.3 (C_e).

NMR-Zuordnung des biavalenten Starters:



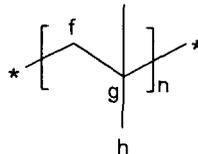
¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):

δ(ppm): 7.2 (arom, s, 3H an C_d&C_f), 1.82 (s, H an C_i), 0.79 (s, 3H an C_g)

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃):

δ(ppm): 149(C_e), 148.5(C_c), 121.2 (C_f), 120 (C_d), 56 (C_i), 39 (C_h), 34.9 (C_b), 32.3 (C_a), 31.6 (C_g)

NMR-Zuordnung der Polymerkette:

**¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):**

δ(ppm): 1.39 – 1.42 (2nH, H an C_f), 1.09 – 1.12 (6nH, H an C_h)

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃):

δ(ppm): 59.5 (C_f), 38.1 (C_g), 31.6 (C_h)

Die Berechnung des theoretischen, durchschnittlichen Polymerisationsgrades (DP_{th}) erfolgt über den Quotienten der Monomer- und Initiatorkonzentration:

$$DP_{th} = \frac{[\text{Monomer}]}{[\text{Initiator}]}$$

Das theoretische Molekulargewicht $M_{\text{Theoretisch}}$ errechnet sich durch Umformung der nachfolgenden Gleichungen, wobei M_{TMP} die Molekülmasse des monovalenten Starters (**25**) ohne Chloratom und DC den bivalenten Starter (**29**) ohne Chloratom angibt (sh. Abbildung 78 Seite 103):

Für monovalentes Polyisobuten:

$$DP_{th} = \frac{M_{\text{Theoretisch}} - M_{\text{TMP}} - M_{\text{Endgruppe}}}{M_{\text{Isobuten}}}$$

Für bivalentes Polyisobuten:

$$DP_{th} = \frac{M_{\text{Theoretisch}} - M_{\text{DC}} - 2 * M_{\text{Endgruppe}}}{M_{\text{Isobuten}}}$$

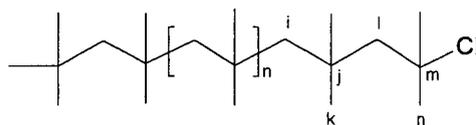
Das Molekulargewicht kann auch mittels ¹H-NMR-Daten bestimmt werden indem die Integrale der Hauptkette bei 1.0 – 1.4 ppm gebildet werden. Kalibriert wird das Polymer hierbei auf die Initiatorprotonen (monovalentes PIB bei 0.99 ppm (9H) und bivalentes PIB bei 7.17 ppm (3H)). Die anschließende Tabelle 13 listet die eingesetzten Mengen von Starter, Monomer, DMA, TiCl₄ und DtBP bzw. Die Ausbeuten sowie die charakteristischen Daten sämtlicher über geeignete Quencher direkt hergestellten PIB auf.

Tabelle 13: Polymerisationsparameter und Charakterisierungsdaten der direkt gequenchten Polymere 1 – 10

Polymer	Initiator	Polymerisationsparameter								Charakterisierung		
		Initiator [mmol]	Monomer [mmol]	DMA [mmol]	DtBP [mmol]	TiCl ₄ [mmol]	DP _{th}	Mn _{th} [g/mol]	Ausbeute [%]	Mn GPC	M _w /M _n	M _n NMR [g/mol]
1	25	0.78	69	0.76	0.4	30	89	5150	77	4350	1.1	5100
2	25	3.17	186	3.14	0.4	30	59	3670	71	2950	1.1	4240
3	29	1.52	111	3.03	0.4	60	73	4730	68	6300	1.3	5040
4a	25	2	138	2	0.4	60	70	4230	82	4140	1.1	4200
4b	25	3.3	78	3	0.4	60	24	1680	69	3510	2	3100
4c	25	3	155	3	0.4	60	53	3350	83	2160	1.2	2200
4d	25	1.5	69	1.5	0.2	30	46	2930	67	3550	1.2	3900
4e	25	1.5	66	1.5	0.2	30	44	2820	76	3640	1.2	3500
5a	29	1.5	79	3	0.4	60	53	3612	74	3300	1.2	3700
5b	29	0.8	69	1.5	0.2	30	86	5450	85	4550	1.2	5600
6a	25	0.32	38	0.31	0.04	6	119	7120	77	6000	1.1	8900
6b	25	1.4	89	1.5	0.2	30	70	4510	72	4660	1.2	6200
7	29	0.72	73	1.5	0.2	30	101	6520	93	6210	1.1	7300
8	25	1.6	84	1.6	0.4	30	52	3480	82	3520	1.2	3920
9a	25	3	203	3	0.4	60	67	3980	74	3250	1.1	3920
9b	25	3	210	3	0.4	60	70	4120	86	3450	1.3	5152
9c	25	3	175	3	0.4	60	57	3390	81	4200	1.4	3000
9d	25	1.1	163	1.1	0.4	112	148	9090	92	6900	1.4	7380
9e	25	2.9	210	3	0.4	30	72	4250	79	4590	1.3	3930
10a	29	0.4	134	1.5	0.2	30	355	19060	83	18600	1.1	13470
10b	29	4.6	208	3	0.4	60	46	2850	72	3150	1.3	3444
10c	29	11	409	22	0.89	212	38	2430	81	2270	1.2	2464
10d	29	0.75	127	1.5	0.22	30	184	10622	95	10200	1.2	9164

1.3.1. Synthese von chlortelechelem Polyisobutylen (1)

Die Synthese von chlortelechelem Polyisobutylen erfolgt nach allgemeiner Vorschrift (Seite 104). Nach der zweiten Isobutenzugabe in die Reaktionslösung (*Apparatur 2*) wird weitere 10 Minuten bei -80°C polymerisiert. Die Reaktion wird anschließend mit 30 ml Methanol endgequenchet. Die Aufarbeitung der Suspension erfolgt analog zur allgemeinen Vorschrift (Seite 105). Die eingesetzten Mengen von Starter, Monomer, DMA, TiCl₄ und DtBP bzw. die über NMR und GPC ermittelten Molekulargewichte des Polymers 1 sind in Tabelle 13 aufgelistet.



$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3):

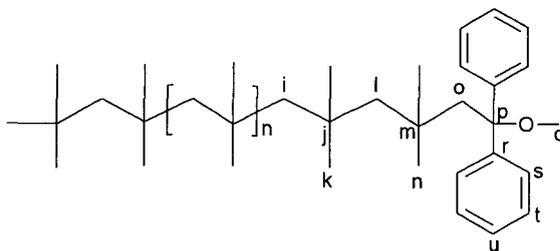
δ (ppm): 1.96 (s, 2H, H an C_l), 1.68 (s, 6H, H an C_n), 1.47 (s, 2H, H an C_i), 1.17 (s, 6H, H an C_k).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3):

δ (ppm): 71.9 (C_m), 59 (C_l), 58.4 (C_i), 37.8 (C_j), 35.2 (C_n), 30 (C_k)

1.3.2. Synthese von telechelem PIB mit 1,1-Diphenyl-1-methoxy Endgruppen (2,3)

Die Synthese von 1,1-Diphenyl-1-methoxy-telechelem Polyisobutylen erfolgt nach allgemeiner Vorschrift (Seite 104). Nach der zweiten Isobutenzugabe in die Reaktionslösung (*Apparatur 2*) wird weitere 10 Minuten bei -78°C gerührt. Anschließend wird eine 1,1-Diphenylethylen (DPE) – Lösung in 10 ml der Lösungsmittelmischung Hexan-Methylenchlorid (1:1) zugespritzt. Dabei wird DPE im 5-fachen Überschuss im Bezug auf die lebenden Enden zugegeben. Nach weiteren 20 minütigem Rühren bei -80°C wird die Polymerisation durch Einspritzen von 30 ml Methanol gequencht. Zwei Minuten später wird die Reaktionsmischung unter heftigem Rühren in 400 ml Lösung aus Methanol-Ammoniak (4:1) geleert und über Nacht gerührt. Die Aufarbeitung der Suspension erfolgt analog zur allgemeinen Vorschrift (Seite 105). Der Ansatz und die Charakterisierungsdaten sind in Tabelle 13 zusammengestellt.



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3):

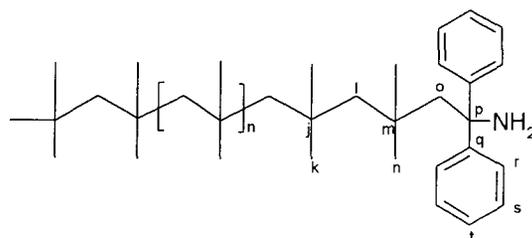
δ (ppm) 7.2-7.1 (arom, m, 10H), 3.0 (s, 3 H, H an C_q), 2.5 (s, 2H, H an C_o), 0.79 (s, 6H, H an C_n)

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3):

δ (ppm) 147 (C_r), 129 (C_t), 128.4 (C_s), 126 (C_u), 82.8 (C_p), 50.7 (C_o), 45.5 (C_q), 37.1 (C_m), 30.8 (C_n)

1.3.3. Synthese von telechelem PIB mit Aminoendgruppen (4,5)

Die Synthese von amino-telechelem Polyisobutylen erfolgt nach allgemeiner Vorschrift (Seite 104). Nach der zweiten Isobutenzugabe in die Reaktionslösung (*Apparatur 2*) wird weitere 10 Minuten bei -78°C gerührt. Anschließend wird mit einem 5-fachen Überschuss (im Bezug auf die lebenden Enden) an 1,1-Diphenylethylen (DPE) – Lösung in 10 ml Hexan-Methylenchlorid (1:1) zugespritzt. Dieses reagiert bei **4a**, **4d**, **5a** und **5b** für 20 Minuten, bei **4b** und **4c** für 40 Minuten und bei **4e** für 80 Minuten mit den lebenden Enden. Anschließend wird die Polymerisation durch einspritzen von flüssigem Ammoniak (-60°C) gequencht. Dabei wird ein 3-facher Überschuss an Ammoniak im Bezug auf Titan-tetrachlorid verwendet. 5 Minuten später wird diese Reaktionsmischung unter heftigem Rühren in einer Lösung aus Methanol-Ammoniak (4:1) geleert und über Nacht gerührt. Die Aufarbeitung der Suspension erfolgt analog zur allgemeinen Vorschrift (Seite 105). Die Ansätze, Ausbeuten und charakteristische Daten sind in Tabelle 13 zusammengestellt.



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3):

δ (ppm): 7.4-7.2 (arom, m, H an C_r), 2.5 (s, 2H, H an C_o), 1.7 (NH_2), 0.79 (s, 6H, H an C_n)

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3):

δ (ppm): 147 (C_q), 129 (C_s), 128.4 (C_r), 126 (C_t), 61 (C_o), 55 (C_n)

1.3.3.1. Titration der Amino Endgruppen

Zum Herstellen einer HCl-Maßlösung in THF werden 2 ml wässriger HCl (35%) in 500 ml THF gelöst. Die Stellung des Titors erfolgt durch 0.01N NaOH. Mit Triphenylmethylamin und Hexylaminlösungen in THF wird der Titer mit Kresolrot als Indikator überprüft. Die Berechnung erfolgt nach der folgenden Formel

$$\text{Mol}\%_{\text{R-NH}_2} = \frac{(V_{\text{HCl}} \cdot c_{\text{HCl}})}{m_{\text{Sample}}} \cdot f_{\text{st}} \cdot M_{\text{R-NH}_2} \cdot 100$$

V_{HCl} Verbrauchte HCl – Lösung [ml]

$c_{\text{HCl}} = 0,0083$ Konzentration der HCl – Lösung [mmol/ml]

m_{Probe} Masse der Probe [mg]

$M_{\text{R-NH}_2}$ Molekulargewicht [mg/mmol] laut NMR-Auswertung

f_{st} Stöchiometrischer Faktor

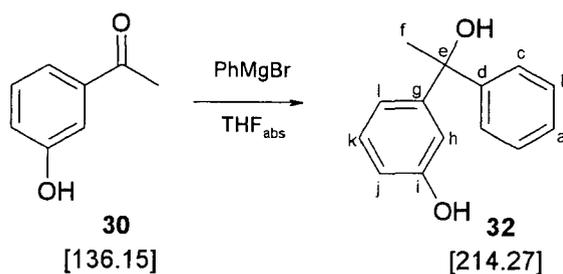
Tabelle 14: Titrationswerte der Polymer 4 und 5

Polymer	f_{st}	m_{Probe} [mg]	V_{HCl} [ml]	M_{polymer}	[%] Amingehalt
4a	1	32	0.6	5200	87
		83	1.9		83
4b	1	34	1.5	2200	76
		101	4.2		76
4c	1	218	5.8	3900	86
		214	6.1		92
		113	3.2		91
4e	1	84	2.3	3500	79
		301	7.6		73
		189	4.9		75
5a	0.5	126	6.4	3700	78
		121	5.8		74
5b	0.5	62	2.2	5600	82
		83	3.4		94

1.3.4. Telecheles PIB mit Phenol-Endgruppen über direkte Quenchreaktion mit substituierten 1,1-Diphenylethylenen (6, 7)

1.3.4.1. Herstellung von 3-(1-Phenyl-vinyl)-phenol (33)

Herstellung von 1-m-Hydroxyphenyl-1-phenyl-1-ethanol (32)



Ansatz: 2.3 g (95 mmol) Magnesium in 50 ml THF_{abs}
 9.6 ml (91 mmol) Brombenzol
 4 g (29 mmol) 3-Hydroxyacetophenon (30)
 200 ml THF_{abs}

In einer ausgeheizten Apparatur (3-Hals-Kolben, Rückflusskühler, Tropftrichter) werden getrocknete Magnesiumspäne unter Stickstoffatmosphäre vorgelegt und mit 30 ml absolutem THF überschichtet. Brombenzol wird tropfenweise zugegeben und die Reaktionslösung mit einigen I₂ Kristallen versetzt. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktionsmischung mittels Eis-NaCl-Bad auf unter 0°C gekühlt und unter starkem Rühren eine Lösung von **30** in 50 ml absolutem THF langsam zugetropft. Da das Reaktionsgemisch während der Zugabe dickflüssig wird, gibt man 120 ml absolutes THF zu. Nach drei stündigem Rückflusskochen wird das Reaktionsgemisch zwischen Methylenchlorid und gesättigter Ammonchloridlösung verteilt (pH 9), die organische Phase abgetrennt, die wäßrige Phase mehrfach mit Methylenchlorid extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und unter verminderten Druck eingedampft und am Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 8.27 g (39 mmol) 75% d.Th.

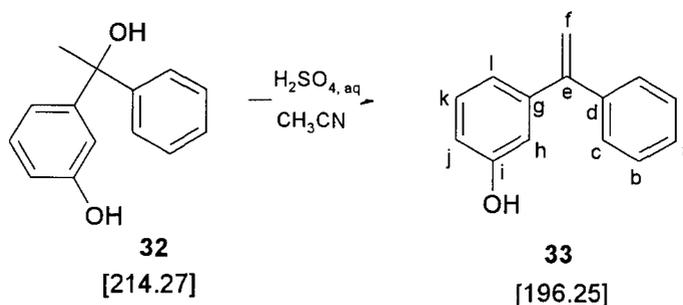
¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):

δ(ppm): 7.4-7.1 (m, 4H, H an C_a, C_b, C_k und C_o), 6.90 (d, 2H, H an C_j und C_h), 6.70 (d, 1H, H an C_i), 1.86 (s, 3H, H an C_f)

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃):

δ(ppm): 157.9 (C_i), 144.6 (C_g), 130.4 (C_k), 129.3 (C_b), 128.4 (C_o), 126.2 (C_a), 121.6 (C_l), 115.6 (C_h), 113.2 (C_j), 81.7 (C_l), 32.1 (C_f)

Herstellung von 3-(1-Phenyl-vinyl)-phenol (33**)**



Ansatz: 9.1 g (42.5 mmol) 1-m-Hydroxyphenyl-1-phenyl-1-ethanol (**32**)

125 ml Acetonitril

3.4 ml 2.5N H₂SO₄ + 12.5 ml destilliertes H₂O

32 wird in einem 1-Hals Rundkolben vorgelegt, in Acetonitril gelöst und tropfenweise mit wässriger Schwefelsäure versetzt. Nach einstündigem Rückflußkochen versetzt man das Reaktionsgemisch mit gesättigter NaCl-Lösung und stellte mit 1N NaOH einen pH von 5 ein. Anschließend wird mit Methylenchlorid extrahiert, die organische Phase abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum eingedampft. Das Rohprodukt wird mittels Säulenchromatographie gereinigt (Gradienten Hexan zu Hexan-Chloroform (1:1))

Ausbeute: 3.81 g (19.4 mmol) 67 % d.Th.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):

δ(ppm): 7.49-7.18 (m, 6H, H an C_{a-c} & C_k), 6.99 (d, 1H, H an C_i), 6.85 (d, 2H, H an C_h&C_j), 5.84 (s, OH), 5.50 (s, 2H, H an C_f)

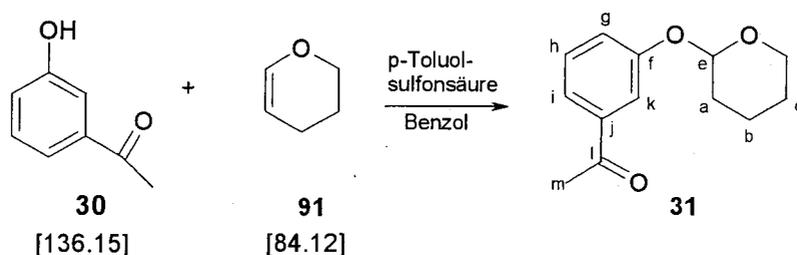
¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃):

δ(ppm): 155.9 (C_i), 149.6 (C_e), 143 (C_g), 141.3 (C_d), 129.3 (C_k), 128.2 (C_b), 127.6 (C_c), 120.4 (C_a), 115.4 (C_h), 114.9 (C_f), 114.3 (C_j)

R_f (Hexan:Chloroform=1:1): 0.2

1.3.4.2. Synthese von Essigsäure 3-(1-Phenyl-vinyl)-phenylester (**34**)

Herstellung von 1-[3-(Tetrahydro-pyran-2-yloxy)-phenyl]-ethanon (**31**)



Ansatz: 5.03 g (37 mmol) Hydroxyacetophenon (**30**)

2.97 (35 mmol) Dihydropyran (**91**)

Toluol-4-sulfonsäure

35 ml Benzol

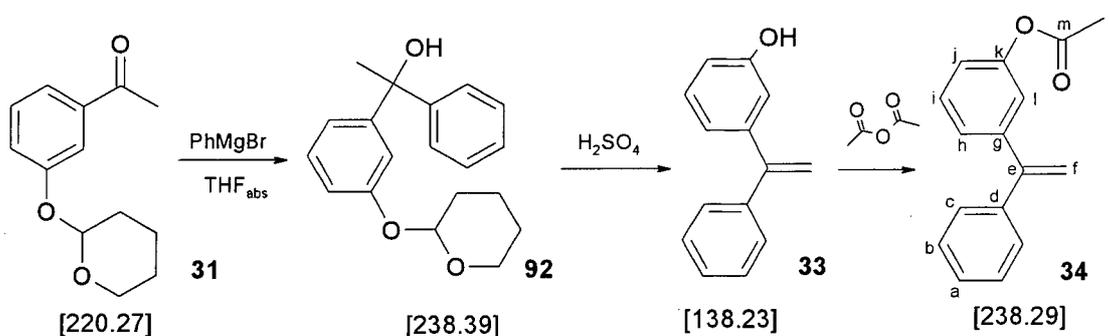
30, **91** und 20 mg Toluol-4-sulfonsäure werden in 35 ml Benzol gelöst und die schwarz gefärbte Lösung bei Raumtemperatur zirka ½ Stunde gerührt. Danach wird die Lösung 3 mal mit 10 ml 5%iger NaOH und Wasser gewaschen. Anschließend wird die Lösung über NaSO₄ getrocknet, abfiltriert und am Rotationsverdampfer von Benzol befreit.

Ausbeute: 6.3g (28.6 mmol) 77% d. Th.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):

δ(ppm): 7.64 (t, 2H, H an C_i), 7.36 (m, 3H, H an C_{g,h,k}), 5.5 (s, 1H, H an C_e), 3.9 (m, 1H, H an C_d), 3.6 (m, 1H, H an C_d), 2.6 (s, 3H, H an C_m) 1.5–2.1 (m, 6H, H an C_{a,b,c})

Synthese von Essigsäure 3-(1-Phenyl-vinyl)-phenylester (34)



Ansatz: 6.05 g (28 mmol) 1-[3-(Tetrahydro-pyran-2-yloxy)-phenyl]-ethanon (**31**)
 5.7 ml (54 mmol) Brombenzol
 1.39 g (56 mmol) Mg Späne
 50 ml Diethylether absolut
 20 ml Essigsäureanhydrid

Absoluter Ether und Mg-Späne werden vorgelegt und in ca 1/20 des Brombenzols gelöst in 5 ml Diethylether zugegeben. Anschließend wird der Rest des Brombenzols in die Lösung zugetropft, die Reaktion auf 0°C abgekühlt und **31** in Ether gelöst eingebracht. Nach 2 stündigem Rühren bei Raumtemperatur wird die Lösung erneut auf 0° gekühlt und 50 ml gekühlte Ammoniumchloridlösung (10%ig) in den Reaktionskolben geleert. Die organische Phase wird abgetrennt, die wässrige Phase mit Ether gewaschen und die vereinigten Etherphasen mit 50 ml NaOH (10%) und anschließend mit 50 ml Wasser gewaschen. Die Etherphase wird am Rotationsverdampfer zu 55 ml eingeeengt und mit 50 ml 20%iger Schwefelsäure 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Etherphase wird 4 mal mit 10ml 10%iger NaOH ausgeschüttelt. Die wässrigen Lösungen werden vereinigt, mit Ether gewaschen und mit 19 ml 20%iger Schwefelsäure angesäuert. Dabei scheidet sich eine ölige Flüssigkeit ab. Diese Phase wird 3 mal mit 50 ml Ether und anschließend mit NaHCO₃ und Wasser ausgeschüttelt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abgezogen und anschließend das dabei entstehende gelbe Öl mit 20 ml Essigsäureanhydrid für 20 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Abziehen

des Essigsäureanhydrides ($K_p=60^\circ, p=20$) erhält man 1 Essigsäure 3-(1-Phenyl-vinyl)-phenylester (**34**)

Ausbeute: 5.3 g (22 mmol) 80% d. Th.

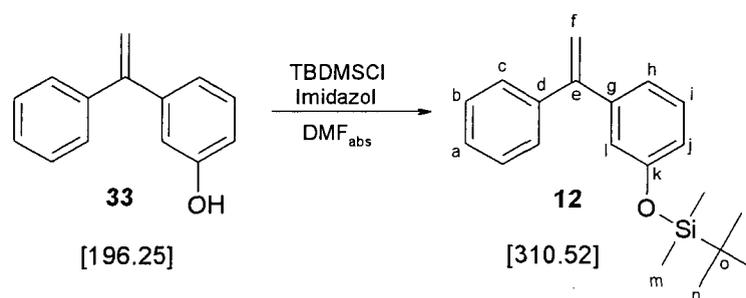
$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3):

δ (ppm) 7.4-6.8 (m, 7H, arom H), 5.5 (s, 2H, H an C_f), 2.3 (s, 3H, H an C_n)

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3):

δ (ppm): 170 (C_m), 150.6 (C_i), 149 (C_k), 143 (C_d), 140 (C_g), 129.1 (C_j), 128.3 (C_b, C_c), 127.9 (C_l), 125.7 (C_a), 121.4 (C_h), 120.9 (C_j), 115.1 (C_f), 21 (C_n)

1.3.4.3. Synthese von tert-Butyl-dimethyl- [3-(1-phenyl-vinyl)-phenoxy]-silan (**12**)



Ansatz: 2.5 g (12.7 mmol) 3-(1-Phenyl-vinyl)-phenol(**33**)
 2.3 g (15.3 mmol) tert-Butyldimethylchlorosilan (TBDMSCl)
 2.2 g (31.9 mmol) Imidazol
 10 ml DMF_{abs}

2.5 g an **33**, TBDMSCl und Imidazol werden unter einer N_2 Atmosphäre vorgelegt und drei Stunden in absolutem DMF bei 55°C gerührt. Danach wird das DMF am Rotationsverdampfer abgezogen, der Rückstand in Diethylether gelöst und mit 50 ml Wasser und 50 ml Ammoniumchloridlösung gewaschen. Die organische Phase wird mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und vom Lösungsmittel befreit. Das Rohprodukt wird mittels Chromatographie im Laufmittel Chloroform-Hexan (1:1) gereinigt.

Ausbeute: 2.8 g (9 mmol) 71% d.Th.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3):

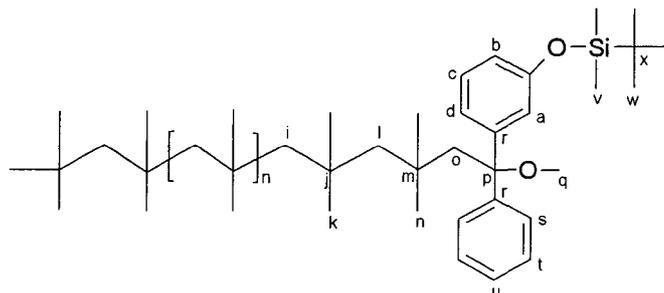
δ (ppm): 7.5 – 6.8 (m, 9H, arom. H), 5.47 (s, 2H, H an C_f), 1.00 (s, 9H, H an C_n), 0.21 (s, 6H, H an C_m)

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3):

δ (ppm): 155.4 (C_k), 150 (C_e), 142.8 (C_d), 141.3 (C_g), 129 (C_i), 128.2 (C_c, C_b), 127.6 (C_a), 121.4 (C_h), 120.1 (C_j), 119.4 (C_j), 114.7 (C_f), 25.7 (C_n), 18.2 (C_o), -4.4 (C_m)

1.3.4.4. Quenchreaktion der lebenden Ketten mit DPE-Derivat 12 zu Polymer 6 und 7

Die Synthese von Polyisobutylen **7** und **8** erfolgt nach allgemeiner Vorschrift (Seite 104). Nach der zweiten Isobutenzugabe in die Reaktionslösung (*Apparatur 2*) wird weitere 10 Minuten bei -80°C polymerisiert. Anschließend wird eine Lösung des DPE-Derivates in die Reaktionslösung (*Apparatur 2*) zugespritzt. Das DPE-Derivat ist dabei in 10 ml der Lösungsmittelmischung Hexan-Methylenchlorid (1:1) gelöst. Der 5-fache Überschuss an DPE-Derivat im Bezug auf die lebenden Enden reagiert für weitere 20 Minuten mit den lebenden Ketten bis die Polymerisation durch einspritzen von Methanol endgequencht wird. 2 Minuten später wird diese Reaktionsmischung unter heftigem Rühren in einer Lösung aus Methanol-Ammoniak (4:1) geleert und über Nacht gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt nach allgemeiner Vorschrift (Seite 105). Die Ansätze, Ausbeuten und charakteristischen Daten sind in Tabelle 13 (Seite 107) aufgelistet.



$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3):

δ (ppm): 7.4-6.6 (m, 9H, arom.), 3.0 (s, 3H, H an C_q), 2.5 (s, 2H, H an C_o), 0.9 (s, 9H, H an C_w), 0.79 (s, 6H, H an C_n), 0.15 (s, 6H, H an C_v)

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3):

δ (ppm): 146 (C_r), 128.6 (C_c), 126.8 - 128.5 (C_s, C_t), 125.5 (C_u), 121.6 (C_d), 120.4 (C_b), 118.1 (C_a), 83 (C_p), 51 (C_o), 45.2 (C_q), 37.2 (C_m), 30.1 (C_n), 25.7 (C_w), 18.2 (C_x), -4.4 (C_v)

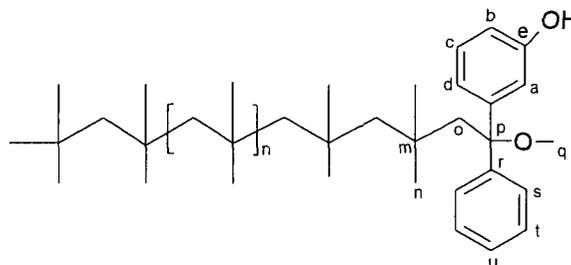
1.3.4.5. Hydrolyse des Polymers 6b

Ansatz: 620 mg (0.124 mmol) **6b**
78.75 mg Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) in 1 ml THF
10 ml THF

Polymer **6b** wird in einem Penicillinfläschchen in 10 ml THF gelöst und auf 0°C gekühlt. Danach wird TBAF zugeben und gerührt. Nach 30 min werden 4 ml NH_4Cl eingespritzt. Danach schüttelt man mit Ether aus. Die organische Phase wird

abgetrennt mit MgSO_4 getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit

Ausbeute: 230 mg (0.046 mmol) 37% d.Th.



$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3):

δ (ppm): 7.4-6.6 (m, 9H, arom.), 3.0 (s, 3H, H an C_q), 2.5 (s, 2H, H an C_o), 0.79 (s, 6H, H an C_n).

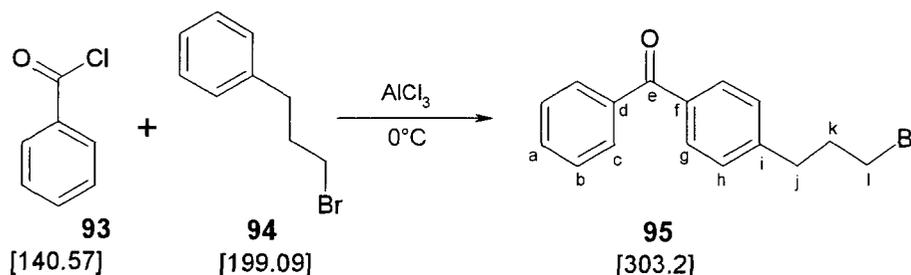
$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3):

δ (ppm): 155.9 (C_e), 146 (C_r), 128.6 (C_o), 126.8 - 128.5 (C_s, C_t), 125.5 (C_u), 121.6 (C_d), 120.4 (C_b), 118.1 (C_a), 82.5 (C_p), 51 (C_o), 45.2 (C_q), 37.2 (C_m), 30.1 (C_n)

1.3.5. Synthese von bromo-telechelem Polyisobutylen (8)

1.3.5.1. Synthese von 1-(3-Bromo-propyl)-4-(1-phenyl-vinyl)-benzen (13)

Synthese von (4-(3-Bromo-propyl)-phenyl-) phenylmethanon (95)



Ansatz: 11.62 (82.6 mmol) Benzoylchlorid (**93**)
 13.7 g (68.8 mmol) 3-Phenylpropylbromid (**94**)
 11.3 g (83.6 mmol) AlCl_3
 360 ml CH_2Cl_2

AlCl_3 wird in einem ausgeheizten, Stickstoff gespülten Kolben in Methylenechlorid (240 ml) dispergiert. Danach kühlt man die Suspension auf 0°C ab und spritzt langsam **93** zu. Bei dieser Temperatur folgt hernach die langsame Zugabe von 3-Phenylpropylbromid (**94**) in Methylenechlorid (120 ml). Anschließend wird auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt.

Das Reaktionsgemisch wird auf 60 ml (konz. HCl und Eis) geleert, die organische Phase mit verdünnter HCl gewaschen und die wässrige Phase mit Methylenechlorid

rückgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter NaCl-Lösung, 2% NaOH-Lösung und NaCl-Lösung extrahiert, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Danach wird das Rohprodukt im Laufmittel Hexan-Ethylacetat (20:1) chromatographiert.

Ausbeute: 11.5g (38 mmol) 46% d.Th.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):

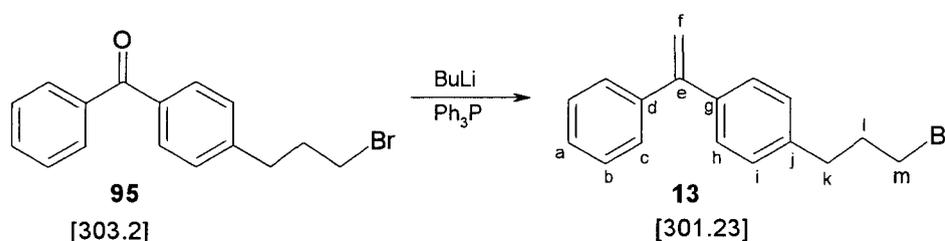
δ(ppm): 7.7-7.2 (m, 9H, arom.), 3.4 (t, 2H, H an C_i), 2.9 (t, 2H, H an C_j), 2.2 (m, 2H, H an C_k)

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃):

δ(ppm): 187.3 (C_e), 142.5 (C_i), 137.8 (C_d), 135.1 (C_f), 132.2 (C_a), 130.2 (C_g, C_c), 128.4 (C_b), 127.9 (C_h), 36.2 (C_k), 34.2 (C_j), 32.5 (C_i).

R_f (Hexan:Ethylacetat=20:1): 0.3

Herstellung von 1-(3-Bromo-propyl)-4-(1-phenyl-vinyl)-benzen (13)



Ansatz: 1.5 g (5 mmol) 1-(3-Bromo-propyl)-4-(1-phenyl-vinyl)-benzen (**95**)
2.6 ml (6.5 mmol) BuLi (2.5 M in Hexan)
2.68 g (7.5 mmol) Methyl-triphenylphosphoniumbromid
60 ml THF abs

Methyl-triphenylphosphoniumbromid wird in einem ausgeheizten und mit Argon gespülten Kolben in THF suspendiert und zu 0°C gekühlt. Danach wird tropfenweise BuLi zugespritzt. Man läßt zwei Stunden bei dieser Temperatur rühren und gibt anschließend langsam das Keton (**95**) in 4 ml THF gelöst zu. Dann läßt man die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmen und über Nacht bei 25°C rühren. Die Reaktionslösung wird auf 100 ml Wasser gegossen und 3 mal mit Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 3% Wasserstoffperoxid, Natriumhydrogencarbonat und gesättigter NaCl Lösung gewaschen, über NaSO₄ getrocknet, filtriert und eingedampft. Anschließend wird das Rohprodukt durch Säulenchromatographie im Laufmittel Hexan-Ethylacetat (30:1) chromatographiert. (R_f=0.6)

Ausbeute: 0.8 g (2.7 mmol) 54% d.Th.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):

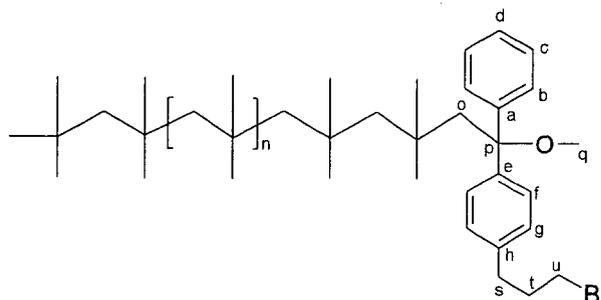
δ(ppm): 7.4-7.2 (m, 9H, arom.), 5.5 (s, 2H, H an C_i), 3.5 (t, 2H, H an C_o), 2.8 (t, 2H, H an C_k), 2.2 (m, 2H, H an C_i)

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃):

δ(ppm): 148.3 (C_e), 138.5 (C_i), 134.9 (C_d), 132.2 (C_g), 128.4 (C_b&C_j), 127.7 (C_a), 126.4 (C_o,C_h), 36.2 (C_k), 34.2 (C_j), 32.5 (C_i).

1.3.5.2. Quenchreaktion der lebenden PIB-Ketten mit DPE-Derivat 13

Die Synthese von Polyisobutylen **8** erfolgt nach allgemeiner Vorschrift (Seite 104). Nach der zweiten Isobutenzugabe in die Reaktionslösung (*Apparatur 2*) wird weitere 10 Minuten bei -80°C polymerisiert. Anschließend wird eine Lösung des DPE-Derivates(**13**) in die Reaktionslösung (*Apparatur 2*) eingebracht. Das DPE-Derivat ist dabei in 10 ml Lösungsmittelmischung Hexan-Methylenchlorid (1:1) gelöst. Der 5-fache Überschuss an DPE-Derivat im Bezug auf die lebenden Enden reagiert für 20 Minuten bis die Polymerisation durch Einspritzen von Methanol endgequencht wird. 2 Minuten später wird diese Reaktionsmischung unter heftigem Rühren in einer Lösung aus Methanol-Ammoniak (4:1) geleert und über Nacht gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt analog zur allgemeinen Vorschrift (Seite 105). Die Ansätze, Ausbeuten und Charakterisierungsdaten sind in Tabelle 13 aufgelistet (Seite 107).



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

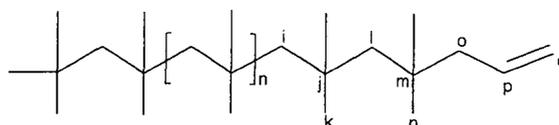
δ(ppm): 7.4-7.2 (m, 9H, arom), 3.4 (u, 2H, H an C_u), 3 (s, 3H, H an C_q), 2.7 (2H, H an C_t), 2.5 (s, 2H, H an C_o), 2.2 (2H, H an C_s) 1.7 (2 H, H an C_i), 0.8 (s, 6H, H an C_n)

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃):

δ(ppm): 152.2 (C_a), 149.3 (C_e), 138.2 (C_n), 128.2 (C_g,C_o), 127.9 (C_f,C_b), 126.7 (C_d), 83 (C_p), 50.7 (C_o), 45.6 (C_q), 34 (C_t), 33.1 (C_s), 32.5 (C_u),

1.3.6. Synthese von allyl-telechelen Polyisobutylenen (9, 10)

Die Synthese von allyl-telechelem Polyisobutylen **9** und **10** erfolgt nach allgemeiner Vorschrift (Seite x). Nach der zweiten Isobutenzugabe in die Reaktionslösung (Apparatur 2) lässt man die Kettenende für 20 Minuten lang bei -80°C rühren und quencht die Reaktion durch Zuspritzen von 3-fachem Überschuss (im Bezug auf den Initiator) Allyltrimethylsilan (ATMS). Nach weiteren 20 Minuten wird diese Reaktionsmischung unter heftigem Rühren in eine Natriumhydrogencarbonat-Lösung geleert, über Nacht gerührt und durch Hyflo filtriert. Die Aufarbeitung erfolgt nach allgemeiner Vorschrift durch Extraktion mit Wasser und präzipitieren in Aceton (Seite x).



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3):

$\delta(\text{ppm})$: 5.83 (m, 1H, H an C_p), 5.00 (m, 2H, H an C_q), 2.01 (d, 2H, H an C_o), 1.53 (s, 2H, H an C_l), 1.0 (s, 6H, H an C_n).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3):

$\delta(\text{ppm})$: 136.1 (C_p), 116.8 (C_q), 55.7 (C_l), 50.3 (C_o).

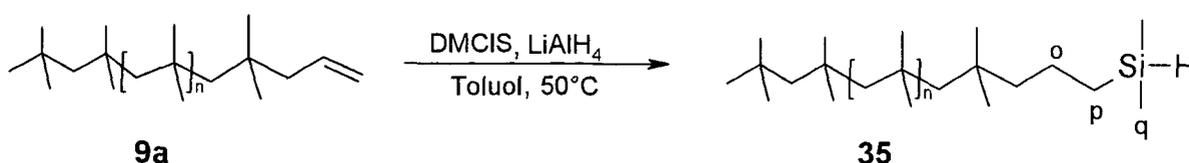
1.4. Endgruppenmodifizierung am telechelen PIB

Bei sämtliche NMR-Zuordnungen werden nur die charakteristischen Endgruppensignale angeführt. Wie bereits im Kapitel 1.3. erklärt wird bleiben die Resonanzen der PIB-Ketten sowie die der Starter unverändert.

1.4.1. Synthese von phenoltelechelen Polyisobutylenen (37, 38)

1.4.1.1. Synthese von SiH-telechelen Polyisobutylenen (35, 36)

Synthese von SiH-telechelem PIB mit Dimethylchlorsilan (35)



Ansatz: 1.15g (0.4 mmol) **9a**
 20 ml THF
 209 mg (2.2 mmol) Dimethylchlorsilan (DMCIS)
 9.6 ml LiAlH₄ Lösung (2.3 M in THF)
 30 µl (0.05 mmol) Karstedt Katalysator (1:10 mit Toluol verdünnt)

Das monvalente allyltelechele PIB (**9a**) wird in 20 ml abs. THF gelöst und 48 Stunden bei 55°C mit DMCIS und dem Karstedt Katalysator (Platin-1,3-divinyltetramethyldisiloxan) in Stickstoffatmosphäre gerührt. Nach Überprüfung der Vollständigkeit der Reaktion mittels ¹H-NMR-Kontrolle wird tropfenweise LiAlH₄ – Lösung zugegeben und weitere 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach 2 tägigem Stehenlassen der Reaktionsmischung wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Starkes Schäumen erschwert das Entfernen des Lösungsmittels. Das Produkt wird danach in Hexan gelöst und der Niederschlag abzentrifugiert. Anschließend wird Hexan evaporiert. Lösen und Abzentrifugieren des Produktes wird drei weitere Male wiederholt. Zum Entfernen der Katalysatorreste wird das Produkt in 5 ml Hexan gelöst und durch 20 g Kieselgel filtriert.

Ausbeute: 0.9 g (0.28 mmol) 70 % d. Theorie

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):

δ(ppm): 3.9 (SiH), 0.5 (t, 2H, H an C_p), 0.1 ppm (m, 2H, H an C_q)

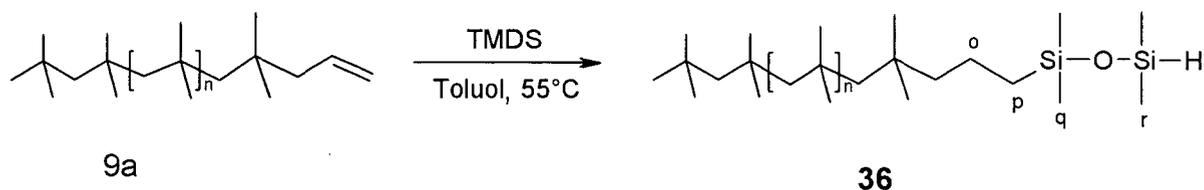
¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃):

δ(ppm): 19.1 (C_o), 17.3 (C_p), -4 (C_q)

²⁹Si-NMR (600 MHz, CDCl₃):

δ(ppm): -12.9

Synthese von SiH-telechelem PIB mit 1,1,3,3,-Tetramethyldisiloxan



Ansatz: 1.05g (0.33 mmol) **9a**
 771 mg (5.7 mmol) 1,1,3,3,-Tetramethyldisiloxan (TMDS)
 20 ml Toluol abs.

Das Allyltelechele-PIB **9a** wird in abs. Toluol gelöst und 16 Stunden bei 55°C mit TMDS gerührt. Nach entfernen des Lösungsmittels wird das Produkt in 5 ml Hexan gelöst und durch 20 g Kiesselgel filtriert um den Katalysator zu entfernen.

Ausbeute: 1 g (0.31 mmol) 95 % d. Th.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):

δ(ppm): 4.7 (t, SiH), 0.5 (t, 2H, H an C_p), 0.1-0.2 (m, H an C_q, C_r)

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃):

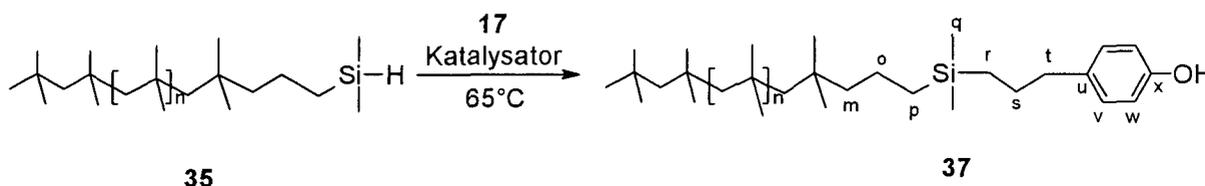
δ(ppm): 19.1 (C_o), 17.7 (C_p), 0.5 – 0.1 (C_r, C_q)

²⁹Si-NMR (600 MHz, CDCl₃):

δ(ppm): -6 und 10

1.4.1.2. Phenolfunktionalisierung von Polyisobutylen 35 und 36

Phenolfunktionalisierung von Polyisobutylen 35



Ansatz: 137 mg (0.043 mmol) **35**

15 mg (0.11 mmol) 4-Allylphenol (**17**)

3 µl (0.05 mmol) Karstedt Katalysator (1:10 mit Toluol verdünnt)

5 ml Toluol abs.

Das SiH-telechele Polymer (**35**) wird in Toluol gelöst und mit **17** und dem Karstedt-Katalysator bei 65 °C in einer Ar-Atmosphäre 24 Stunden gerührt. Danach wird das Rohprodukt in Hexan gelöst und in Aceton gefällt. Das Aceton wird abdekandiert und das Produkt 3 Tage am Hochvakuum (0.01 mbar) getrocknet

Ausbeute: 100 mg 73% d. Th.

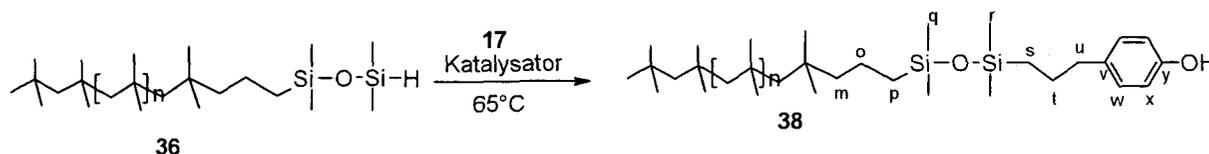
¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):

δ(ppm): 7.0 (d, 2H, H an C_x), 6.8 (d, 2H, H an C_w), 4.6 (OH), 2.5 (t, 2H, H an C_o), 0.9 (s, 6H, H an C_n), 0.5 (m, 4H, H an C_p und C_r), 0.02 (s, 6H, H an C_q),

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃):

δ(ppm): 153.8 (C_x), 135.1 (C_u), 129.5 (C_w), 115 (C_v), 49.8 (C_m), 39 (C_t), 26.1 (C_s), 24.3 (C_o), 18.2 (C_p), 17.9 (C_r), -4 (C_q)

Phenolterminierung von Polyisobutylen 35



Ansatz: 120 mg (0.043 mmol) PIB-Si-O-SiH **36**
 10 mg (0.064 mmol) Allylphenol (**17**)
 2.3 μ l (0.05 mmol) Karstedt Katalysator (1:10 verdünnt in Toluol)
 10 ml Toluol

Die Komponenten werden in Toluol gelöst und bei 65 °C in einer Ar-Atmosphäre 24 Stunden gerührt. Danach wird das Rohprodukt in 2 ml Hexan gelöst und in 50 ml Aceton gefällt. Das Aceton wird abdekandiert und das Produkt bei Raumtemperatur im Vakuum (0.01 mbar) getrocknet

Ausbeute: 110 mg (0.034 mmol) 80% d. Th.

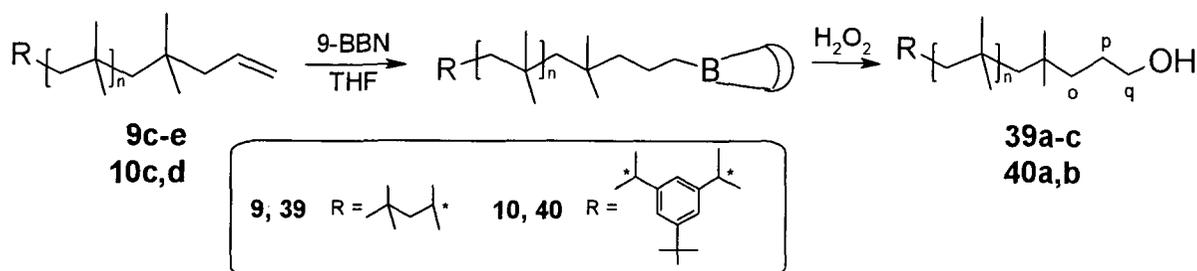
¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):

δ (ppm): 7.0 (d, 2H, H an C_x), 6.8 (d, 2H, H an C_w) 4.6 (OH), 2.6 (t, 2H, H an C_o), 0.5 – 0.6 (s, 4H, H an C_p und C_s), 0.01 (m, 12H, H an C_q und C_r)

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃):

δ (ppm): (C_x), 135.1 (C_u), 129.5 (C_w), 115 (C_v), 49.8 (C_m), 39 (C_i), 25.6 (C_o), 19.3 (C_t), 18.5 (C_s), 17.5 (C_p), 0.5 (C_q)

1.4.2. Synthese von hydroxy-telechelen Polyisobutylenen (39, 40)



Die Synthese sämtlicher Hydroxy-telechelen Polyisobutylenen wird nach einer einheitlichen Methode, die in der Diplomarbeit von C. Kluger¹⁰² näher beschrieben ist, durchgeführt. Alle durchgeführten Ansätze sind in Tabelle 14 aufgelistet. In einer heiß zusammengebauten und mit Argon gespülten Reaktionsapparatur wird Allyl-telecheles Polyisobutylen (**9**, **10**) in frisch absolutiertem THF vorgelegt, zügig mit

einer 0.5M Lösung von 9-BBN in THF versetzt und 5h bei RT gerührt. Anschließend kühlt man die Reaktionslösung auf 0°C ab, gibt Methanol und 3-Chlorperoxybenzoesäure zu, lässt die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmen und rührt weitere 12h. Nach vollendeter Oxidation verteilt man das Reaktionsgemisch zwischen Hexan und Wasser und stellt mittels Kaliumcarbonat etwa pH-Wert 9 in der wässrigen Phase ein. Die organische Phase wird je fünfmal mit wässrigem Methanol (50%) und destilliertem Wasser extrahiert, anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt. Das Produkt wird weitere 2 Tage am Hochvakuum (0.01 mbar) getrocknet.

Tabelle 14: Ansatz und Ausbeuten der Polymere **39** und **40**

	39a	39b	39c	40a	40b
Allyltelecheles PIB [mmol]	1.5	0.5	1.5	0.6	0.4
9-BBN [mmol]	10	3.3	10	8.7	5.8
3-Chlorperoxybenzoesäure [mmol]	67.8	23.2	68	59.6	39.7
THF [ml]	200	70	200	170	120
MeOH [ml]	0.50	0.2	0.50	4.3	2.9
Ausbeute [%]	98	96	98	98	99

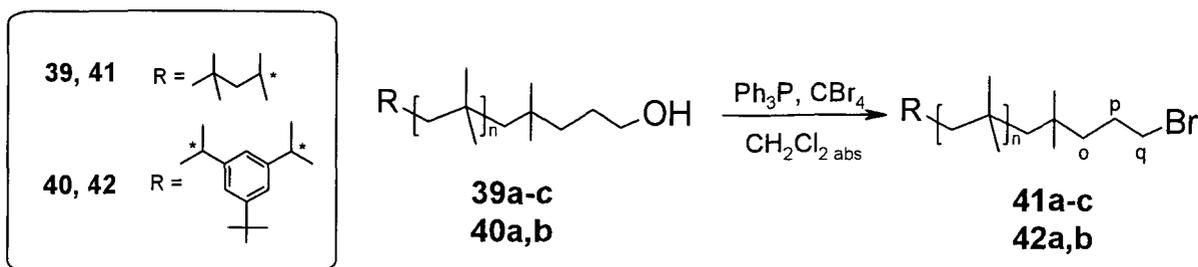
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ(ppm): 3.62 (t, 2H, H an C_q)

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃):

δ(ppm): 63.9 (C_q), 41.4 (C_p), 27.7 (C_o)

1.4.3. Synthese von bromo-telechelen Polyisobutylenen (**41**, **42**)



Zu einer Lösung von Hydroxy-telechelem Polyisobutylen (**39**, **40**) und Tetrabromkohlenstoff (CBr₄) in absolutem Methylenchlorid gibt man unter Eiskühlung eine Lösung von Triphenylphosphin (Ph₃P) in Methylenchlorid tropfenweise zu, lässt das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmen und rührt weitere 15h. Das

1.4.4.1. Synthese von Azido-telechelen PIB (43, 44, 47)

Alle durchgeführten Ansätze sind in Tabelle 16 zusammengestellt. In einer trockenen, mit Argon gespülten Reaktionsapparatur wird Bromtelecheles Polyisobutylen (**8**, **41**, **42**) in frisch absolutiertem THF vorgelegt und zügig mit einer Lösung von Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) in THF und Trimethylsilylazid (TMSA) im 5 – 10 fachen Überschuss versetzt und 1-5 h bei 50°C in Ar-Atmosphäre gerührt. Danach wird das THF abgezogen, der Rückstand in n-Hexan gelöst und mehrmals mit Wasser extrahiert. Die org. Phase wird mit MgSO₄ getrocknet und anschließend vom Lösungsmittel befreit. Das Produkt wird weitere 3 Tage am Hochvakuum getrocknet.

Tabelle 16: Ansatz und Ausbeuten der Polymere **43**, **44** und **47**

	43a	43b	43c	47	44a	44b
Bromtelecheles PIB [mmol]	0.28	0.17	0.55	0.21	0.36	0.1
TBAF [mmol]	1.4	0.85	5.5	1.1	3.66	1
TMSA [mmol]	1.4	0.85	5.5	1.1	3.66	1
THF[ml]	10	10	20	15	10	15
Ausbeute [%]	89	93	92	92	90	94

43, 44 ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):

δ(ppm) 3.3 (t, 2H, H an C_z)

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃):

δ(ppm) 52.4 (z), 42.2 (x), 24 (y)

47 ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):

δ(ppm) 3.3 (t, 2H, H an C_u) 3.0 (s, 3H, H an C_i), 2.7 (m, 2H, H an C_i), 2.5 (s, 2H, H an C_d), 1.9 (m, 2H, H an C_s)

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃):

δ(ppm): 152.2 (C_n), 149.3 (C_m), 138.2 (C_j), 128.2 (C_k), 127.9 (C_i), 126.7 (C_o), 83 (C_e), 50.7 (C_d), 50.6 (C_u) 46.2 (C_i), 32.3 (C_t), 32.6(C_s)

1.4.4.2. Synthese von Amino-telechelen Polyisobutylenen (45, 46, 48)

Alle durchgeführten Ansätze sind in Tabelle 17 zusammengestellt. Das azidtelechele Polymer wird in frisch destilliertem THF gelöst und tropfenweise ein 10-20 facher Überschuss an Lithiumaluminiumhydrid (LiAlH₄) zugegeben. Nach 24 Stunden wird vorsichtig eine gesättigte Ammoniumchloridlösung zugespritzt bis sich der weiße Niederschlag bündelt. Danach wird die überstehende Flüssigkeit abdekandiert und

mit Chloroform extrahiert. Die organische Phase wird mit Magnesiumsulfat getrocknet und danach vom Lösungsmittel befreit. Das Produkt wird weitere 3 Tage am Hochvakuum getrocknet.

Tabelle 17: Ansatz und Ausbeuten der Polymere **45,46** und **48**

	45a	45b	45c	48	46a	46b
Azidtelecheles						
Polyisobutylen [mmol]	0.45	0.13	0.6	0.2	0.24	0.4
LiAlH ₄ [mmol]	9	2.6	6	4	4.8	8
THF [ml]	50	15	35	20	20	30
Ausbeute	73	75	74	76	50	75

45, 46 ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):

δ(ppm): 2.7 (t, 2H, H an C_a)

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃):

δ(ppm): 43.2 (C_a), 42.8 (C_c), 29.4 (C_b)

48 ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):

δ(ppm): 3.0 (s, 3H, H an C_i), 2.7 (m, 2H, H an C_n), 2.6 (t, 2H, H an C_i), 2.5 (s, 2H, H an C_d), 1.7 (m, 2H, H an C_g)

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃):

δ(ppm): 152.2 (C_n), 149.3 (C_m), 138.2 (C_j), 128.2 (C_k), 127.9 (C_i), 126.7 (C_o), 83 (C_a), 51 (C_d), 46.2 (C_i), 42 (C_i), 36 (C_n), 33(C_g)

Titration der Amin Endgruppen

Die Titration der Amin-Endgruppen erfolgt analog zum Kapitel 1.3.4.1. Die berechneten Werte sind in Tabelle 18 dargestellt.

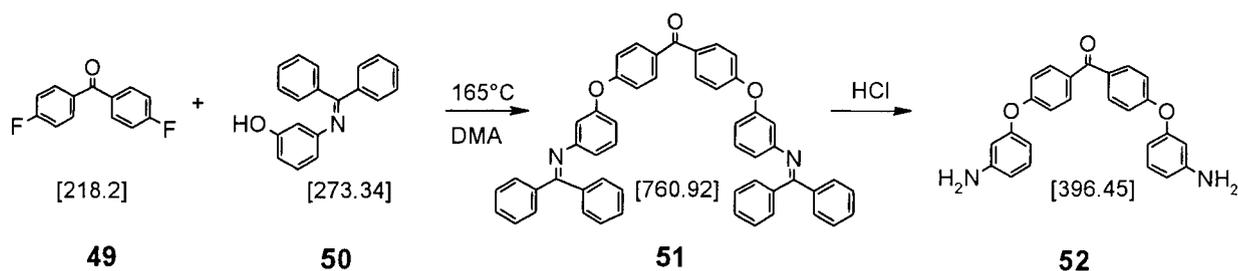
Tabelle 18: Titrationsergebnisse von PIB-NH₂ (**45, 46**)

Polymer	f _{St}	m _{Probe} [mg]	V _{HCl} [ml]	M _{polymer}	[%] Amingehalt
45a	1	77	2.5	3000	81
		92	3.2		87
46c	0.5	63	5.6	2464	91
		33	3.0		93
45d	1	25	0.3	7380	72
		67	0.6		55
		112	2.4		131
45c	1	101.2	1.6	3930	52.5
		105.3	4.0		138
		97	2.6		90

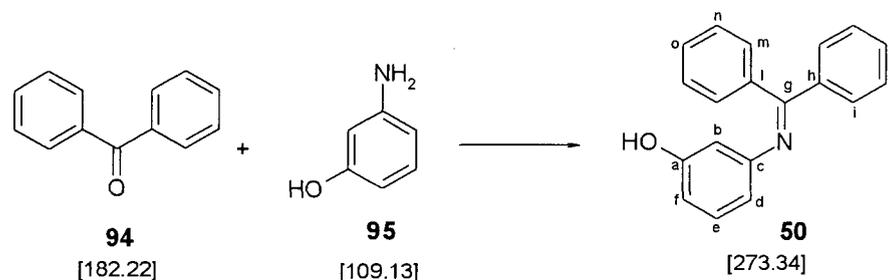
2. Synthese von telechelen Polyetherketonen

2.1. Synthese von PEK-Modellen

2.1.1. Synthese einer aminoterminierten PEK-Modellsubstanz (52)



2.1.1.1. Synthese von 3-(Benzhydrylid-amin)-phenol



Ansatz 18.22g (100mmol) Benzophenon (**94**)
 10.91g (100mmol) 3-Aminophenol (**95**)
 0.1g (0.52mmol) Toluolsulfonsäure
 200ml Toluol

Die Reagenzien werden in einen Dreihalskolben mit Wasserabscheider, Kühler, Magnetrührer und Innenthermometer eingewogen, Toluol zugegeben, das System mit Stickstoff gespült und mit einem N₂-Ballon verschlossen. Das Reaktionsgemisch wird für 19 Stunden auf 130 °C im Rückfluss von Toluol gehalten um vorhandenes Wasser abzuscheiden. Danach wird die orange-braune Suspension zum Aufarbeiten abgekühlt. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der verbleibende Feststoff in 50 ml Methanol umkristallisiert. Der gelbe Feststoff wird abgenutscht und am Hochvakuum bei 0.01 mbar getrocknet.

Ausbeute 13.08g (48 mmol) 48 % d.Th

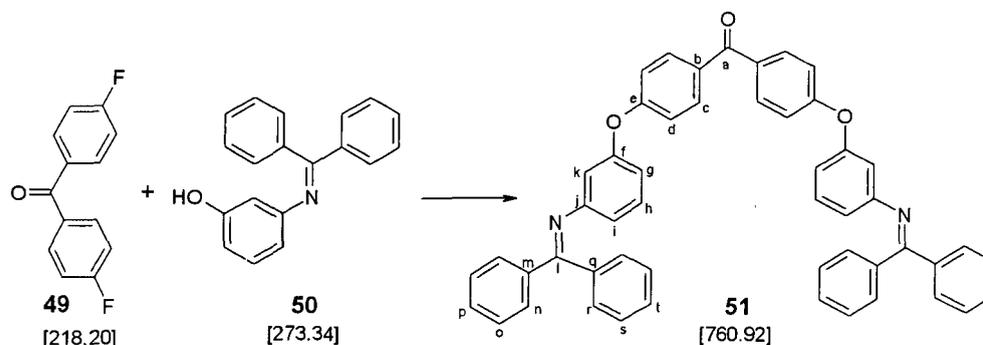
¹H-NMR (200 MHz, (DMSO-d₆):

δ (ppm): 9.31 (OH); 7.7-7.05 (m, 10H); 7.03-6.88 (m, 1H.); 6.32-6.18 (m, 3H)

¹³C-NMR (50 MHz, DMSO-d₆):

δ (ppm): 169.1 (g), 156 (a), 152.1 (c), 139.3 (h), 136 (l), 131 (e), 129.6 (k), 129.5 (m, i), 128.8 (o), 128.2 (j), 127.9 (n), 113.2 (d), 110.6 (f), 108.3 (b)

2.1.1.2. Synthese von Bis-(4-[3-benzhydryliden-amino]-phenoxy)-phenyl)-methanon (51)



Ansatz 1.3 g (6 mmol) 4,4'-Difluorobenzophenon (**49**)
 3.9 g (14.3 mmol) 3-(Benzhydryliden-amino)-phenol (**50**)
 2.85 g (20 mmol) K₂CO₃
 40 ml abs. DMA
 130 ml abs. Toluol

Die Reagenzien werden in einen Dreihalskolben mit Wasserabscheider, Kühler, Magnetrührer und Innenthermometer eingewogen und zusammen mit DMA und Toluol unter Stickstoffatmosphäre auf 130°C erhitzt. Nach 3 stündigem Toluol zyklisieren wird das gesamte Toluol über den Wasserabscheider abdestilliert und das Ölbad auf 180°C erhitzt. Die Reaktion wird 19 Stunden bei 165°C Innentemperatur weitergeführt. Dabei verfärbt sich die zu Beginn gelbliche Suspension rötlich braun. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur wird es unter heftigen Rühren in 200 ml kaltem Methanol als hellgelber Niederschlag gefällt, über eine Glassinternutsche filtriert und je zweimal mit 150ml Methanol und einmal mit 200 ml Wasser aufgeköcht. Das erhaltene gelbe Pulver wird am Hochvakuum bei 0.01 mbar über Nacht getrocknet.

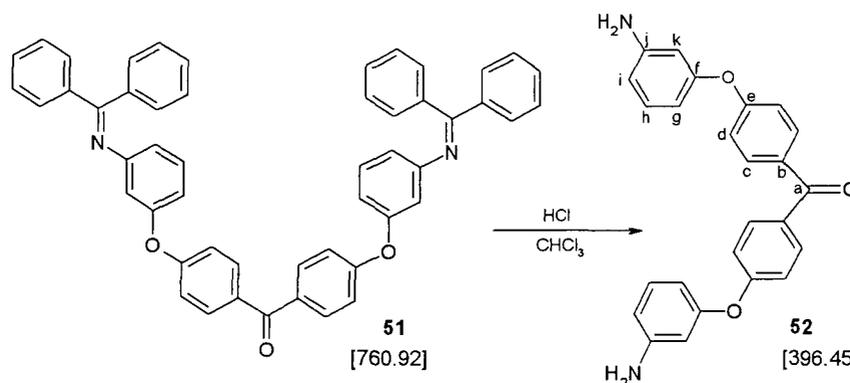
Ausbeute: 3.9 g (5.3 mmol) 89 % d. Th.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):

δ (ppm): 7.7 (m, 8H), 7.4-7.2 (m, 18H), 6.7 (m, 8H.), 6.3 (m, 2H)

^{13}C -NMR (50 MHz, CDCl_3):

δ (ppm): 194.3 (C_a), 169.1 (C_l), 161.3 (C_e), 155.4 (C_j), 153.2 (C_f), 139.1 (C_m), 135.9 (C_q), 132.1 (C_c), 31.9 (C_b), 131 (C_h), 130 (C_p), 129.4 (C_n und C_r), 128.7 (C_i), 128.2 (C_o), 128.1 (C_s), 117.7 (C_k), 116.7 (C_d), 115 (C_g), 112.5 (C_k).

2.1.1.3. Synthese von Bis-[4-(3-amino-phenoxy)-phenyl]-methanon (52)

Ansatz 0.54 g (0.71 mmol) **51**
 20 ml CHCl_3
 2 ml HCl

Das geschützte Produkt wird in Chloroform gelöst und mit 0.5 ml konz. HCl für 2 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird das Produkt abgenutscht in Chloroform gelöst und mit gesättigter Na_2CO_3 -Lösung und anschließend mit Wasser ausgeschüttelt. Danach wird das Produkt mit NaSO_4 getrocknet, filtriert und vom Lösungsmittel befreit. Das entstandene bräunliche Öl wird durch Säulenchromatographie im Lösungsmittelgemisch Hexan-Ethylacetat (2:1) gereinigt.

Ausbeute: 274 mg (0.69 mmol) 93% d.Th.

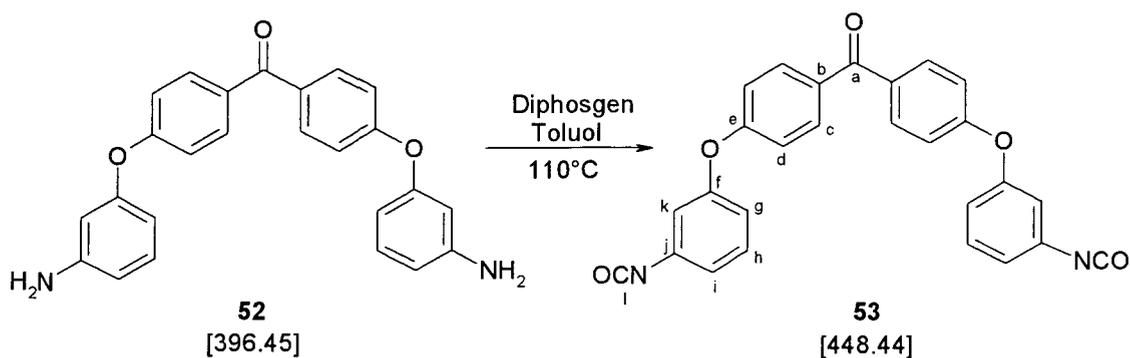
 ^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3):

δ (ppm): 7.8 (m, 4H); 7.2-7.02 (m, 6H.); 6.5-6.4 (m, 6H.); 3.7 (NH_2)

 ^{13}C -NMR (50 MHz, CDCl_3):

δ (ppm): 194 (C_a), 161.3 (C_e); 156.7 (C_f); 148 (C_j); 132.1(C_c), 132 (C_b), 131 (C_h), 117 (C_d); 111.2 (C_i); 109.8 (C_g); 106.6 (C_k).

R_f (Hexan:Ethylacetat=2:1): 0.22

2.1.2. Synthese von Bis-[4-(3-isocyanato-phenoxy)-phenyl]-methanon (**53**)

Ansatz 0.330g (0.80 mmol) aminiertes Modell **52**
 20 mg Aktivkohle
 12 ml Toluol
 359 mg (1.9 mmol) = 0.23 ml (Diphosgen 1.28 mmol und 0.64 mmol)

Die aminierte Modellschubstanz **52** wird in einer ausgeheizten und mit Argon gespülten Apparatur in Toluol gelöst und portionsweise Diphosgen zugespritzt. Dabei wird die erste Portion von 0.16 ml bei Raumtemperatur zugegeben. Danach heizt man langsam auf 55°C auf und gibt den Rest von 0.07 ml Diphosgen zu. Anschließend heizt man auf 110 °C auf. Nach 3 Stunden stoppt man die Reaktion und bläst das überschüssige Phosgen mit einem Stickstoffstrom aus der Lösung aus. Die Lösung wird durch Filtration in einen anderen Kolben übergeführt und von Toluol befreit.

Ausbeute: 350 mg (0.78 mmol) 98% d.Th.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):

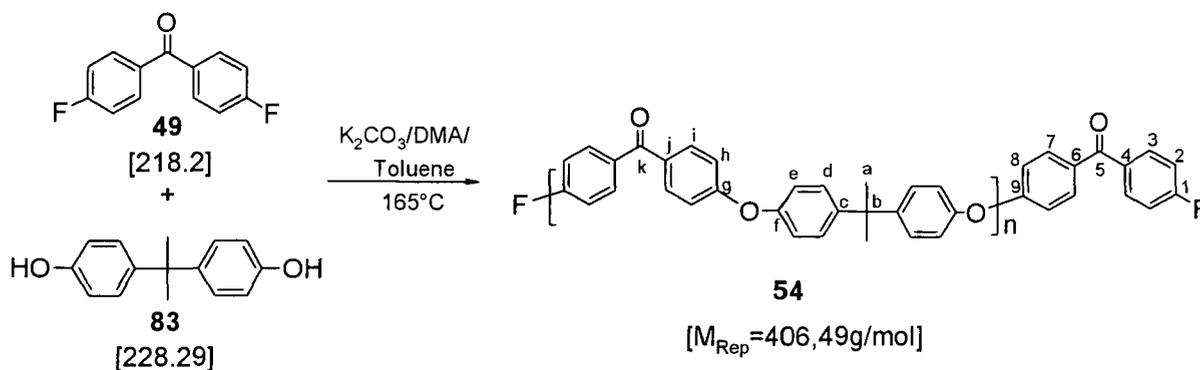
δ (ppm): 7.8 (m, 4H), 7.2-6.9 (m, 12H)

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃):

δ (ppm): 194 (C_a), 160.5 (C_e), 156.7 (C_f), 135 (C_j), 132.7(C_b), 132.3 (C_c), 130.8 (C_h), 125 (C_i), 120.8 (C_i), 117.7 (C_d), 117.1 (C_g), 116.2 (C_k).

2.2. Polymersynthese von telechelen PEK's

2.2.1. Synthese von fluortelechelen Polyetherketonen



Berechnung der Molverhältnisse über die Carothers's Gleichung

$$\bar{D}_p = \frac{M_{\text{Gewünscht}}}{M_{\text{Repetiereinheit}}} \Rightarrow X_n = 2 \times \bar{D}_p \quad (1) \quad \bar{D}_p \dots \text{Menge der Repetiereinheiten}$$

$$X_n \Rightarrow q = \frac{X_n - 1}{X_n + 1} \quad (2) \quad X_n \dots \text{Anzahl der Monomere}$$

$$q = \frac{n_{\text{Fluorbenzophenon}}}{n_{\text{Bisphenol-A}}} \quad (3) \quad q \dots \text{Molenverhältnis der Monomere}$$

n Molmenge der Monomere

Durch Einsetzen von (1) in (2) bekommt man q.

Ansatz und Charakterisierung der Polymere ausgehend von jeweils 3 g Difluorobenzophenon in 30 ml absolutem DMA, 50 ml Toluol und 5.7 g Kaliumcarbonat sind in Tabelle 19 aufgelistet.

Tabelle 19: Ansatz, Ausbeuten und Charakterisierung der fluor-telechelen PEK.

Polymer	Parameter			Ausbeute [%]	Charakterisierung	
	mmol [A ¹]	mmol [B ²]	$\frac{[A]}{[B]}$		Mn, GPC	Mw/Mn, GPC
54a	11.21	13.75	0.82	80	2820	1.9
54b	11.44	13.75	0.87	82	4810	1.8
54c	12.85	13.75	0.93	83	10500	1.7
54d	13.2	13.75	0.96	85	15700	1.6
55e	13.47	13.75	0.98	72	24300	1.7

¹Monomer A = Bisphenol-A (83), ²Monomer B = 4,4'-Difluorobenzophenon (49)

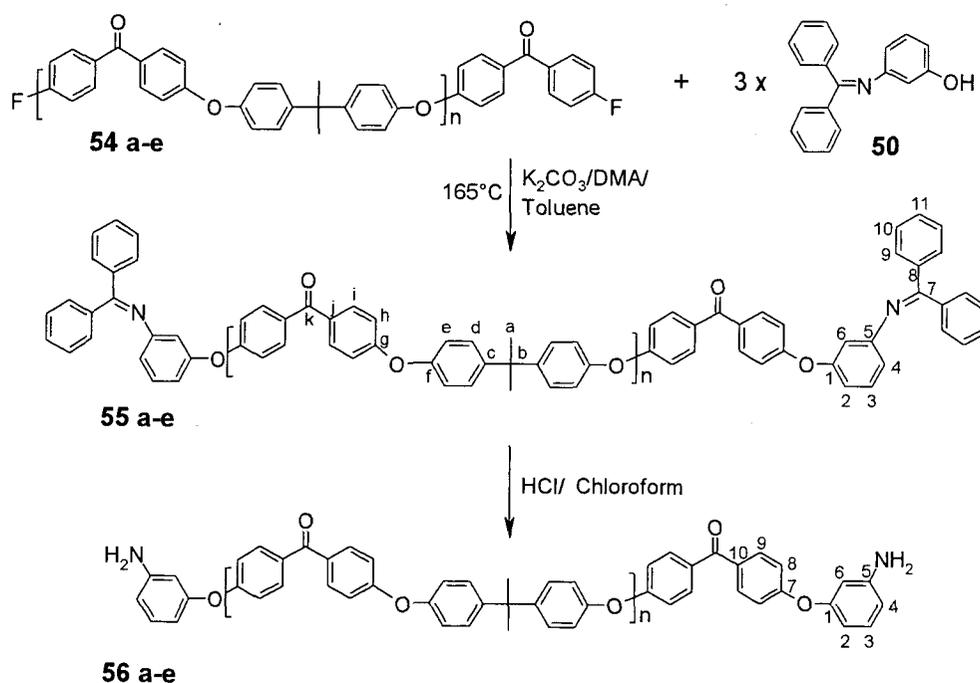
In einen Dreihalskolben mit Wasserabscheider, Kühler, Magnetprüher und Innenthermometer werden die Reagenzien genau eingewogen, die Lösungsmittel zugegeben, das System mit Stickstoff gespült und mit einem N₂-Ballon verschlossen.

Die Apparatur wird unter guter Rührung in ein 160°C heißes Ölbad gehängt, wobei auf gute Wärmeisolierung und gute Abdichtung der Schliffe mit Tefloneinsätzen zu achten ist. Unter diesen Bedingungen wird das System etwa 4 Stunden auf Rückfluss erhitzt (130°C), bis sich kein Wasser mehr im Wasserabscheider absetzt. Anschließend wird die Ölbadtemperatur auf 180°C gesteigert und das Toluol über den Wasserabscheider abdestilliert, wodurch die Temperatur der Reaktionsmischung auf 164°C ansteigt. Die Reaktionsmischung wird weitere 18 Stunden unter Rückfluss gekocht. Die Suspension wird auf 120°C abgekühlt, 0.3 g 4,4'-Difluorobenzophenon (**49**) zugegeben und weitere 3h unter Rückfluss gekocht, um sicher zu stellen, dass am Polymer nur F-Endgruppen entstehen. Das Reaktionsgemisch wird bis zur Raumtemperatur abgekühlt. Falls die Viskosität dabei zu stark ansteigt kann die Reaktionsmischung mit absolutem DMA verdünnt werden. Anschließend wird die braune Reaktionsmischung unter starkem Rühren in 500 ml Methanol gefällt und das erhaltene gelbliche Polymer abfiltriert. Das Polymer wird mit 300 ml kochendem Methanol, 200 ml 70°C warmen Wasser und 300 ml kaltem Methanol gewaschen und bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet.

¹³C-NMR (CDCl₃, 50MHz):

δ (ppm) 194.36 (C_k), 193.96 (C₅), 167.62 & 162.57 (C₁, ¹J_{CF}= 254Hz), 161.68 (C₉), 161.38 (C₉), 153.23 (C_f), 146.64 (C_c), 134.04 & 133.98 (C₄, ⁴J_{CF}= 3Hz), 133.42 (C₇), 132.23 (C_j), 132.17 (C_i), 132.10 & 131.94 (C₃, ³J_{CF}= 9Hz), 131.55 (C₆), 128.23 (C_d), 119.48 (C_e), 118.48 (C₈), 116.99 (C_h), 115.55 & 115.12 (C₂, ²J_{CF}= 22Hz), 42.23 (C_b), 30.90 (C_a).

2.2.2. Synthese von Amino-telechelem PEK (**56**)



Ansatz und Charakterisierung der Polymere **55a – e** sind in Tabelle 20 aufgelistet.

Tabelle 20: Ansatz der geschützten PEK-Polymere in 30 ml abs. DMA und 50 ml abs. Toluol

	55a	55b	55c	55d	55e
Fluorterminiertes PEK [mmol]	1.68	0.83	0.66	0.45	0.17
3-(Benzhydryliden-amino)-phenol [mmol]	5.03	2.48	1.99	1.36	0.5
K ₂ CO ₃	7.54	3.72	2.99	2.03	0.74
Ausbeute [%]	96	98	85	95	90

In einen Dreihalskolben werden Fluortelechele PEK (**54a-e**), 3-(Benzhydryliden-amino)-phenol (**50**) und K₂CO₃ eingewogen, die Lösungsmittel zugegeben, das System mit Stickstoff gespült und mit einem N₂-Ballon verschlossen. Die Apparatur wird unter guter Rührung in ein 160°C heißes Ölbad gehängt, wobei auf gute Wärmeisolierung und gute Abdichtung der Schliche zu achten ist. Unter diesen Bedingungen wird das System etwa 4 Stunden auf Rückfluss erhitzt (130°C), bis sich kein Wasser mehr im Wasserabscheider absetzt. Anschließend wird die Ölbadtemperatur auf 180°C gesteigert und das Toluol über den Wasserabscheider abdestilliert, wodurch die Temperatur der Reaktionsmischung auf 164°C ansteigt. Die Reaktionsmischung wird 19 weitere Stunden unter Rückfluss gekocht. Dabei verfärbt sich die Suspension braun. Zum Aufarbeiten wird die Suspension abgekühlt und unter starkem Rühren in ca 400 ml kaltes MeOH gefällt. Nachdem sich der Niederschlag abgesetzt hat, wird er über eine Glassinternutsche filtriert und zweimal mit 150 ml MeOH und einmal mit Wasser aufgekocht. Das Pulver wird am Hochvakuum bei 0.01 mbar über Nacht getrocknet.

¹³C-NMR (CDCl₃, 50MHz):

δ (ppm) 194.36 (C_k), 169.1 (C₇), 161.38 (C₉), 155.4 (C₁), 153.23 (C_f), 153.14 (C₅), 146.64 (C_o), 139.1 & 135.9 (C₈), 132.23 (C_j); 132.17 (C_i), 131 (C₃), 130 (C₁₁), 128.23 (C_d), 128 (C₁₀), 119.48 (C_e), 117.7 (C₄), 116.99 (C_h), 114.9 (C₂), 112.5 (C₆), 42.23 (C_b), 30.90 (C_a)

Entschützen des Polymers:

Das geschützte Polymer (**55a-e**) wird in Chloroform gelöst und pro g geschütztes Polymer 1 ml konzentrierte HCl zugegeben. Die Reaktionslösung wird bei Raumtemperatur 2 Stunden gerührt und anschließend am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel und HCl befreit. Das daraus resultierende Polymer wird mit 150 ml heißem Methanol gewaschen, erneut in Chloroform gelöst und mit gesättigter

Na₂CO₃-Lösung extrahiert. Die Lösung wird mit Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel anschließend evaporiert.

¹³C-NMR (CDCl₃, 50MHz):

δ (ppm): 161.2 (C₇), 156.7 (C₁), 147.4 (C₅), 130.6 (C₃), 130 (C₉,C₁₀), 114.8 (C₈), 111.4 (C₄), 110 (C₂), 106.7 (C₆)

2.2.3. Synthese von Isocyanat-telechelen PEK (57)

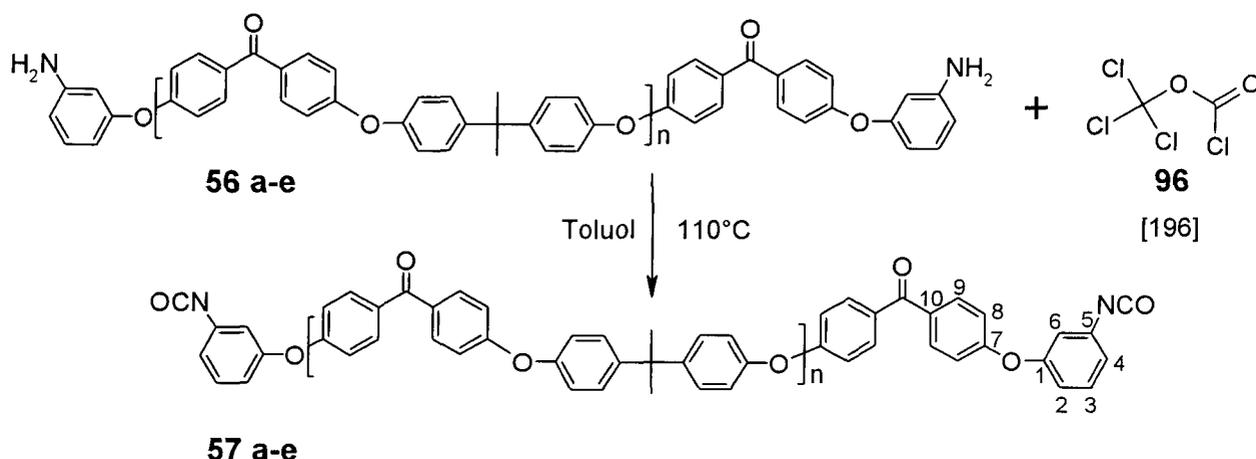


Tabelle 21: Ansatz und Ausbeuten der NCO-PEK-Polymere

	57a	57b	57c	57d	57e
Aminterminiertes PEK [mmol]	0.33	1.3	0.3	0.22	0.1
Diphosgen 1. Zugabe [mmol]	0.33	2.1	0.48	0.35	0.14
Diphosgen 2. Zugabe [mmol]	0.16	1	0.24	0.18	0.07
Toluol abs. [ml]	5	5	5	10	10
Ausbeute [%]	93	85	80	82	96

Aminterminiertes Polymer (**57a-e**) wird in einem ausgeheizten und Argon gespülten Kolben in absolutem Toluol gelöst und mit 10 – 20 mg Aktivkohle versetzt. Danach erfolgt die 1. Diphosgenzugabe (**96**) mit einer Spritze und die Reaktionsmischung wird auf 55°C erhitzt. Beim Erreichen der Temperatur wird weiteres Diphosgen (**96**) zugespritzt, auf 110°C erhitzt und weitere 3 Stunden gerührt. Um das überschüssige Phosgen gas zu entfernen wird durch die Reaktionslösung für 5 Minuten Stickstoff geleitet. Der N₂-Strom wird dabei aus der Lösung über eine Waschflasche mit NaOH in den Abzug ausgeblasen, damit das überschüssige Phosgen gas zerstört wird. Anschließend wird die Lösung filtriert und Toluol evaporiert.

¹³C-NMR (CDCl₃, 50MHz):

δ (ppm) 160.3 (C₈), 156.7 (C₁), 134.9 (C₅), 130.7 (C₃), 130 (C₁₀, C₁₁), 120.7 (C₄), 117.8 (C₉), 117 (C₂), 116.1 (C₆).

2.2.3.1. Titration von Isocyanaten

Das Isocyanat-telechele Polymer wird in Toluol gelöst und mit einer Dibutylamin-Maßlösung in Toluol versetzt. Nach 20 minütiger Reaktionszeit wird das Reaktionsgemisch mit gleichem Volumen an Methanol versetzt und ein Bromphenolblau-Indikator (0.04% ige Lösung in Methanol) zugegeben. Um das freie Dibutylamin zu bestimmen wird mit einer 0.001 N HCl-Lösung im Anschluss titriert.

$$\text{mol}\% \text{OCN-R-NCO} = \frac{(V_{\text{Bu}_2\text{NH}} \cdot c_{\text{Bu}_2\text{NH}}) - (V_{\text{HCl}} \cdot c_{\text{HCl}})}{m_{\text{Polymer}}} \cdot f_{\text{st}} \cdot M_{\text{OCN-R-NCO}} \cdot 100$$

$V_{\text{Bu}_2\text{NH}}$ Volume Bu₂NH – Lösung in Toluol (abs.) [ml]

V_{HCl} Volume HCl – Lösung in H₂O [ml]

$c_{\text{Bu}_2\text{NH}} = 0.0185 \text{ M}$ Konzentration der Bu₂NH – Lösung [mmol/ml]

$c_{\text{HCl}} = 0.001 \text{ N}$ Konzentration der HCl – Lösung [mmol/ml]

m_{Polymer} Masse des Polymers [mg]

$M_{\text{OCN-R-NCO}}$ Molekulargewicht des Polymers [mg/mmol]

$f_{\text{st}} = \frac{1}{2}$ Stöchiometrischer Faktor

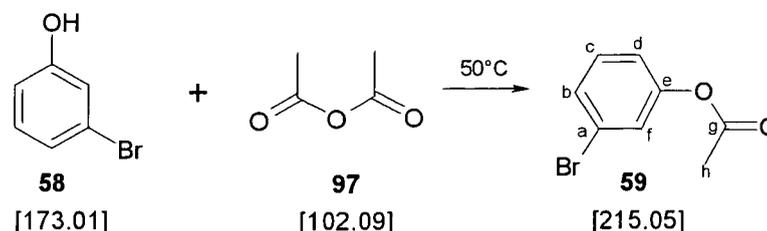
Tabelle 22: NCO-Gehalt durch Titration bestimmt

Polymer	m_{Probe} [mg]	$V_{\text{Bu}_2\text{NH}}$ [ml]	V_{HCl} [ml]	M_{polymer}	NCO-Gehalt [%]
57a	10	15	21.9	3420	101
	10.6	15	21.6		99
57b	24.2	15	19.8	4810	78.9
	24.2	15	19.8		79.1
57c	31.2	10	7.2	10500	190
	33.4	13	12		189
57d	47.3	10	6.1	15700	205
	50.8	10	5.3		204
57e	37	6	5.8	24300	173
	38.1	6	5.9		167

2.2.4. Synthese von Acetylen-telechelen PEK (62)

2.2.4.1. Synthese von 3-Ethynylphenol(61)⁹³

Synthese von 3-Bromphenylacetat (59)



Ansatz: 5 g (28.9 mmol) 3-Bromphenol (58)
 22 ml (234 mmol) Essigsäureanhydrid (97)

58 und 97 werden in einem 2-Halskolben mit Septum, Magnetrührer und Rückflußkühler auf 140°C erhitzt, für 4 Stunden gerührt und danach 97 unter verminderten Druck (20 mbar) bei 60°C abdestilliert. Das Produkt wird an der Hochvakuumpumpe bei 0.01 mbar einen Tag lang getrocknet.

Ausbeute: 5.99 (28 mmol) 96 % d. Th.

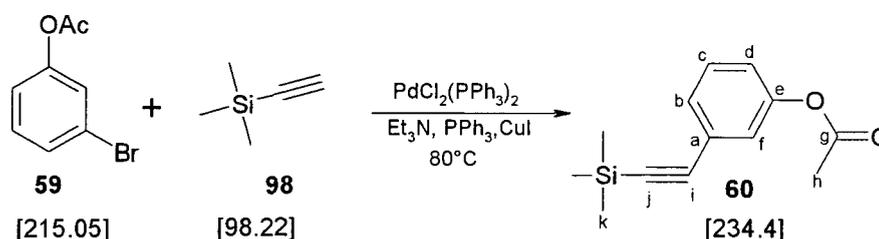
¹H NMR (200 MHz, CDCl₃):

δ (ppm) 7.33 (t, 1H, H an C_f), 7.28 (m, 2H, H an C_b und C_f), 7.08 (t, 1H, H an C_d), 2.3 (s, 3H, H an C_h)

¹³C-NMR (CDCl₃, 50MHz):

δ (ppm) 169.2 (C_g), 150.3 (C_e), 129.4 (C_c), 128.7 (C_b), 123.6 (C_a), 120.7 (C_d), 16.9 (C_h).

Synthese von 3-Ethynylphenylacetat (60)



Ansatz: 5.52 g (25.7 mmol) 3-Bromphenylacetat (59)
 2.55 g (26 mmol) Trimethylsilylacetylen (98)
 28 ml Triethylamin (Et₃N)
 48.7 mg (0.186 mmol) Triphenylphosphin (Ph₃P)
 24.4 mg (0.035 mmol) Pd[II]Cl₂(PPh₃)₂
 9.7 mg (0.051 mmol) Kupferjodid (CuI)

59, 98 und Triethylamin werden in einen ausgeheizten und mit Argon gespülten 3-Halskolben mit Rückflusskühler und Magnetrührer vorgelegt. Anschließend werden Triphenylphosphin, Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid und Kupferiodid zugefügt und auf 80°C erhitzt. Nach 7 Stunden Reaktionszeit (wobei nach einer halben Stunde ein weißer Niederschlag aus Triethylammoniumbromid Salz sichtbar wird) lässt man die Reaktionssuspension abkühlen, filtriert sie durch Hyflo und wäscht mit 50 ml Diethylether nach. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird die Lösung durch eine kurze Al₂O₃ Säule mit Laufmittel Diethylether filtriert. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abgezogen. Das Produkt wird in Hexan gelöst, mit Aktivkohle eine halbe Stunde gerührt und über MgSO₄ getrocknet. Nach Filtration durch Hyflo wird die Lösung aufkonzentriert und zum Auskristallisieren in den Kühlschrank gestellt.

Ausbeute: 2.22 g (9.5 mmol) 37 % d.Th.

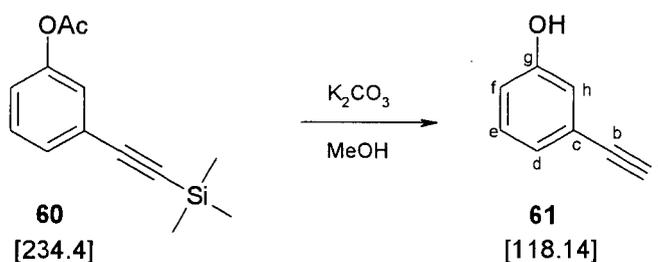
¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):

δ (ppm) 7.4 – 7.3 (m, 3H, H an C_f, C_b und C_e), 6.8 (d, 1H, H an C_d), 2.3 (s, 3H, H an C_h), 0.27 (s, 9H, H an C_k)

¹³C-NMR (CDCl₃, 50MHz):

δ (ppm) 169.2 (C_g), 150.3 (C_e), 129.4 (C_b), 129.2 (C_c), 125.1 (C_f), 124.4 (C_a), 121.9 (C_d), 103.8 (C_i), 95.2 (C_j), 21.1 (C_h), -0.1 (C_k).

Synthese von 3-Ethynylphenol (**61**)



Ansatz: 2.15 g (9.17 mmol) 3-Ethynylphenylacetat (**60**)
 2.57 g (18.6 mmol) Kaliumcarbonat
 10 ml Methanol

Das geschützte 3-Ethynylphenol (**60**) wird nach einer literaturbekannten Vorschrift⁹² synthetisiert. Dabei wird **60** in einem Kolben mit Rückflusskühler und Magnetrührer vorgelegt und in Methanol gelöst. Nach der Zugabe von Kaliumcarbonat wird die Reaktionsmischung auf 50°C erhitzt und 5 Stunden gerührt. Danach wird die Mischung in 25 ml Wasser gegossen und mit konzentrierter HCl bis pH-Wert 5

angesäuert. Diese Lösung wird 3 mal mit 20 ml Diethylether extrahiert. Nach Vereinigung der organischen Phasen wird die Lösung mit Aktivkohle eine halbe Stunde gerührt, mit MgSO_4 getrocknet und durch Hyflo filtriert. Das Produkt wird vom Lösungsmittel befreit und bei 0.01 mbar einen Tag lang getrocknet.

Ausbeute: 0.99 g (8.4 mmol) 92 % d.Th.

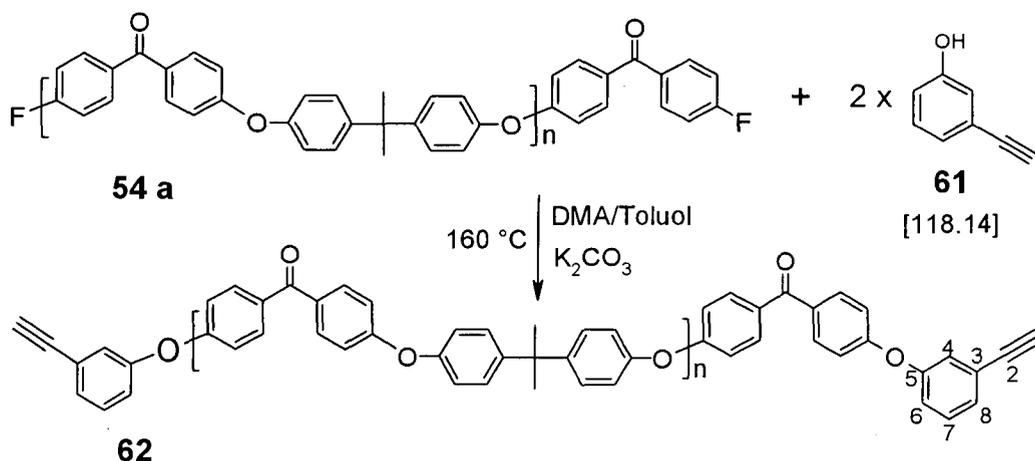
$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3):

δ (ppm) 7.2 -7.0 (m, 2H, H an C_d und C_e), 6.9 (s, 1H, H an C_h), 6.8 (t, 2H, H an C_f), 5.4 (s, 1H, OH), 3 (s, 1H, H an C_a)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 50MHz):

δ (ppm) 155.1 (C_g), 129.7 (C_e), 124.9 (C_f), 123.3 (C_o), 118.8 (C_h), 116.3 (C_d), 83.3 (C_b); 77.3 (C_a)

Synthese von Acetylen-telechelem PEK (62)



Ansatz: 900 mg (0.32 mmol) **54a** ($M_n=2820$)
 114 mg (0.97 mmol) 3-Ethynylphenol (**61**)
 200 mg (1.4 mmol) K_2CO_3

In einen Dreihalskolben mit Wasserabscheider, Kühler, Magnetrührer und Innenthermometer werden die Reagenzien genau eingewogen, die Lösungsmittel zugegeben, das System mit Stickstoff gespült und mit einem N_2 -Ballon verschlossen. Die Apparatur wird unter guter Rührung etwa 2 Stunden unter Rückfluss erhitzt (130°C). Anschließend wird die Ölbadtemperatur auf 170°C gesteigert und das Toluol über den Wasserabscheider abdestilliert, wobei die Temperatur der Reaktionsmischung 160°C nicht übersteigt. Die Reaktionsmischung wird 1.5 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkühlen der Suspension wird die braune Reaktionsmischung in 100 ml Methanol unter starkem Rühren gefällt und das

Polymer abfiltriert. Das Polymer wird weiters mit 80 ml Wasser auf 70°C erhitzt und 100 ml Methanol gewaschen und bei Raumtemperatur im Vakuum bei 0.01 mbar getrocknet.

Ausbeute: 790 mg (0.28 mmol) 87 % d.Th.

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 50MHz):

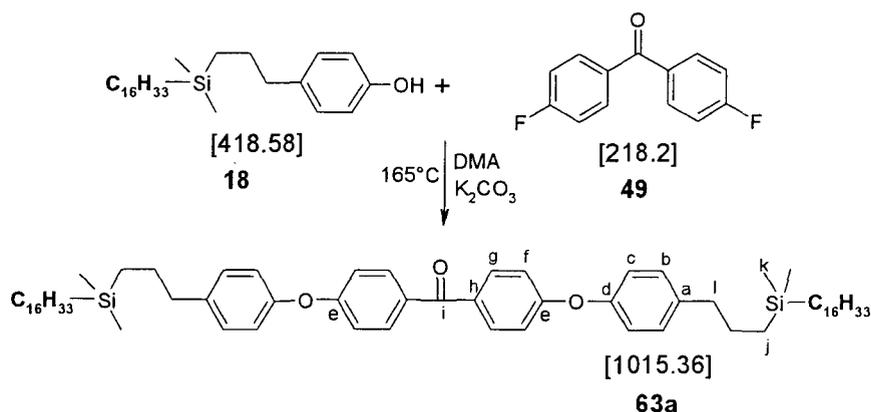
δ (ppm) 155.7 (C_5), 128.3 (C_7), 123.9 (C_3); 123.3 (C_8), 120.6 (C_4), 117.1 (C_6), 82.6 (C_2), 77.6 (C_1),

3. Synthese und Charakterisierung von PEK-PIB Blockpolymeren

3.1. Modelle zur Auffindung der optimalen Reaktionsbedingungen

3.1.1. Direkte nukleophile Substitution zwischen den Modellen

3.1.1.1. Direkte nukleophile Substitution zwischen 4,4'-Difluorbenzophenon (49) und 4-[3-(Hexadecyl-dimethyl-silanyl)-propyl]-phenol(18)



Ansatz: 251 mg (0.6 mmol) **18**
 65 mg (0.3 mmol) 4,4'-Difluorobenzophenon (**49**)
 124.2 mg (0.9 mmol) Kaliumcarbonat
 20 ml Toluol
 5 ml DMA

In einem Dreihalskolben mit Wasserabscheider, Kühler, Magnetrührer und Innenthermometer werden **18**, **49** und Kaliumcarbonat eingewogen, die

Lösungsmittel zugegeben, das System mit Stickstoff gespült und mit einem N₂-Ballon verschlossen. Die Reaktionsmischung wird unter guter Rührung zur Siedetemperatur von Toluol auf 110°C erhitzt, wobei auf gute Wärmeisolierung und gute Abdichtung der Schliffe zu achten ist. Unter diesen Bedingungen wird das System etwa 4 Stunden zyklisiert. Anschließend wird die Ölbadtemperatur auf 180°C gesteigert und das Toluol über den Wasserabscheider abdestilliert, wodurch die Temperatur der Reaktionsmischung auf 164°C ansteigt. Die Reaktionsmischung wird 15 Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach der Dünnschichtkontrolle, die noch Ausgangsmaterial detektiert wird weiter 21 Stunden refluxiert. Danach wird DMA abgezogen und anschließenden im Laufmittel Hexan-EtOAc (95:5) chromatographiert.

Ausbeute: 61 mg (0.06mol) 10% d.Th.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):

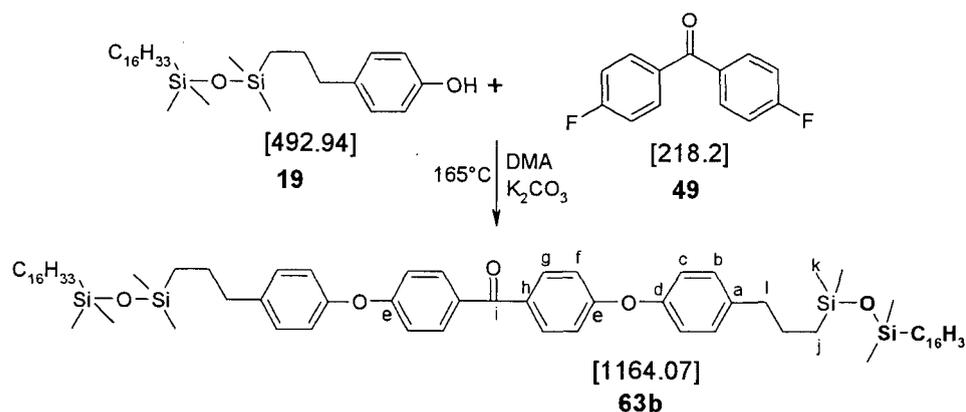
δ(ppm) 8.0 – 7.0 (m, 16H), 2.6 (t, 2 H, H an C_i), 1.29 (m, 28 H), 0.9 ppm (s, CH₃), 0.5-0.6 (m, 4H, H an C_j), 0.01 ppm (s, 12 H, H an C_k)

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃):

δ(ppm) 194 (C_i) 161 (C_e), 153 (C_d), 139 (C_h), 132 (C_f), 131 (C_a), 130 (C_c), 120 (C_g), 117 (C_b).

R_f (Hexan:Ethylacetat=95:5): 0.5

3.1.1.2. Direkte nukleophile Substitution zwischen 4,4'-Difluorbenzophenon (49) und 4-[3-(3-Hexadecyl-1,1,3,3,-tetramethyl-disiloxanyl)-propyl]-phenol (19)



Ansatz: 297 mg (0.6 mmol) **19**

65 mg (0.3 mmol) 4,4-Difluorobenzophenon (**49**)

124.2 mg (0.9 mmol) Kaliumcarbonat

20 ml Toluol

5 ml DMA

In einen Dreihalskolben mit Wasserabscheider, Kühler, Magnetrührer und Innenthermometer werden **19**, **49** und Kaliumcarbonat eingewogen, die Lösungsmittel zugegeben, das System mit Stickstoff gespült und mit einem N₂-Ballon verschlossen. Die Reaktionsmischung wird unter guter Rührung auf 130°C erhitzt, wobei auf gute Wärmeisolierung und gute Abdichtung der Schliffe zu achten ist. Unter diesen Bedingungen wird das System etwa 4 Stunden zyklisiert. Anschließend wird die Ölbadtemperatur auf 180°C gesteigert und das Toluol über den Wasserabscheider abdestilliert, wodurch die Temperatur der Reaktionsmischung auf 164°C ansteigt. Die Reaktionsmischung wird 15 Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach der Dünnschichtkontrolle, die noch Ausgangsmaterial detektiert wird die Reaktion weitere 21 Stunden fortgeführt. Danach wird DMA abgezogen und anschließenden im Laufmittel Hexan-EtOAc (95:5) chromatographiert.

Ausbeute: 81 mg (0.07mol) 12% d.Th.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):

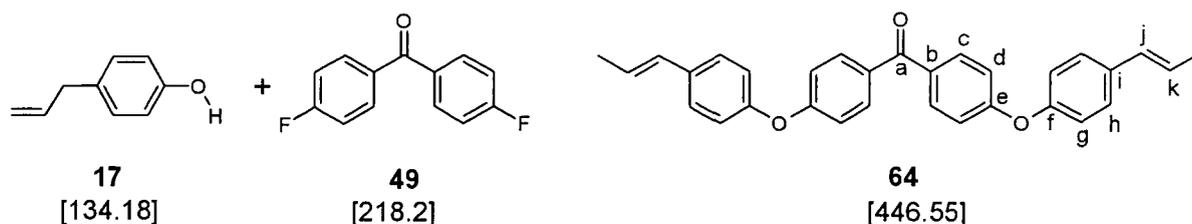
δ(ppm) 8.0 – 7.0 (m, 16H), 2.6 (t, 2 H, H an C₁), 1.29 (m, 28 H), 0.9 ppm (s, CH₃), 0.5-0.6 (m, 4H, H an C₂), 0.01 ppm (s, 12 H, H an C₃)

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃):

δ(ppm) 194 (C₁), 161 (C₂), 153 (C₃), 139 (C₄), 132 (C₅), 131 (C₆), 130 (C₇), 120 (C₈).

R_f (Hexan:Ethylacetat=95:5): 0.45

Synthese von Bis-[4-(4-propenyl-phenoxy)-phenyl]-methanon



Ansatz: 827.4 mg (3.8 mmol) 4,4-Difluorobenzophenon (**49**)

1.23 g (9 mmol) 4-Allylphenol (**17**)

1.06 g (7.7 mmol) K₂CO₃

30 ml Toluol

20 ml DMA

In einen Dreihalskolben mit Wasserabscheider, Kühler, Magnetrührer und Innenthermometer werden **17**, **49** und Kaliumcarbonat eingewogen, die Lösungsmittel zugegeben, das System mit Stickstoff gespült und mit einem N₂-Ballon

verschlossen. Die Reaktionsmischung wird unter guter Rührung in ein 160°C heißes Ölbad gehängt, wobei auf gute Wärmeisolierung und gute Abdichtung der Schliffe zu achten ist. Unter diesen Bedingungen wird das System etwa 3 Stunden zyklisiert. Anschließend wird die Ölbadtemperatur auf 180°C gesteigert und das Toluol über den Wasserabscheider abdestilliert, wodurch die Temperatur der Reaktionsmischung auf 164°C ansteigt. Die Reaktionsmischung wird 24 Stunden unter Rückfluss gekocht bevor das Reaktionsgemisch wieder auf Raumtemperatur abgekühlt wird und das Lösungsmittel DMA am Rotationsverdampfer abgezogen wird.

Ausbeute: 515 mg (1.15 mmol) 31 % d.Th.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):

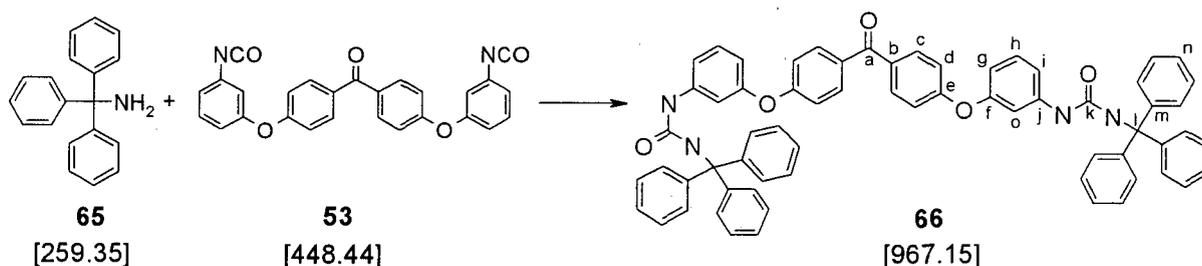
δ(ppm) 7.8 (d, 4H, H an C_e), 7.4 (d, 4H, H an C_h), 7.0 (d, 8H, H an C_g und C_d), 6.5 (d, 2H, H an C_i) 6.3 (m, 2H, H an C_k) 1.9 (d, 6H, H an C_l)

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃):

δ(ppm) 194.7 (C_a), 161.9 (C_e), 154.7 (C_f), 134.9 (C_b), 132.6 (C_c), 130.4 (C_i), 127.7 (C_j), 126 (C_h), 125.6 (C_k), 120.6 (C_g), 117.4 (C_d), 18.5 (C_l)

3.1.2. Verknüpfung zwischen PEK-NCO-Modell (53) und primären Aminen (4, 45, 48 und 65)

3.1.2.1. Kopplung zwischen der Modellsubstanz Triphenylmethylamin (65) und dem PEK-NCO-Modell (53)



Ansatz: 231 mg (0.98 mmol) Triphenylmethylamin
200 mg (0.45 mmol) Isocyanatmodell
20 ml Toluol

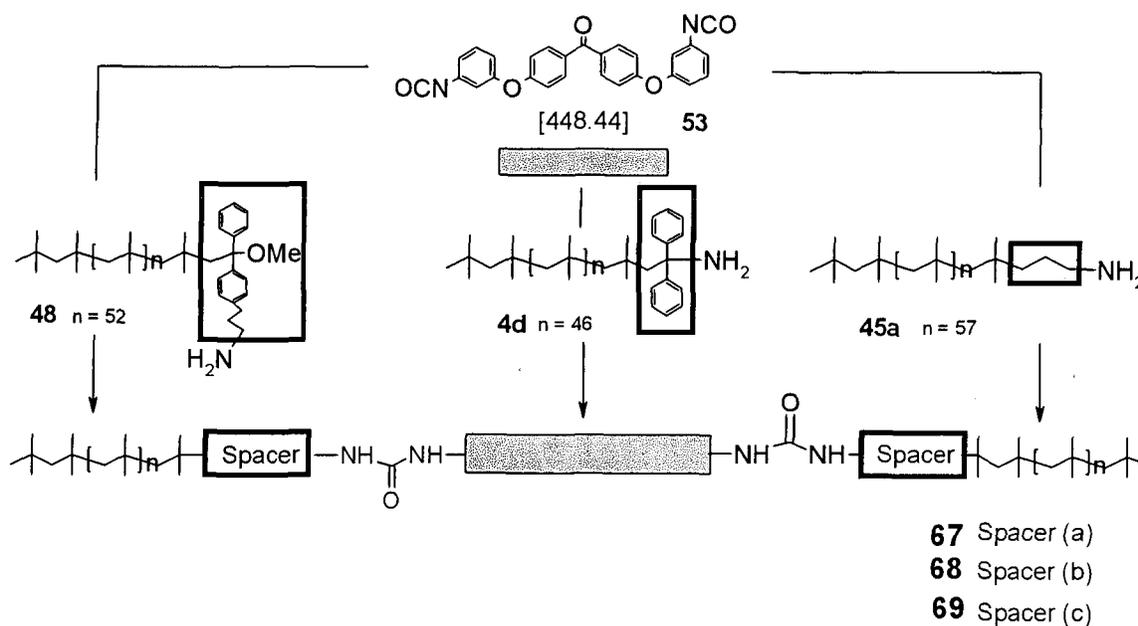
Amin und Isocyanat werden in einen ausgeheizten mit Argon gespülten Kolben in Toluol gelöst und zum Sieden erhitzt. Die Lösung wird 1 Stunde bei 110°C gerührt, danach abfiltriert und vom Lösungsmittel befreit. Das Produkt wird in 5 ml DMSO gelöst und in 50 ml heißem Methanol gefällt.

Ausbeute: 320 mg (0.33 mmol) 73 % d.Th.

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 50MHz):

δ (ppm) 193.5 (C_a), 161.2 (C_b), 155.7 (C_f), 154.1 (C_k), 145.1 (C_m), 142.5 (C_j), 132 (C_c), 131.1 (C_h), 129.9 (C_b), 128-126 (C_n), 116.5 (C_d), 112.9 (C_i), 112 (C_g), 108 (C_o), 69.1 (C_l)

3.1.2.2. Kopplungsreaktionen zwischen verschiedenen telechelen PIB-Aminen (4d, 48 und 45a) und dem PEK-NCO-Modell (53)



Ansatz für **67**: 130.3 mg (0.026 mmol) **48** ($M_{n, GPC}=5010$)
 6 mg (0.0134 mmol) **53**
 2 ml Toluol

Das amino-telechele Polymer (**48**) wird in einem ausgeheizten, mit Argon gespülten Penicillinfläschchen vorgelegt und in Toluol gelöst. Danach wird die stöchiometrische Menge des PEK-Modells in Toluol gelöst zugegeben. Das Reaktionsgemisch reagiert bei 70°C für eine Stunde.

Ansatz für **68**: 202 mg (0.057 mmol) **4d** ($M_{n, GPC}=3550$)
 12.8 mg (0.028 mmol) **53**
 4 ml Toluol

Das amintelechele Polymer (**4d**) wird in einem ausgeheizten, mit Argon gespülten Penicillinfläschchen vorgelegt und in Toluol gelöst. Danach wird die stöchiometrische Menge des PEK-Modelles in Toluol gelöst zugespritzt. Das Reaktionsgemisch reagiert bei 30°C, 50°C und 70°C. Bei der Reaktionslösung von 70°C wird eine GPC-

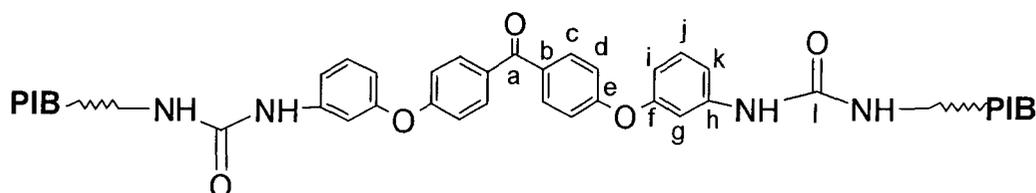
Probe bei 30, 45, 60 und 240 Minuten gezogen. Die erhaltenen Werte sind in der nachfolgenden Tabelle 23 aufgelistet.

Ansatz für **69** 122 mg (0.037 mmol) **45a** ($M_{n, GPC}=3310$)
 8.2 mg (0.018 mmol) **53**
 2 ml Toluol

Das aminterminierte Polymer (**45a**) wird in einem ausgeheizten, mit Argon gespülten Penicillinfläschchen vorgelegt und in Toluol gelöst. Danach wird die stöchiometrische Menge des PEK-Modelles in Toluol gelöst zugegeben. Das Reaktionsgemisch reagiert bei 70°C für eine Stunde

Tabelle 23: GPC-Auswertungen der gekoppelten Polymere

Polymer	Ausgangs-Polymer	Temperatur [C°]	Ausgangspolymer		gekoppeltes Polymer	
			$M_n(GPC)$	M_w/M_n	M_n	M_w/M_n
67	48	70	3300	1.2	1.5	7090
68	4d	30	3550	1.3	1.6	4038
		50			1.6	5010
		70			1.6	5230
69	45a	70	3430	1.4	1.4	7120



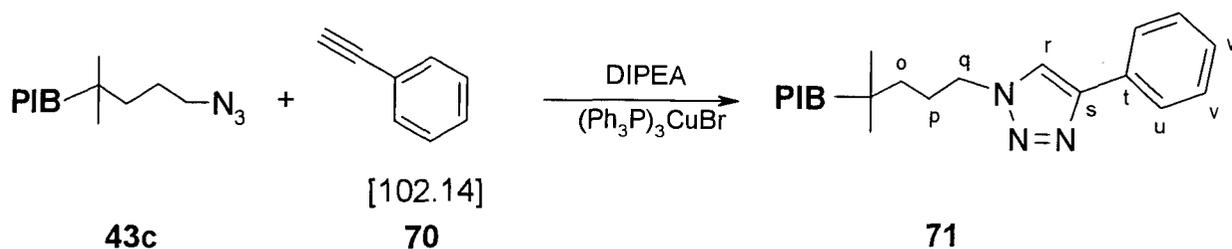
1H NMR (200 MHz, $CDCl_3$):

δ (ppm) 7.7 - 6.6 (arom, m, 16H), 3.2 (t, 4H, $-CH_2-NH-$), 1.7 (s, 4H, $-CH_2-CH_2-NH-$); 1.4 - 1.0 (PIB-Protonen, n*8H); 0.9 (s, 18H, PIB-Startersignal)

^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 50MHz):

δ (ppm) 187 (C_a), 161 (C_e), 158 (C_i), 157 (C_f), 141 (C_h), 132 (C_b & C_c), 130 (C_j), 121 (C_k), 117 (C_d & C_l), 114 (C_g); PIB-Hauptserie: 59.5, 38.2, 31.2; Startersignale PIB: 32.4 und 32.5;

3.1.3. Verknüpfung von PEK und PIB-Telechelen über „Click-Chemistry“



Ansatz: 116 mg (0.029 mmol) **43c** ($M_{n,GPC}=3980$)
 14.8 mg (0.145 mmol) Phenylacetylen (**70**)
 56 mg (0.435 mmol) Diisopropylethylamin (DIPEA)
 2.8 mg (0.003 mmol) Bromotriphenylphosphinkupfer (I)

Das Polymer (**43c**) wird in 5 ml Toluol gelöst und zusammen mit Katalysator, Base und Phenylacetylen für 15 Stunden bei 115 °C gerührt. Danach wird das Polymer vom Laufmittel befreit, in Hexan gelöst und über Hyflo filtriert. Anschließend wird die Polymerlösung aufkonzentriert und in 50 ml Aceton gefällt.

Ausbeute: 80 mg (0.02) 69% d. Th.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃):

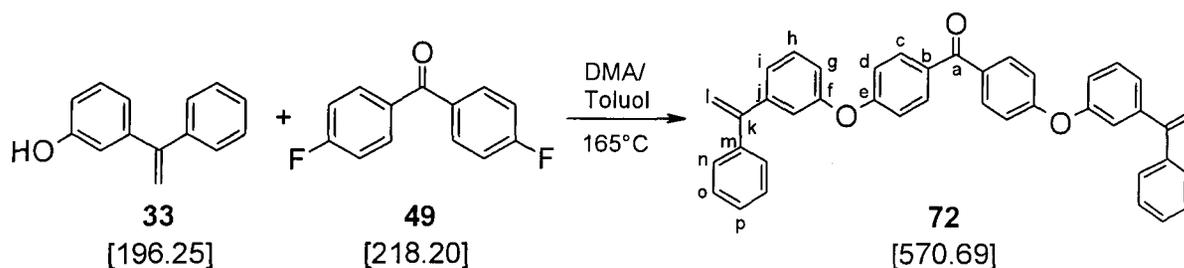
δ(ppm): 7.9 (d, 2H, H an C_u), 7.8 (s, 1H, H an C_r), 7.4 (m, 3H, H an C_w & C_v), 4.3 (t, 2H, H an C_q), 1.72 (m, 2H, H an C_p)

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃):

δ(ppm): 130.7 (C_i), 128.8 (C_v), 128.1 (C_r), 126 (C_u), 119 (C_s), 51.2 (C_q), 42.3 (C_i), 25.6 (C_p)

3.1.4. Kopplung zwischen lebenden PIB und PEK-DPE-Modell (**72**)

3.1.4.1. Synthese von Bis-{4-[3-(1-phenyl-vinyl)-phenoxy]-phenyl}methanon (**72**)



Ansatz: 700 mg (3.6 mmol) **33**
 392 mg (1.8 mmol) 4,4'-Difluorbenzophenon (**49**)
 756 mg (5.4 mmol) Kaliumcarbonat
 7 ml DMA, 30 ml Toluol

In einen Dreihalskolben mit Wasserabscheider, Kühler, Magnetrührer und Innenthermometer werden **33**, **49** und Kaliumcarbonat eingewogen, mit DMA und Toluol versetzt, das System mit Stickstoff gespült und mit einem N₂-Ballon verschlossen. Die Reaktionsmischung wird unter guter Rührung in ein 160°C heißes Ölbad gehängt, wobei auf gute Wärmeisolierung und gute Abdichtung der Schliffe zu

achten ist. Unter diesen Bedingungen wird das System etwa 3 Stunden zyklisiert. Anschließend wird die Ölbadtemperatur auf 180°C gesteigert und das Toluol über den Wasserabscheider abdestilliert, wodurch die Temperatur der Reaktionsmischung auf 164°C ansteigt. Die Reaktionsmischung wird 15 Stunden unter Rückfluss gekocht wobei sich die Lösung von gelb auf dunkelbraun verfärbt. Danach wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und das Lösungsmittel DMA am Rotationsverdampfer abgezogen. Das Produkt wird getrocknet und mittels Säulenchromatographie gereinigt. Dabei wird die Säule in EtOAc-Hexan (1:50) konditioniert und als Laufmittelgemisch EtOAc-Hexan (1:40) verwendet.

Ausbeute: 800 mg (1.4 mmol) 78 % d.Th.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ(ppm): 7.4-7 ppm (m, 18H), 5.5 ppm (s, 2H, H an C_i),

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃):

δ(ppm): 194 (C_a), 161.3 (C_e), 155.3 (C_f), 149 (C_k), 143 (C_m), 140 (C_j), 132.2 (C_h), 132 (C_o), 129.7 (C_b), 128 (C_n&C_o), 124.5 (C_p), 119.9 (C_i), 119.3 (C_g), 117 (C_d), 115 (C_l)

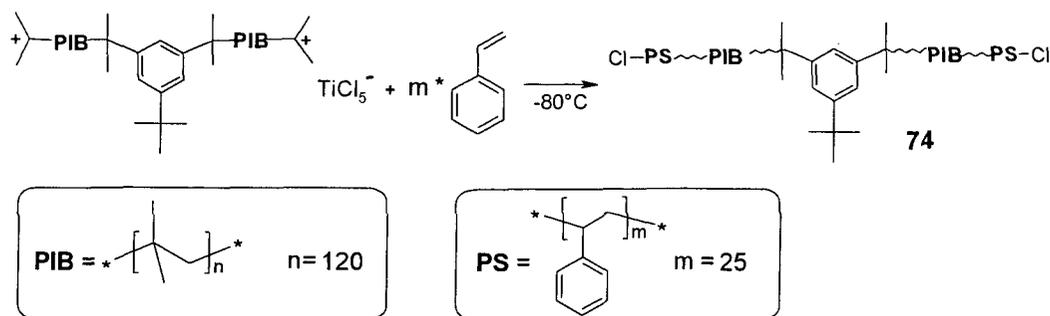
R_f (Hexan:Ethylacetat=40:1): 0.21

3.1.4.2. Synthese des dublizierten Polymers (73)

Ansatz: 56 mg (0.38 mmol) 2-Chlor-2,2,4-trimethyl-pentan **25**
2.2 g (40 mmol) Isobutengas
26 mg (=28 µl) (0.3 mmol) DMA
8 mg (=9 µl) (0.04 mmol) DtBP
0.66 ml (6 mmol) TiCl₄

Die Polymerisation des Isobutylens wird analog zum Kapitel 1.3. durchgeführt. Nach der zweiten Isobutenzugabe wird weitere 10 Minuten bei -80°C polymerisiert und anschließend 10 ml DPE-Derivat-Lösung (**72**) in Hexan-Methylenchlorid (5:2) zugespritzt. Diese reagiert für 40 Minuten mit den lebenden Ketten bis die Polymerisation durch einspritzen von Methanol endgequencht wird. 2 Minuten später wird diese Reaktionsmischung unter heftigem Rühren in einer Lösung aus Methanol-Ammoniak (4:1) geleert und über Nacht gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt analog zur allgemeinen Vorschrift. Dabei wurde das Polymer in Ausbeuten von 46% erhalten. Die GPC-Auswertungen zeigten ein Polymer mit M_n = 10100 g/mol und breiter Verteilung von P_d=1.7.

3.1.5. Synthese von PS-PIB-PS Blockcopolymer (74)



Ansatz: 40 ml Hexan, 40 ml CH₂Cl₂
 46 mg (0.16 mmol) **29** in 4 ml Lösungsmittel Hexan:CH₂Cl₂ / 1:1
 2.2 g (39 mmol) Isobuten
 30 µl DMA (0.32mmol)
 20 µl (0.09 mmol) DtBP
 0.35 ml (3.2 mmol) TiCl₄
 2.4 g (16 mmol) Styrol

Polyisobutylen wird wie in Kapitel 1.2. beschrieben ist polymerisiert. Nach zwei Stunden wird Styrol in Hexan-CH₂Cl₂ (5:2) gelöst zugespritzt. (Das Styrol wird vor der Synthese gereinigt und getrocknet.). Dabei verfärbt sich die Reaktionsmischung von gelb/orange auf durchsichtig. Nach weiteren 20 Minuten wird zuvor gekühltes Methanol (6 ml) zugespritzt, wobei eine Weißfärbung der Reaktionslösung auftritt. Danach fällt man das Polymer in 400 ml Methanol. Der Niederschlag wird in Toluol gelöst und mit 10%iger NaOH und dest. Wasser gewaschen. Danach wird das Produkt in Methanol tropfenweise gefällt und bei 60°C getrocknet. Die GPC-Auswertung ergibt ein Molekulargewicht von 18.400 mit Mw/Mn = 1.2

Ausbeute: 3.7 g 81 % d. Th.

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃):

δ (ppm) 7.2 -6.8 (arom. PS-Signale), 1.4 - 1.0 (PIB-Kette)

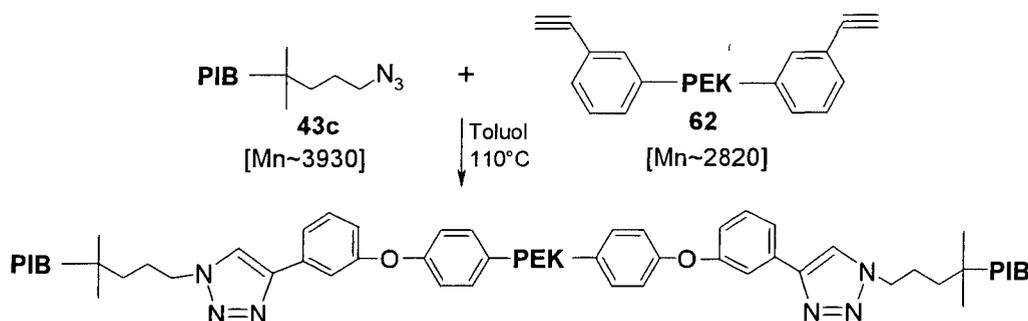
¹H NMR (200 MHz, CDCl₃):

δ (ppm): 7.8 – 6.9 (arom PEK-Protonen, m, n*16 H), 3.2 (t, 4H, -CH₂-NH-C=O), 1.7 (s, 6H, CH₃ von PEK), 1.4 – 1.0 (PIB-Protonen, m, n*8H), 0.9 (s, 18H, PIB-Startersignal)

¹³C-NMR (CDCl₃, 50MHz):

δ (ppm): Hauptsignale von PEK: 194, 161, 153, 147, 132, 128, 119, 117, 42, 31; Hauptsignale von PIB: 59, 38, 31.

3.2.2. Synthese der Blockcopolymeren durch die Verknüpfung über die 1,2,3-Triazolbindung



Ansatz: 154 mg (0.04 mmol) azido-telecheles PIB **43c**
 50 mg (0.02 mmol) PEK-acetylen **62**
 8 mg (0.06 mmol) Diisopropylethylamin (DIPEA)
 2.7 mg (0.004 mmol) Tris(triphenylphosphin)kupfer(I)bromid

Die beiden Polymere werden in 5 ml Toluol gelöst und mit der Base DIPEA und Katalysator (Tris(triphenylphosphin)kupfer(I)bromid) versetzt. Nach 72 Stunden Reaktionszeit bei 110°C wird die erste Probe gezogen. Durch NMR-Untersuchungen, die noch unumgesetztes PIB-Ausgangsmaterial bestätigen, wird der Umsatz durch Integration der Endgruppensignale bestimmt und erneut 20 mg (0.01 mmol) Azetylentelecheles PEK (**62**) zugegeben. Nach 24 Stunden Reaktionszeit wird noch immer Ausgangsmaterial beobachtet, dass in weitere Folge zur Überprüfung der Reaktivität des Azidtelechelen PIB (**62**) mit Phenylacetylen (**70**) abreagiert.

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃):

δ (ppm): 7.8 – 6.9 (arom PEK-Protonen, m, n*16 H), 4.4 (t, 4H, -CH₂-Triazol-Ph-), 1.7 (s, 6H, CH₃ von PEK), 1.4 – 1.0 (PIB-Protonen, m, n*8H)

¹³C-NMR (CDCl₃, 50MHz):

δ (ppm): Hauptsignale von PEK: 194, 161, 153, 147, 132, 128, 119, 117, 42, 31; Hauptsignale von PIB: 59, 38, 31.

3.3. Charakterisierung der Blockcopolymeren durch SAXS

3.3.1. SAXS-Messungen von Blockcopolymeren

Auswertung von SAXS-Messdaten:

Der verwendete Detektor ist 150 mm groß und enthält 1024 Kanäle (Photonenzähler), wodurch pro Messung ein Datensatz von 1024 Meßpunkten (Intensitäten) in Form eines ASCII-Files generiert wird. Diese werden in eine Spalte eines Sigma-Plot[®]-Arbeitsblattes kopiert.

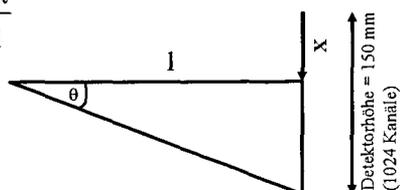
Eichung der Messungen:

In dieser Arbeit dient das Kollagen der Sehne eines Rattenschwanzes zur Eichung der Streukurven. Dieses besitzt eine sehr hohe Nahordnung, durch welche in der erhaltenen Streukurve Beugungsmuster bis zur 14. Ordnung sichtbar sind. Der Gitternetzebenenabstand (d) eines solchen Kollagens beträgt 650Å.

Zur Eichung, welcher Detektorkanal welchem q -Wert entspricht, trägt man die Streuintensitäten des Kollagens des Rattenschwanzes gegen die Meßkanäle auf und notiert jene Detektor-Kanäle, bei welchen die Maxima der Streukurve erscheinen. Anschließend fittet man in folgender Formel die Kameralänge (l) und den Kameramittelpunkt (x) solange, bis alle Maxima auf einer entsprechenden q -Achse einem Gitternetzebenenabstand (d) von 650Å entsprechen. Eine Änderung der Kameralänge führt dabei zu einer Stauchung bzw. Verbreiterung der Streukurve. Eine Änderung des Kameramittelpunktes führt zu einer Verschiebung der gesamten Streukurve auf der q -Achse.

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \cdot \sin \frac{\theta}{2} = \frac{4\pi}{\lambda} \cdot \sin \frac{1}{2} \cdot \left(\arcsin \frac{150 - x}{1024} \right)$$

$$d = \frac{2\pi}{q}$$



q Streuvektor [nm^{-1}]

d Gitterabstand [nm]

λ Wellenlänge [nm]

x Kanal des Kameramittelpunktes

l Kameralänge [mm]

θ Streuwinkel

Durch Auftragen der Streuintensitäten des Kollagens des Rattenschwanzes gegen die Meßkanäle wird optisch festgelegt, welcher Bereich des Messkanales verwertbare Daten enthält (z.B. Kanäle 143-897). Alle anderen Kanäle müssen vor

der Auswertung aus den Rohdaten herausgeschnitten werden. Eine in dieser Art geeichte Streukurve ist in Abbildung dargestellt.

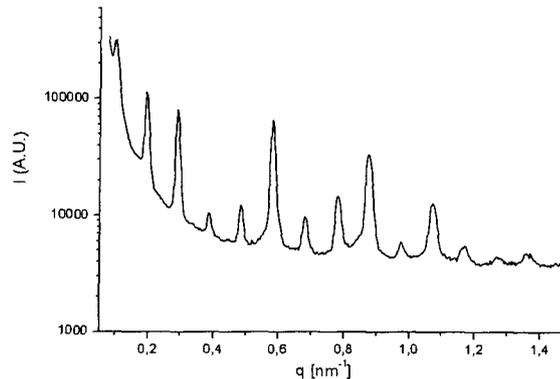


Abbildung x: SAXS-Streukurve des Kollagens einer Rattenschwanzsehne

Eichung der Messungen:

Die ASCII-Daten werden in eine Spalte eines Sigma-Plot[®]-Arbeitsblattes kopiert. Handelt es sich um temperaturabhängige Messungen bei verschiedenen Temperaturen zu je 1024 Messwerten, so muss jede Messung in eine eigene Spalte kopiert werden.

Anschließend wird von jeder Messerie (I_{Mess}) der Background (I_{Back}) mit Hilfe folgender Formel abgezogen.

$$I = I_{\text{Mess}} - I_{\text{Back}} \cdot \frac{t_{\text{Mess}}}{t_{\text{Back}} \cdot F}$$

I	um Background bereinigte Streuintensität
I_{Mess}	Streuintensität der Messung
I_{Back}	Streuintensität des Backgrounds
t_{Mess}	Messzeit der Messung
t_{Back}	Messzeit des Backgrounds
F	Faktor für eingesetzten Filter

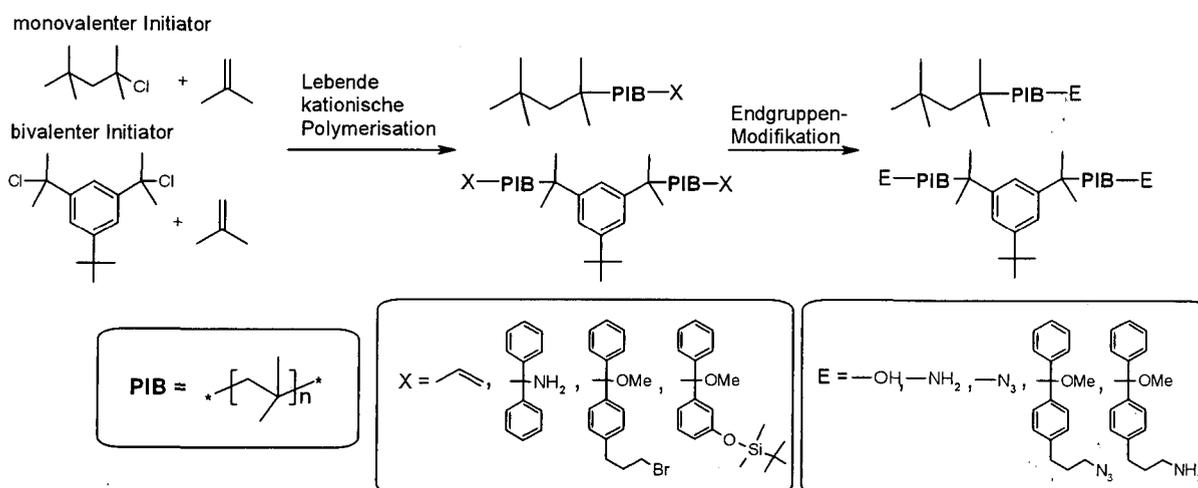
Aus den so erhaltenen Meßdaten werden alle Kanäle herausgeschnitten, welche keine verwertbaren Daten enthalten.

Zur Auswertung wird der so erhaltene Datensatz gegen die q-Achse, welche man mit Hilfe der Streukurve des Kollagens des Rattenschwanzes erhalten hat, aufgetragen.

Zusammenfassung

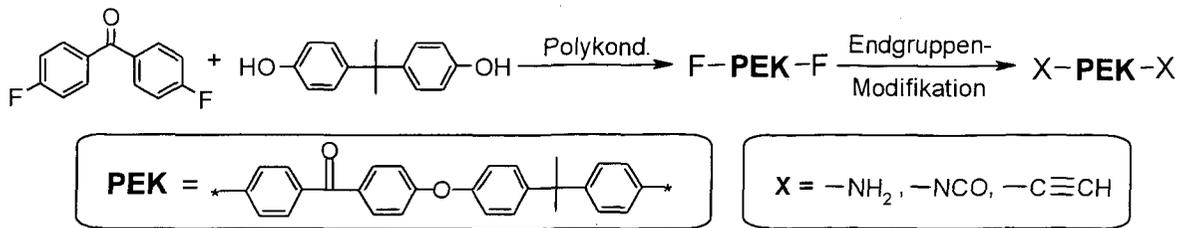
Die vorliegende Arbeit befasste sich mit der Herstellung von Tri- und Multiblockcopolymeren basierend auf Polyisobutylen (PIB) und Polyetherketon (PEK) Einheiten. Ziel dieser Arbeit war das Auffinden von geeigneten Synthesestrategien zur effizienten Kopplung dieser beiden Polymerbausteine. Dabei wurde eine effiziente Verknüpfung durch reaktive Endgruppen mit einer thermostabilen Bindung zwischen den Blöcken gefordert.

In einem ersten Schritt wurden telechele Polymere synthetisiert und gezielt endfunktionalisiert. Als Polymerisationsmechanismus für PIB diente dabei die lebende kationische Polymerisation. Durch die Wahl eines mono- bzw. bivalenten Initiators entstanden mono- bzw. difunktionelle PIB-Blöcke.

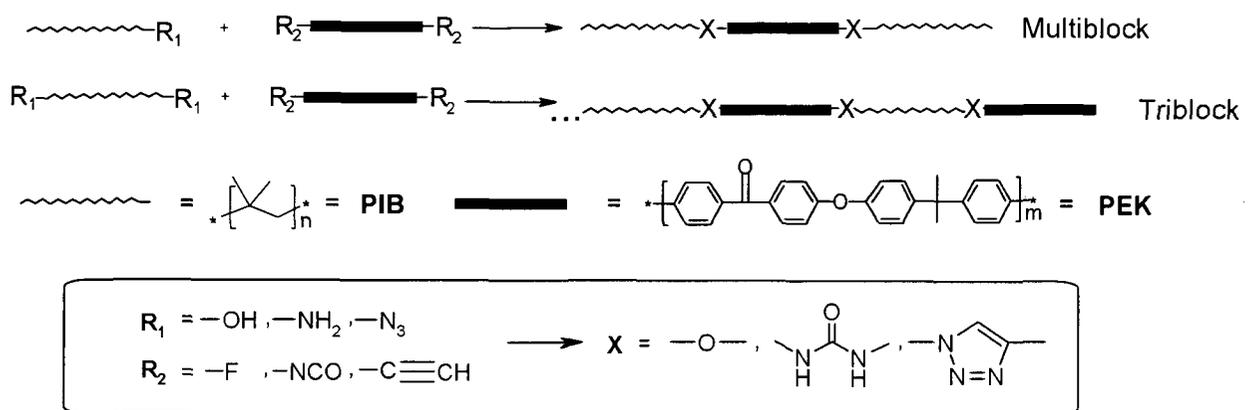


Die monovalenten Polymere wurden in weiterer Folge zur Synthese von ABA-Triblockpolymeren und die bivalenten für die Herstellung von Multiblockpolymeren eingesetzt. Die gewünschten Endgruppen konnten dabei direkt am Polymer aufgebracht werden (Gruppe X) oder durch geeignete Modifikationen in die gewünschten Endgruppen umgewandelt werden (Gruppe E).

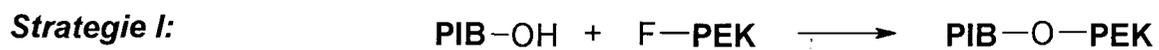
Die PEK-Blöcke wurden hingegen nach einem Polykondensationsmechanismus von 4,4-Difluorbenzophenon und Bisphenol-A hergestellt. Es entstanden difunktionelle Polymere deren reaktive Kettenenden durch weitere synthetische Modifikation in die gewünschte Endgruppe umgewandelt wurden. Polyetherketone dienten bei der Darstellung von Triblockcopolymeren als Mittelblöcke.



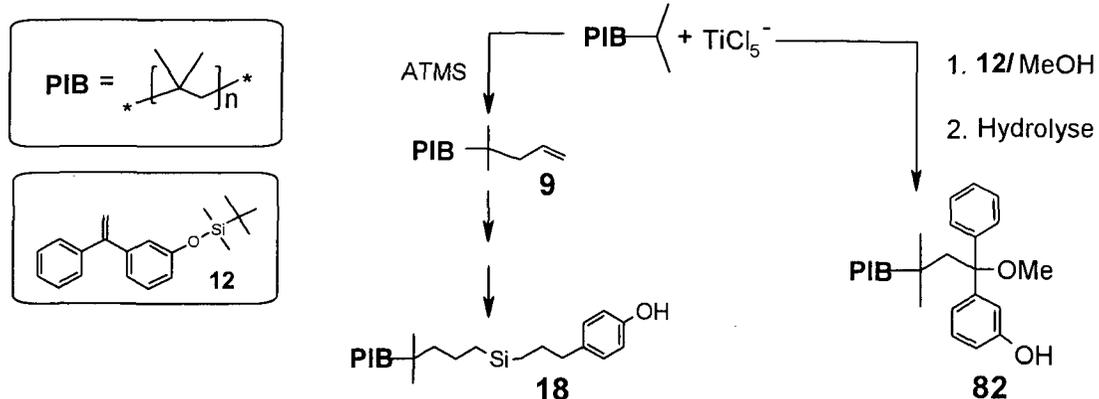
Die Darstellung der Blockcopolymere erfolgte durch Kopplung der reaktiven Endgruppen der jeweiligen Polymere. Da sowohl die Thermostabilität der Verknüpfung als auch eine effiziente Reaktion mit 100%igem Reaktionsverlauf gefordert wurde, kam nur eine limitierte Auswahl an funktionellen Gruppen in Frage.



Die erste Strategie basiert auf der nukleophilen Substitutionsreaktion zwischen OH-telechelen PIB und fluortelechelem PEK.



Hydroxy-telechele PIB's (**18** bzw. **82**) wurde dabei durch eine „one-pot“-Synthese mit einem geschützten Diphenylethylenderivat (**12**) bzw. durch Endgruppenmodifikation am allyl-telechelen Polymer (**9**) hergestellt. Dabei wurde das allyltelechele Polymer (**9**) durch Quenchreaktion der lebenden Ketten mit Allyltrimethylsilan (ATMS) erhalten.

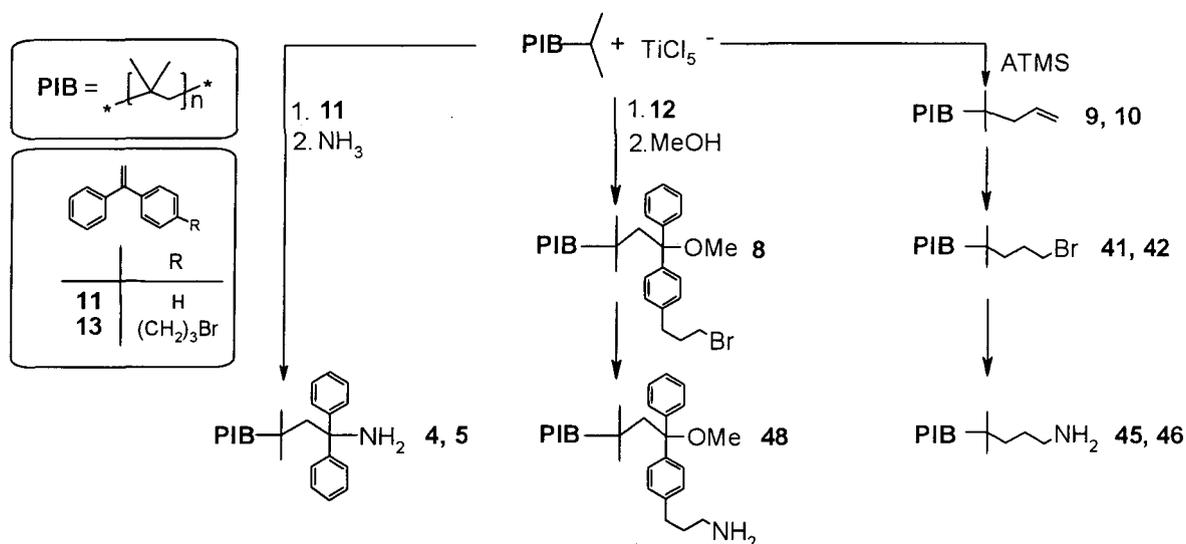


Das fluortelechele PEK als Kopplungspartner wurde aus einer Polykondensation der Monomere Bisphenol-A und 4,4'-Difluorobenzophenon hergestellt. Über diese Methode konnte jedoch aufgrund der limitierten Löslichkeit von PIB in polaren Lösungsmitteln wie DMA, DMF und Sulfolan keine Kopplung erzielt werden.

Strategie II involvierte die Synthese von amino-telechelem Polyisobutylen und isocyanat-telechelem PEK.

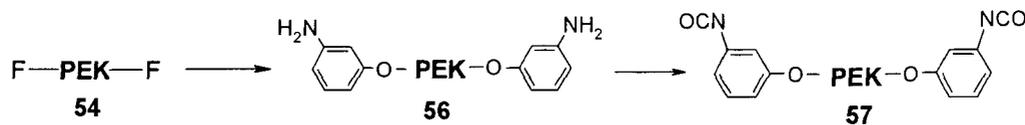


Verschiedene Methoden zur Herstellung von amino-telechelen Polyisobutylenen wurden dazu erarbeitet.

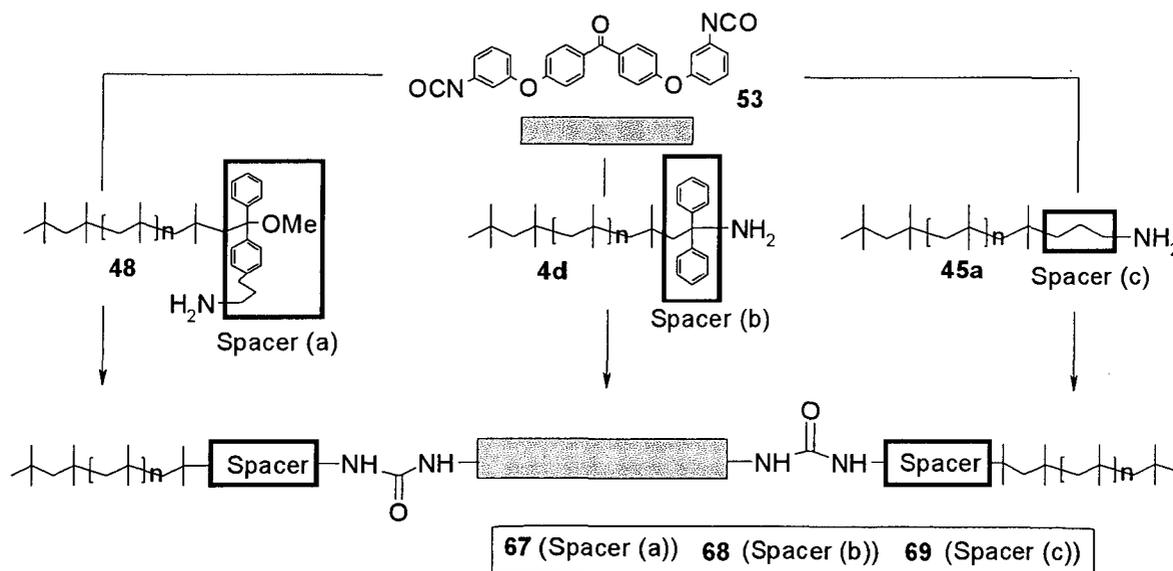


Ein „one-pot“-Ansatz, der die lebenden Ketten direkt aminofunktionalisiert, wurde mit einem Diphenylethylen (DPE) (**11**) als Intermediat und anschließendem Quenchen mit flüssigem Ammoniak erreicht (**4, 5**). Eine Abfolge von Synthesen führte von bromo-telechelen PIB's (**8, 41, 42**) zu primären aminotelechelen Polyisobutylenen (**45, 46, 48**). Das bromierte Kettenende wird dabei entweder direkt durch Quenchreaktion mit einem DPE-Derivat (**13**) am Polymerende aufgebracht (**8**) bzw. über verschiedene Endgruppenmodifizierungen am allyl-telechelen Polymer (**9**) dargestellt. Die Einbringung der Allylendgruppe wurde durch Quenchreaktionen mit Allyltrimethylsilan (ATMS) erzielt. Eine quantitative Umsetzung der brom-telechelen (**8, 41** bzw. **42**) zu azid-telechelen Polymeren wurde durch die Umsetzung von Trimethylsilylazid und Tetrabutylammoniumfluorid erzielt.

Das isocyanat-telechale PEK (**57**) wurde aus dem zuvor synthetisierten fluortelechelem PEK-Polymer (**54**) hergestellt. Dabei wurden die Fluorendgruppen durch nukleophile Substitutionsreaktion in eine Aminogruppe quantitativ transformiert. Die weitere Reaktion des Amins (**56**) mit Diphosgen ergab quantitativ die Isocyanatfunktionalität am Polymer.



Modellreaktionen von amino-telechelen PIB und niedermolekularen Isocyanatmodellverbindungen konnten zur Auffindung der geeigneten Reaktionsbedingungen und Strukturaufklärung eines gekoppelten, PEK-PIB-Blockcopolymers beitragen.

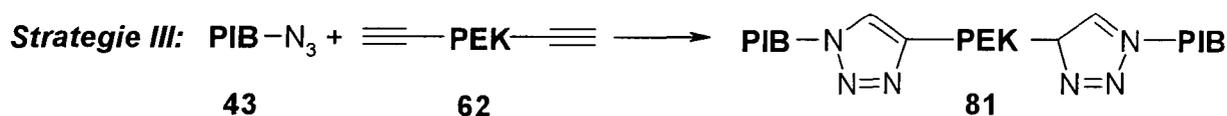


Die unterschiedlichen aminoterminierten PIB-Polymere (**4d**, **45a** und **48**) wurden dabei in weiterer Folge mittels GPC-Analyse und NMR-Spektroskopie hinsichtlich ihrer Kopplungseffizienz überprüft. Dabei zeigte sich, dass eine Einteilung in drei Reaktivitätsklassen möglich war. Während im gekoppelten Polymer mit dem sterisch gehinderten Amin (**4d**) ein großer Teil an Homopolymer detektiert werden konnte, beobachtete man mit dem über die Alkylkette am DPE substituierten amino-telechelem Polymer (**48**) eine mäßige Reaktivität mit verbleibenden Rest an PIB-Homopolymer. Das primäre Amin (**45a**), das durch verschiedene Gruppentransferreaktionen aus dem allylterminierten Polymer (**9**) entstand, wies hingegen keine Homopolymerverunreinigungen im GPC-Chromatogramm auf.

Aufgrund dieser Ergebnisse erwies sich das primäre amino-telechele PIB (**47**) als optimales Kopplungsreagenz an das isocyanat-telechele PEK – Polymer (**58**).

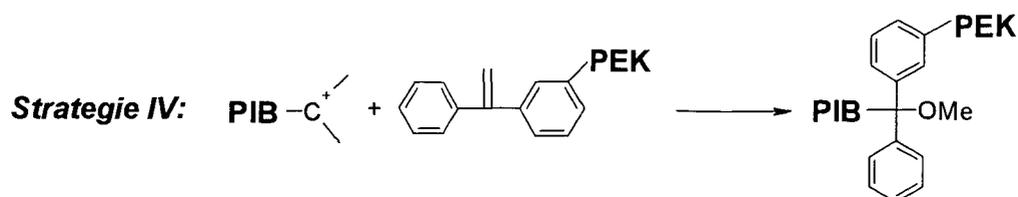
Von diesen Resultaten ausgehend stellte man eine Serie von Triblockpolymeren mit verschiedenen Molekulargewichten her. Die verschiedenen Blockcopolymeren wurden mittels NMR, GPC, SAXS und DSC-Auswertungen überprüft. Die GPC-Daten lieferten in guter Übereinstimmung mit den errechneten Molekulargewichten Polymerverbindungen mit Polydispersitäten zwischen 1.4 und 1.8. Die SAXS Messungen der Triblockpolymere ergaben eine periodische Struktur mit guter Nahordnung bis zur zweiten Ordnung. In den DSC-Auswertungen werden zwei unabhängige Glasübergangszustände detektiert, was als direkter Beweis für das Vorliegen unabhängiger PEK/PIB-

In **Strategie III** wurde eine Kupfer (I) katalysierte Verknüpfungsmethode von Aziden und Olefinen zu 1,2,3-Triazolen ausgearbeitet. Diese 1,3-dipolare Cycloaddition wurde unter Beteiligung von azid-telechelem PIB (**43**) und acetylen-telechelem PEK (**62**) angestrebt.

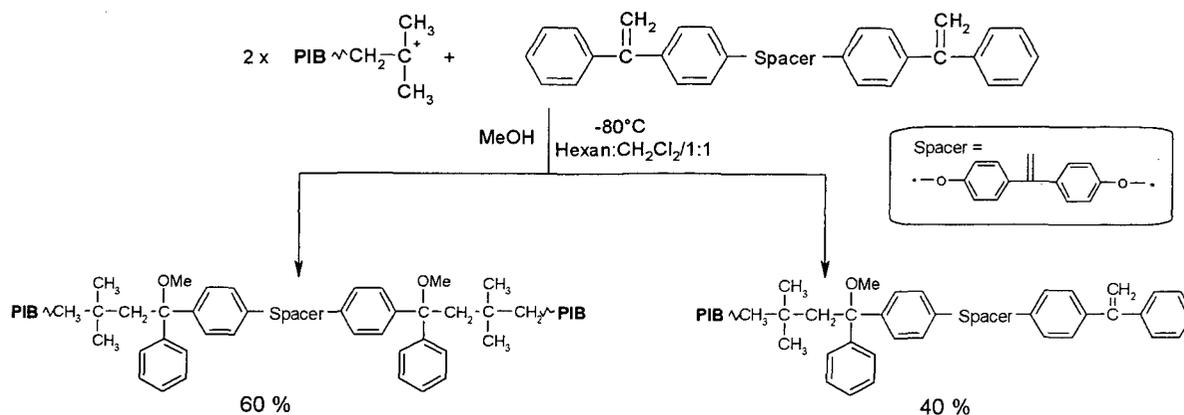


Dabei wurde das azid-telechele PIB (**43**) aus der Zwischenstufe zur Aminfunktionalisierung verwendet. Ein acetylen-telecheles PEK (**62**) wurde aus einer literaturbekannten⁹² Vorschrift durch Kondensationsreaktion von fluor-telechelem PEK mit 3-Ethynylphenol erhalten. Die beiden Polymerblöcke wurden unter Bildung eines 1,2,3-Triazols verbunden. Eine Kopplung der beiden Polymere wurde deutlich durch NMR-Spektroskopie und GPC-Auswertungen bestätigt.

Bei **Strategie IV** wurde eine Verknüpfung durch die direkte Quenchreaktion der lebenden kationischen PIB-Kettenenden mit PEK-Blöcken angestrebt.



Aufgrund der nicht homopolymerisierbaren Vinylidengruppen in DPE wurde eine Modells substanz als Kopplungsreagenz synthetisiert. Diese sollte als Vorläufer für den PEK-Block dienen.



Eine Kopplung des PIB-Polymers mit der Modells substanz wurde zu ca. 60% im GPC-Spektrum nachgewiesen. Der Rest ließ durch Detektion im NMR von Doppelbindungen auf Monoaddition schließen. Durch die Unlöslichkeit des PEK-Polymers bei den Polymerisationsbedingungen von -80°C wurde diese Strategie jedoch nicht weiter ausgearbeitet.

Die Verknüpfung der Polymerblöcke zum Blockcopolymer wurde erfolgreich durch Harnstoff- und 1,2,3-Triazolbindungen bewerkstelligt. Die Kopplungsstrategien von Amin mit Isocyanat hin zum Harnstoffderivat erwies sich dabei als effizienteste Strategie. Durch SAXS und DSC-Messungen konnte das Vorliegen von zwei verschiedenen Mikro-Phasen (PIB-PEK-Blöcken) klar dargestellt werden.

Literaturverzeichnis

- 1 Puskas, J.E.; Antony, P.; Kwon, Y.; Paulo, C.; Kovar, M.; Norton, P.; Kaszas, G.; Altstädt, V.; *Macromol. Mater. Eng.* **2001**, *286*, 565 – 582.
- 2 Ivan, B.; Kennedy, J.P.; *Designed Polymers by Carbocationic Macromolecular Engineering: Theory and Practice*, Hanser Publisher, Munich **1991**, ISBN 3-446-16289-5.
- 3 Spontak, R.J.; Patel, N.; *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2000**, *5*, 334 – 341.
- 4 Holden, G.; Legge, N.R.; Quirk, R.P., Schroeder, H.E. Editoren, *Thermoplastic Elastomers 2nd ed.*, Hanser Publisher Munich **1996**, ISBN 1-56990-205-4.
- 5 (a) Matsen, M.W.; Bates, F.S.; *Macromolecules* **1996**, *29(4)*, 1091 – 1098.
(b) Muthukumar, M.; Ober, C.K.; Thomas E.L.; *Science* **1997**, *277*, 1225 – 1232.
- 6 Weidisch, R.; Michler, G.H., Arnold, M.; Hofmann, S.; Stamm, M.; Jerome, R.; *Macromolecules* **1997**, *30(25)*, 8078 – 8080.
- 7 Leibler, L.; *Macromolecules* **1980**, *13*, 1602 – 1617.
- 8 Hadjichristidis, N.; Pipas, S.; Floudas, G.A.; *Block Copolymer* John Wiley & Sons **2003**, 0-471-39436-X.
- 9 Khandpur, A.K.; Foerster, S.; Bates, F.S.; Hamley, I.W.; Ryan, A.J.; Bras, W.; Almdal, K.; Mortensen, K.; *Macromolecules* **1995**, *28*, 8796 – 8806.
- 10 Molau, G.E.; *Colloidal and Morphological Behavior of Block Copolymers* Plenum Press, New York 1971.
- 11 Almdal, K; Koppi, K.A.; Bates, F.S. Mortensen, K.; *Macromolecules* **1992**, *25(6)*, 1743 – 1751.
- 12 Hamley, J.W.; Koppi, K.A.; Rosedale, J.H.; Bates, F.S.; Almdal, K. Mortensen, K.; *Macromolecules* **1993**, *26*, 5959 – 5963.
- 13 Chen, H.; Schmidt, D.F.; Pitsikalis, M.; Hadjichristidis, N.; Zhang, Y.; Wiesner, U.; Giannelis, E.P.; *J. Polym. Sci., Part B: Polymer Physics* **2003**, *41*, 3264 – 3271.
- 14 Brinkmann-Rengel, S.; Abetz, V.; Stadler, R.; Thomas, E.L. , *Kautschuk Gummi Kunststoffe* 1999, *52(12)*, 806 – 813.

- 15 (a) Torno, C.W.; Christensen, C.; Meldal, M.; *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3057 – 3064, (b) Perez-Balderas, F.; Ortega-Munoz, M.; Morales-Sanfrutos, J.; Hernandez-Mateo, F.; Calvo-Flores, F.G.; Calvo-Asin, J.A.; Isac-Garcia, J.; Santoyo-Gonzales, F.; *Organic Letters* **2003**, *5(11)*, 1951 – 1954, (c) Fazio, F.; Bryan, M.; Blixt, O.; Paulson, J.C.; Wong, C.H.; *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14397 – 14402.
- 16 Moment, A.; Hammond, P.T.; *Polymer* **2001**, *42*, 6945 – 6959.
- 17 Boulares, A.; Rodrigues, C.; Rozes, L.; Tessier, M.; Marechal, E., *Pure and Applied Chemistry* **1998**, *70*, 1239 – 1244.
- 18 Wondraczek, R.H.; Kennedy, J.P.; *Polymer Bulletin* **1980**, *2*, 675 – 682.
- 19 Lad, M.J.; *Intern. J. Polymeric Mater.* **1995**, *28*, 161 – 169.
- 20 Puskas, J. E.; Kaszas, G. *Rubber Chem. Technol.* **1996**, *69*, 462 – 475.
- 21 Kennedy, J.P.; Puskas, J.E.; Kaszas, G.; Hager, W.G.; U.S. 4946899 (1990), University of Akron.
- 22 Kennedy, J.P.; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1999**, *37*, 2285 – 2293.
- 23 Kennedy, J.P.; *Trends in Polymer* **1993**, *1(12)*, 381 – 388.
- 24 Egils, V.; Kelley-Ray, L.; Eur. Pat. Appl. 1990, EP 364157 A2.
- 25 Chen, D.; Kennedy, J.P.; Kory, M.M.; Ely, D.L.; *J. Biomed. Mater. Res* **1989**, *23*, 1327.
- 26 Kennedy, J.P.; *J. Polym. Sci.* **1999**, *37*, 2285 – 2293.
- 27 Faust, R. and Shaffer, T. D.; *Living Cationic Polymerization: Fundamentals and Applications* **1997**, ACS symposium series, USA, ISBN 0-8412-3507-4.
- 28 (a) Keszler, B.; Fenyvesi, G.; Kennedy, J.P.; *J. Polym. Sci. Part A: Chemistry* **2000**, *38*, 706.
(b) Wang, B.; Mishra, M.; Kennedy, J.P.; *Polym. Bull.* **1987**, *17*, 205 – 213 (c) Storey, R.F.; Shoemaker, K.A.; Mays, J.W.; Harville, S.; *J. Polym. Sci. Part A: Chemistry* **1997**, *35*, 3767 – 3773.
- 29 (a) Storey, R.; Lee, Y.; *J. M. S. – Pure Appl. Chem.* **1992**, *A29(11)*, 1017 – 1030 (b) Storey, R.; Lee, Y.; *J. Polym. Sci.* **1991**, *29*, 317 – 324
- 30 Lubnin, A.V.; Kennedy, J.P.; *J.M.S. – Pure Appl. Chem* **1995**, *A32(2)*, 191 – 210.
- 31 Faust, R.; Kennedy, J.P.; *J. Polym. Sci. Part A, Chemistry* **1987**, *25*, 1847 – 1869.

- 32 (a) Coca, S.; Matyjaszewski, K.; *J. Polym. Sci. Part A, Chemistry*. **1997**, *35*, 3595 – 3601 (b) Kaszas, G.; Puskas, J.; Kennedy, J.P.; *Polym. Bull.* **1987**, *17*, pp2113 (c) Wang, B.; Mishra, M.; Kennedy, J.P.; *Polym. Bull.* **1987**, *17*, 205 – 211 (e) Everland, H.; Kops, J.; Nielsen, A.; Ivan, B.; *Polym. Bull.* **1993**, *31*, 159 – 166.
- 33 Mishra, M.K.; *Macromol. Symp.* **1996**, *107*, 243 – 253.
- 34 Song, J.; Bodis, J.; Puskas, J.E.; *J. Polym. Sci. Part A, Chemistry*. **2002**, *40*, 1005 – 1015.
- 35 Ivan, B.; Kennedy, J.P.; *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1990**, *28*, 89 – 104.
- 36 Feldthusen, J.; Ivan, B.; Müller, A.H.E.; *Macromolecules* **1998**, *31*, 578 – 585.
- 37 Zsuga, M.; Kelen, T.; *Polym. Bull.* **1986**, *16*, 285.
- 38 (a) Koroskenyi, B.; Faust, R.; *J.M.S. – Pure Appl. Chem.* **1999**, *A36(4)*, 471 – 487. (b) Koroskenyi, B.; Faust, R.; *J.M.S. – Pure Appl. Chem.* **1999**, *A36(12)*, 1879 – 1893.
- 39 Puskas, J.E.; Lanzendörfer, M.G.; *Macromolecules* **1998**, *31*, 8684 – 8690.
- 40 Puskas, J.E.; Kaszas, G.; Litt, M.; *Macromolecules* **1991**, *24*, 5278 – 5286.
- 41 Puskas, J.E.; Kaszas, G.; *Polym. React. Eng.* **1994**, *2*, 251 – 273.
- 42 Storey, R.F.; Choate, K.R.; *Macromolecules* **1997**, *30*, 4799 – 4806.
- 43 Puskas, J.E.; Kaszas, G.; *Prog. Polym. Sci.* **2000**, *25*, 403 – 452.
- 44 Kaszas, G.; Puskas, J. E.; Kennedy J. P.; Hager, W. G. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1991**, *29*, 427 – 435.
- 45 Cramail, H.; Deffieux, A. *Macromol. Chem. Phys.* **1994**, *195(1)*, 217 – 224.
- 46 Kwon, Y.; Faust, R. *Macromolecules* **2002**, *35*, 3348 – 3357.
- 47 Wilczek, L.; Kennedy, J.P.; *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.* **1987**, *25*, 3255 – 3265
- 48 Hadjikyriacou, S.; Faust, R.; *Macromolecules* **1999**, *32*, 6393 – 6399.
- 49 Machl, D.; Kunz, M.J.; Binder, W.H.; *Polym. Prepr.* **2002**, *43(2)*, 1091 – 1092.
- 50 Hadjikyriacou, S.; Faust, R.; *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1997**, *76*, pp300
- 51 Hadjikyriacou, S.; Fodor, Z.; Faust, R.; *J.M.S. – Pure Appl. Chem.* **1995**, *A32(6)*, 1137 – 1153.
- 52 Kwon, Y.; Faust, R.; *Macromolecules* **2002**, *35*, 3348 – 3357
- 53 Machl, D.; Binder, W.H.; *Polym. Prepr.* **2003**, *44(2)*, 858 – 859
- 54 Fodor, Z.; Bae, Y.C., Faust, R.; *Macromolecules* **1998**, *31*, 4439 – 4446.
- 55 Bae, Y.C.; Faust, R.; *Macromolecules* **1998**, *31*, 9379 – 9383.

- 56 Puskas, J.E.; Wilson, G.; Duffy, J.; Synthesis of Butyl Rubber by cationic Polymerization, Ullmann's Encyclopaedia of Industrial Chemistry, Vol. A23, Wiley-VCH, New York 1998, Chapter 3, pp. 51.
- 57 Ivan, B.; Kennedy, J.P.; Chiang V.S.C.; *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1980**, *18*, 3177 – 3191.
- 58 Risch, G.B.; Rodrigues, D.E.; Lyon K.; McGrath J.E.; Wilkes, G.L.; *Polymer* **1996**, *37(7)*, 1229 – 1242.
- 59 Weiding, R.; *VDI Berichte* **1998**, 1420, 83 – 96.
- 60 Hedrik, J.L.; Volksen, W.; Mohanty, D.K.; *J. Polym. Sci. Polym., Chem. Ed.* **1992**, *30*, 2085 – 2097.
- 61 Kolb, H.C.; Finn, M.G.; Sharpless, K.B.; *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2056 – 2075.
- 62 Mishra, M.K.; Kennedy, J.P.; *Desk Ref. Funct. Polym.* **1997**, 57 – 72.
- 63 (a) Kurian, P.; Zschoche, S.; Kennedy, J.P.; *J. Polym. Sci.* **2000**, *38*, 3200 – 3209 (b) Lestel, L.; Cheradame, H.; Boileau, S.; *Polymer* **1990**, *31*, 665 – 671.
- 64 Crivello, J.V.; Bi, D.; *J. Polym. Sci* **1994**, *32*, 683 – 697.
- 65 Agharahimi, M.R.; LeBel, N.A.; *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 1860.
- 66 Alvarez, S.G.; *Synthesis* **1997**, 413 – 414.
- 67 Nishiyama, K.; Karigomi, H.; *Chemistry Letters* **1982**, 1477 – 1478.
- 68 Ito, M.; Koyakumar, K.; Ohta, T.; *Synthesis* **1994**, 376 – 378
- 69 Ram, S.R.; Chary, K.P.; Iyengar, D.S.; *Synthetic Communications* **2000**, *32(24)*, 4495 – 4500
- 70 Gyor, M.; Wang, H.C.; Faust, R.; *J.M.S. - Pure Appl. Chem.* **1992**, *29(8)*, 639 – 653.
- 71 Pasch, H.; Schrepp, W.; MALDI-TOF Mass Spectrometry of Synthetic Polymers, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York **2003**, ISBN 3-540-44249-6.
- 72 Fischer, M.; Wang, P.; *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121(19)*, 4555 – 4562.
- 73 Bruce, M.; Creed, D.; Dawes, K.; *J. Chem. Soc.* **1971**, C, 2244 – 2252.
- 74 Schraml, J.; Kvicalova M.; Cermak J.; *Magnetic Resonance in Chemistry* **1997**, *35*, 659 – 662.
- 75 Collington, E.; Finch, H.; Smith, I.J.; *Tetrahedron Letters* **1985**, *26(5)*, 681 – 684.
- 76 Nagashima, T.; Davies, M.L.; *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123(11)*, 2695 – 2696.

- 77 Hamilton, G. S.; Wu, Y. Q.; Limburg, D. C.; Wilkinson, D. E.; Vaal, M. J.; Li, J. H.; Thomas, C.; Huang, W.; Sauer, H.; Ross, D. T.; Soni, R.; Chen, Y.; Guo, H.; Howorth, P.; Valentine, H.; Liang, S.; Fuller, M.; Steiner, J. P.; *J. Med. Chem.* **2002**, *45*, 3549.
- 78 Binder, W.H.; Kunz, M.J.; Kluger, C.; Hayn, G.; Saf, R.; *Macromolecules* **2004**, in press ASAP
- 80 Koroskenyi, B.; Faust, R.; *J.M.S. - Pure Appl. Chem.* **1999**, *36(12)*, 1879 – 1893
- 81 Hergenrother, P.M.; Jensen, B.J.; Havens, S.J.; *Polymer* **1988**, *29*, 358 – 369
- 82 Keitoku, F.; Kamkimoto, M.A.; Imai, Y.; *J. Polym. Sci.A* **1994**, *32*, 317 – 322
- 83 Taguchi, Y.; Uyama, H.; Kobayashi, S.; *J. Polym. Sci.* **1996**, *34* 561 – 565
- 84 Bourgeois, Y.; Devaux, J.; Legras, R.; Charlier, Y., Hedrick J.L., *J. Polym. Sci.* **1995**, *33*, 779 – 785
- 85 Hedrick, J.; Volksen, W. ; Mohanty, D.K. ; *J. Polym. Sci.A* **1992**, *30*, 2085 – 2097
- 86 Farthing, A.C.; *J. Chem. Soc.* **1950**, 3213 – 3217.
- 87 Fuller, W.D.; Velrander, M.S.; Goodman, M.; *Biopolymers* **1976**, *15*, 1869 – 1871.
- 88 Nowakowski, J., *J.prak.Chem.* **1992**, *334*, 187 – 189.
- 89 Kozuch, M.; Schaffer, A.; Bhatnagar, A.; Phulpagar, S.; Mohanty, D.K. *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, *196*, 2371-2382
- 90 Jurek, M.J.; McGrath, J.E. *Polymer* **1989**, *30*, 1552-1557
- 91 ASTM D4666-87, "Standard Test Method for Polyurethane Raw Materials: Determination of Amine Equivalent of Crude or Modified Isocyanates", *Journal of cellular Plastics* **1991**, *27*, 459 – 483
- 92 Taguchi, Y.; Uyama, H.; Kobayashi, S.; *Macromol. Rapid Commun.* **1995**, *16*, 183 – 187
- 93 Jayaraman, S.; Srinivasan, R.; McGrath, J.E.; *J. Polym. Sci* **1995**, *33*, 1551 – 1563
- 94 Huisgen, R.; *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*, Wiley: New York **1984**, 1 – 176
- 95 (a) Lee, L.V.; Mitchell, M.L.; Huang, S.J.; Fokin, V.V.; Sharpless, K.B.; Wong, C.H.; *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9588 – 9 (b) Rostovtsev, V.V.; Green,

- L.G.; Fokin, V.V.; Sharpless, K.B.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2596 – 2599.
- 96 (a) Rubin, A.E.; Sharpless, K.B.; *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2751 – 2754. (b) Pringle, W.; Sharpless, K.B.; *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 5151 – 5154
- 97 (a) Gujadhur, R.; Venkataraman, D.; Kintigh, T.; *Tetrahedron Letters* **2001**, *42*, 4791 – 4793 (b) Wang, Q.; Chan, T.; Hilgraf, R.; Fokin, V.V.; Sharpless, K.B.; Finn, M.G.; *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3192 – 3193
- 98 Rostovtsev, V.V.; Green, L.G.; Fokin, V.V.; Sharpless, K.B.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2596 – 2599
- 99 Tornøe, C.W.; Christensen C.; Meldal M.; *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3057 – 3064
- 100 Kaszas, G.; Puskas, J.P.; Kennedy, J.P.; Hager, W.G.; *J. Polym. Sci.* **1991**, *29*, 427 – 435
- 101 (a) Storey, R.F.; Baugh, D.W.; *Polymer* **2000**, *41*, 3205 – 3211 (b) Han, C.D.; Kim, D.; Vaidya, N.Y.; *Macromolecules* **1997**, *30*, 1621 – 1632
- 102 Kluger, C.; Diplomarbeit, TU-Wien, Inst. f. Angewandte Synthesechemie, **2003**