

DISSERTATION

Radikalisches Pfropfen aliphatischer Maleimide auf niedermolekulare Modellverbindungen für Polyolefine

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

ao. Univ. Prof. Dr. S. Knaus
E163/MC
Institut für Angewandte Synthesechemie

eingereicht an der Technischen Universität Wien
Fakultät für Technische Chemie

von

DI Lidija Spoljaric-Lukacic
Matr. Nr.: 0127167
Am Schöpfwerk 31/3/50, A-1120 Wien

Wien, im Dezember 2004

Spoljaric-Lukacic

Herrn Univ. Prof. Dr. H. Gruber, Vorstand des Institutes für Angewandte Synthese Chemie, möchte ich an dieser Stelle für die mir gebotene Möglichkeit, meine Dissertation am Institut ausführen zu können, danken.

Frau ao. Univ. Prof. Dr. Simone Knaus möchte ich ganz besonders für die wissenschaftliche Betreuung und die Möglichkeit, meine Arbeit auf Tagungen präsentieren zu können, danken. Außerdem, möchte ich mich bei Frau Dr Knaus bedanken, dass sie von Anfang an mehr Vertrauen in mich hatte als ich selbst.

Bedanken möchte ich mich auch bei Herrn ao. Univ. Prof. Dr. R. Saf für die MALDI TOF-MS Messungen und bei Herrn Dr. R. Liska für seine wertvollen Tipps bei der praktischen Durchführung der Arbeit

Besonderer Dank gilt meinem Laborkollegen DI A. Liska mit dem ich in freundschaftlicher Weise sowohl Erfolg auch als Misserfolg teilen durfte. Allen Kolleginnen und Kollegen des Institutes, insbesondere Frau Dr. K. Lisak, Fr. DI S. Jauk, Herrn DI N. Fuß und Herrn Dr. G. Weichslberger danke ich für die gute Zusammenarbeit und für das ausgezeichnete Arbeitsklima.

Ebenso möchte ich mich bei Herrn W. Dazinger, Herrn F. Kreiml, Frau W. Alexander, Frau I. Hisch und Frau I. Rohrer bedanken, die mir mit enormen Einsatz in vielen technischen und administrativen Belangen zur Seite standen.

Bei Herrn Prof N. Hadjichristidis möchte ich mich für seine wissenschaftliche und moralische Unterstützung herzlich bedanken.

Am Ende, möchte ich mich bei meiner ganzen Familie und Freunde bedanken.

Für meinen Vater, der das nicht erlebt hat, aber wenn es Himmel doch gibt....ich bin es mir sicher, dass er sich jetzt freut.

Für meine Kinder Filip und Lorena, die ich unendlich liebe.

Für Ivana, Jelena und Marlene, die immer für mich da waren.

ABSTRACT

The aim of this work was a basic study of the free radical grafting of aliphatic maleimides onto squalane and eicosane as model compounds for polyolefines. As monomers N-phenylethylmaleimide (**1**) and 11-(2,5-dioxo-2,5-dihydro-pyrrol-1-yl)undecanoic acid 12-acetyl-13-oxo-tetradecyl ester were synthesized. As model compounds for spectroscopical investigations several succinimides were also synthesized. **1** was grafted onto oligomers in solution (dichlorobenzene) and in bulk using Luperox 130 as initiator. Two fraction of grafted products were isolated. Fraction 1 (~25 wt%) was obtained by filtration after addition of n-hexane and fraction 2 (~75 wt%) after removal of solvent and unreacted oligomer by vacuum distillation. Only a very small percentage of the substrate was grafted (1.8 and 2.9%, resp.). The structure of grafted products was determined by NMR, UV, IR spectroscopy, SEC and MALDI TOF-MS. First fraction of both oligomers showed to be a mixture of homopolymers and grafted products, the latter containing single units and short chains. In the case of squalane single units were found to be linked mainly to tertiary carbon atoms, long chain grafts mainly to secondary C-atoms. Second fractions contained predominantly single units. In addition to expected graft products and homopolymers also homopolymers terminated with methyl groups and graft products with terminal unsaturated groups were found. The results suggest that similar to the mechanism proposed for maleic anhydride intramolecular hydrogen abstraction occurs as a part of the chain process, but also intermolecular hydrogen transfer and disproportionation. Homopolymers terminated with methyl groups were obtained due to secondary radicals formed by decomposition of Luperox. The influence of several reaction parameters was investigated. The fraction of monomer converted to homopolymers and long chain graft products strongly increased with increasing monomer concentration, and decreased with increasing temperature and initiator concentration.

Inhaltsverzeichnis

	Seite	
Einleitung	1	
Problemstellung	20	
Allgemeiner Teil	21	
Experimenteller Teil	86	
	Allg.	Exp.
1. Synthese der Monomere und Vergleichssubstanzen	21	86
1.1 Synthese der Maleimide	21	86
1.1.1 Synthese von N-Phenylethylmaleimid (1)	21	86
1.1.2 Synthese von 11-(2,5-Dioxo-2,5-dihydro-pyrrol-1-yl)- undecansäure-12-acetyl-13-oxo-tetradecylester (5)	22	87
1.1.2.1 Synthese von 11-(2,5-Dioxo-2,5-dihydro-pyrrol-1-yl)- undecansäure (chlorid) (2) bzw. (3)		87
1.1.2.2 Synthese von 3-(11-Hydroxy-undecyl)-pentan-2,4-dion (4)		89
1.1.2.3 Herstellung von 5 über das Säurechlorid 3		91
1.1.2.4 Umsetzung von 5 in Emulsion		93
1.1.2.4.1 Veresterung von 2 mit Laurylalkohol		93
1.1.2.4.2 Veresterung von 2 mit 3-(11-hydroxy-undecyl)-pentan- 2,4- ion (4)		94
1.2. Synthese der Vergleichssubstanzen	26	95
1.2.1 Synthese von N-Phenylethylsuccinimid (7)	26	95
1.2.2. Synthese von tert-Butyl-N-Phenylethylsuccinimid (9)	26	96
1.2.2.1 Synthese von tert-Butylquecksilberchlorid (8)		96
1.2.2.2 Umsetzung von 8 mit N-Phenylethylmaleimid (1)		97
1.2.3. Synthese von Cyclohexyl-N-Phenylethylsuccinimid (11)	27	99
1.2.3.1 Synthese von Cyclohexylquecksilberchlorid (10)		99
1.2.3.2 Umsetzung von 10 mit N-Phenylethylmaleimid (1)		100
1.2.4 Synthese von Poly-N-phenylethylmaleimid (12)	28	102

2. Pfropfung auf oligomere Modellverbindungen	28	103
2.1 Stand der Technik zum Pfropfen von MA	29	
2.2 Pfropfen von Maleimiden	33	103
2.2.1 Pfropfen der Oligomere in Lösung	35	103
2.2.1.1 Durchführung der Pfropfversuche	36	103
2.2.1.2 GC-Analytik	36	104
2.2.1.3 IR-Analytik	38	105
2.2.1.4 NMR-Analytik	41	105
2.2.1.4.1 ¹ H-NMR-Analytik	42	
2.2.1.4.2 ¹³ C-NMR-Analytik	49	
2.2.1.5 UV-Analytik	55	106
2.2.1.6 GPC-Analytik	59	106
2.2.1.7 MALDI TOF MS	61	106
2.2.1.7.1 Grundlagen und Messprinzip		106
2.2.1.7.2 Durchführung der Messung		110
2.2.2. Pfropfen in Lösung bei unterschiedlichen Reaktionsparametern	72	110
2.2.2.1 Einfluss der Monomerkonzentration	72	111
2.2.2.2 Einfluss der Peroxidkonzentration	75	111
2.2.2.3 Einfluss der Reaktionsdauer	78	112
2.2.2.4 Einfluss der Reaktionstemperatur	80	113
2.2.3 Pfropfen der Oligomere in Masse	81	114
Zusammenfassung	116	
Material, Geräte, Analyse	122	
Literaturverzeichnis	123	
Anhang	128	

Einleitung

In Industrie und Technik haben synthetische und halbsynthetische Polymere in den letzten Jahrzehnten eine stürmische Entwicklung hinter sich, die vor allem in der Vielseitigkeit dieser Materialien begründet liegt.

Wie bei keiner anderen Art von Werkstoff können bei Kunststoffen die physikalisch-chemischen Eigenschaften in einem breiten Bereich variiert werden. Die Grenzen ihrer Anwendbarkeit - sei es im Hinblick auf Temperatur- und Abriebbeständigkeit oder Härte - werden Dank intensiver Forschungstätigkeit auf dem Polymersektor, aber auch aufgrund eines großen und lukrativen Marktes, immer weiter ausgedehnt, was sich auch in stetig steigenden weltweiten Produktionszahlen widerspiegelt (Abbildung 1).

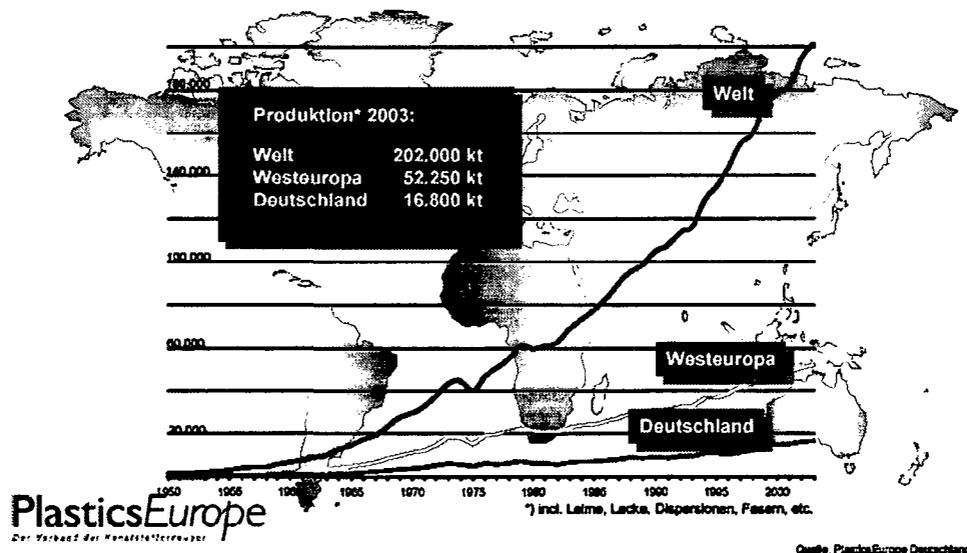


Abbildung 1: Produktion von Kunststoffen 1950-2003¹

Prinzipiell kann man die große Anzahl an heute am Markt befindlichen Kunststoffen in Spezialpolymere (Hochleistungskunststoffe wie z.B. Aramide, Polyimide und Polysulfone), technische Kunststoffe wie z.B. Polycarbonate, Polyamide und Polyester und in die sogenannten Massen- oder Standardkunststoffe unterteilen. Der größte Teil der weltweiten Kunststoffproduktion entfällt auf die letztgenannte Gruppe,

zu der Kunststoffe wie Polyethylen, Polypropylen, Polyvinylchlorid und Styrol(co)polymere gehören (Abbildung 2).

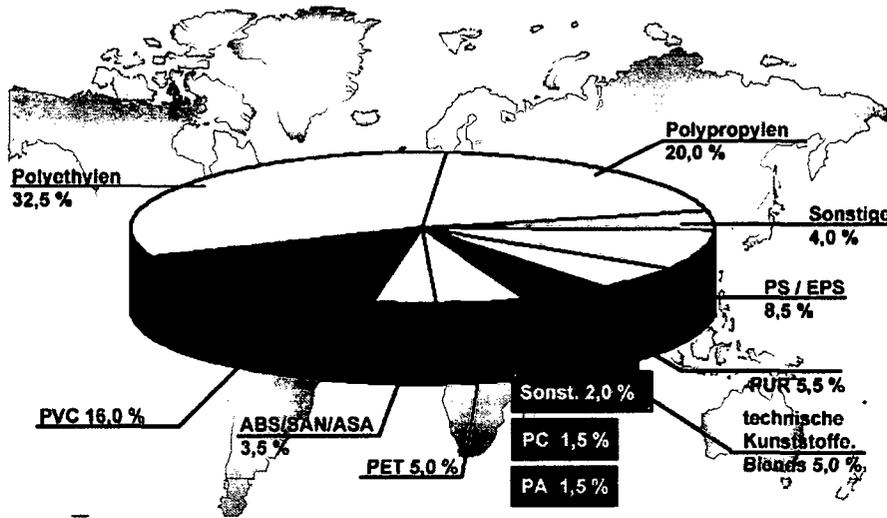


Abbildung 2: Mengenmäßige Anteile der am Markt befindlichen Kunststoffe (2003)¹

Verwendung finden Kunststoffe im Bereich der Verpackungsindustrie, Bau- und Möbelindustrie, Fahrzeugindustrie, Elektroindustrie usw. (Abbildung 3).

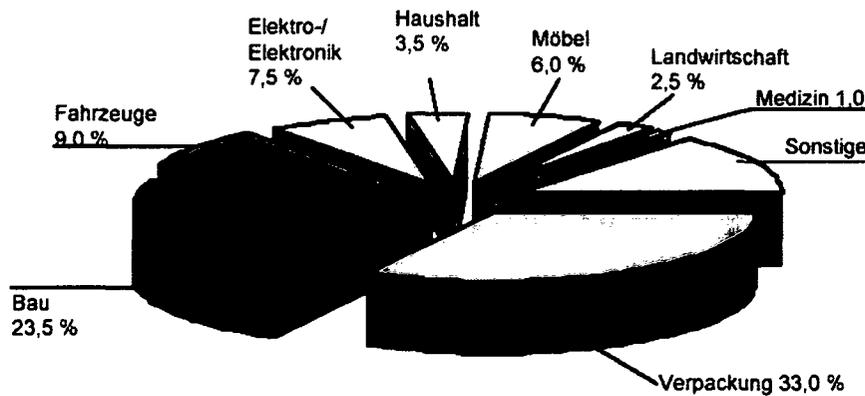


Abbildung 3: Einsatzgebiete von Kunststoffe (Deutschland 2003)

Die hohen Anforderungen, die an die eingesetzten Materialien gestellt werden, machen allerdings den Einsatz von Polymeren aus technischer Sicht oftmals schwierig. Abgesehen von der Synthese und Polymerisation neuer Monomerbausteine wurden daher eine Reihe von Möglichkeiten entwickelt,

ausgehend von bekannten Monomer- bzw. Polymerbausteinen Materialien mit neuen, optimierten Eigenschaften herzustellen (Abbildung 4).

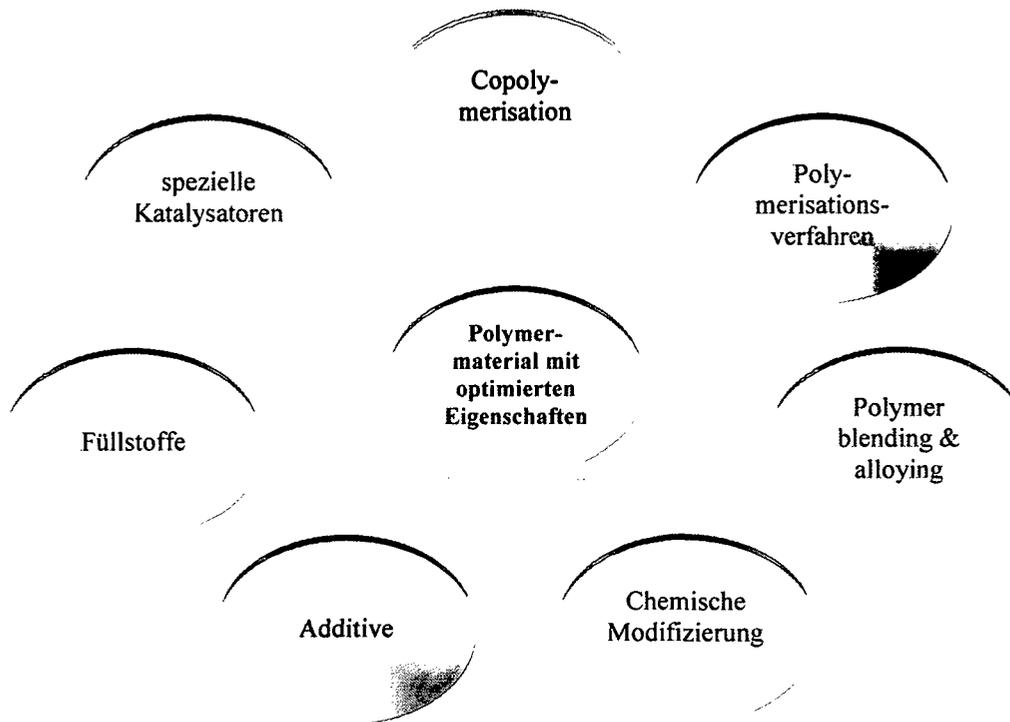
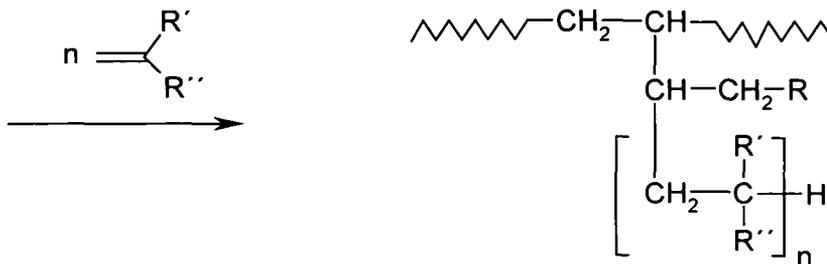
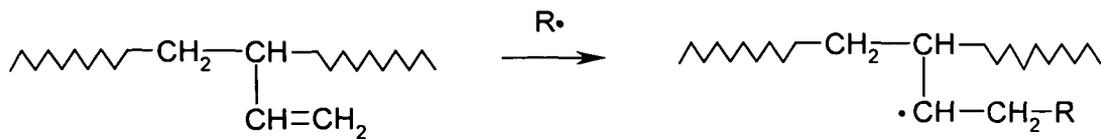


Abbildung 4: Wege zu neuen Polymermaterialien ausgehend von bekannten Monomer- und Polymerbausteinen

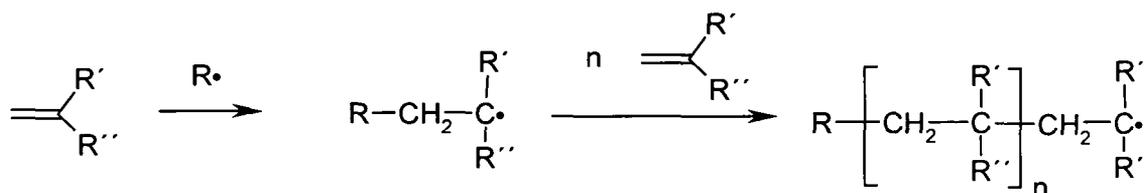
Chemische Modifizierung von Polymeren

Eine auch ökonomisch äußerst interessante und sehr erfolgversprechende Methode, Massenkunststoffe für spezielle Anforderungen maßzuschneidern, ist die chemische Modifizierung durch **Pfropfreaktionen**^{2,3}.

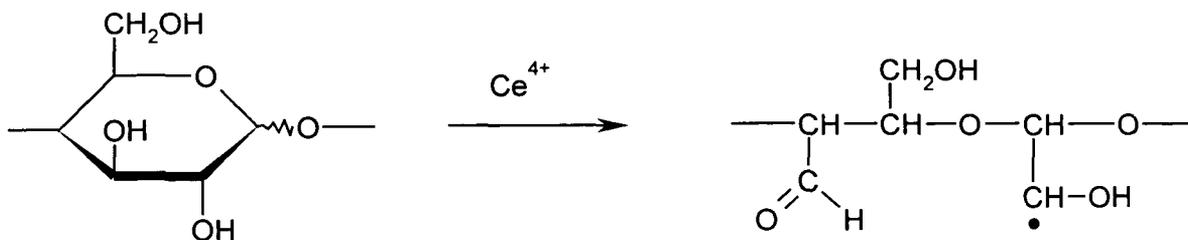
Die Herstellung von **Pfropfcopolymeren** kann, wie bei den technisch bedeutenden ABS-Copolymeren, über am Polymerrückgrat bereits vorhandene, geeignete funktionelle Gruppen, z.B. die seitenständigen Vinylgruppen von Polybutadien, geschehen.



Bei radikalischer Initiierung entstehen i.a. in einer Konkurrenzreaktion Homopolymere als Nebenprodukte.

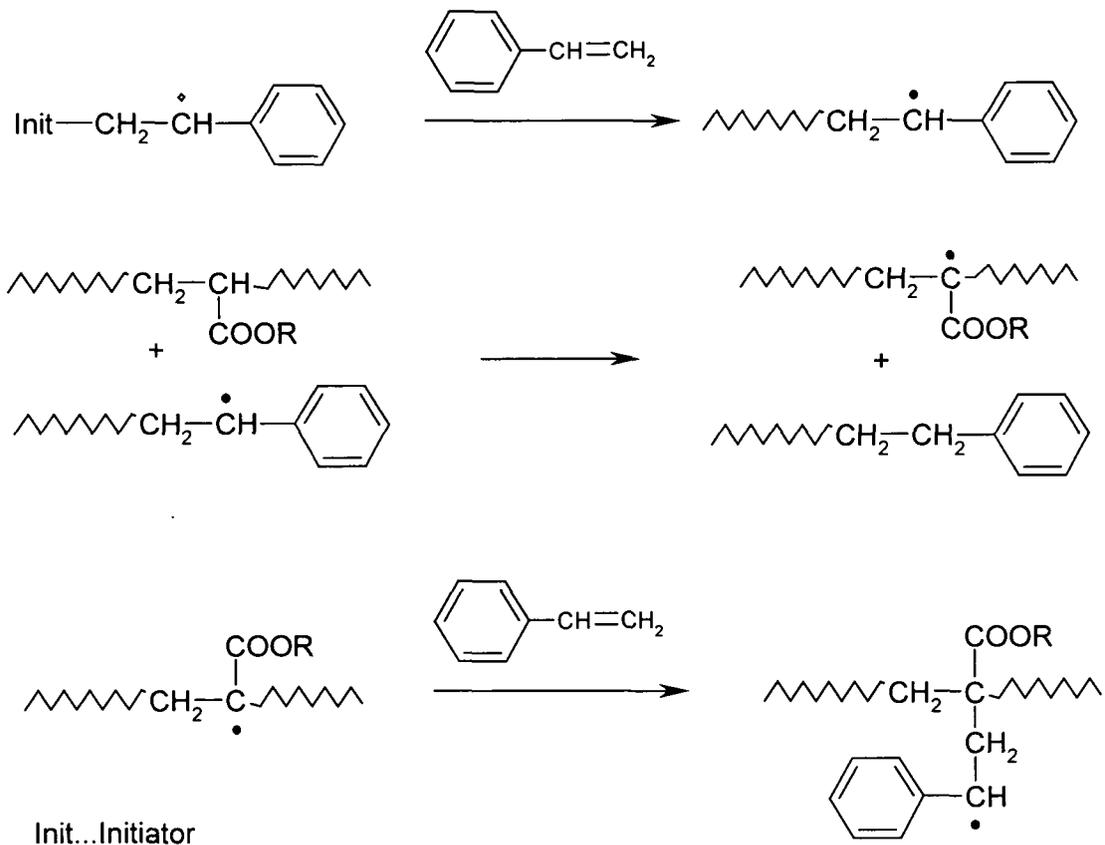


Die Bildung von Homopolymeren kann weitgehend unterdrückt werden, wenn Pfropfstellen direkt am Polymerrückgrat erzeugt werden, wie z.B. bei der Oxidation von Cellulose oder Stärke mit Ce^{4+} -Ionen.



Geht man von einem Polymer ohne geeignete funktionelle Gruppen aus, besteht das Problem vor allem darin, am Rückgrat aktive Stellen zu erzeugen, an denen dann Seitenzweige aufpfropfen können.

Die Methode der **Kettenübertragung** bietet eine Möglichkeit, aktive Stellen am Rückgrat zu erhalten. Löst man das Rückgratpolymer in dem aufzupfropfenden Monomer und gibt einen Initiator zu, so kann das Monomer zuerst homopolymerisieren und dann die aktive Radikalstelle auf das Rückgratpolymer übertragen. Als Beispiel sei die Pfropfung von Polystyrol auf Polyacrylat genannt.



Eine weitere Möglichkeit, am Polymerrückgrat Radikalstellen zu erhalten, ist die Verwendung von **H-abstrahierenden Initiatoren**. Dazu werden üblicherweise verschiedenste Peroxide eingesetzt.

Abbildung 5 zeigt zusammenfassend den Mechanismus der peroxid-initiierten radikalischen Pfropfung auf ein Polymerrückgrat und die möglichen Folge- und Nebenreaktionen.

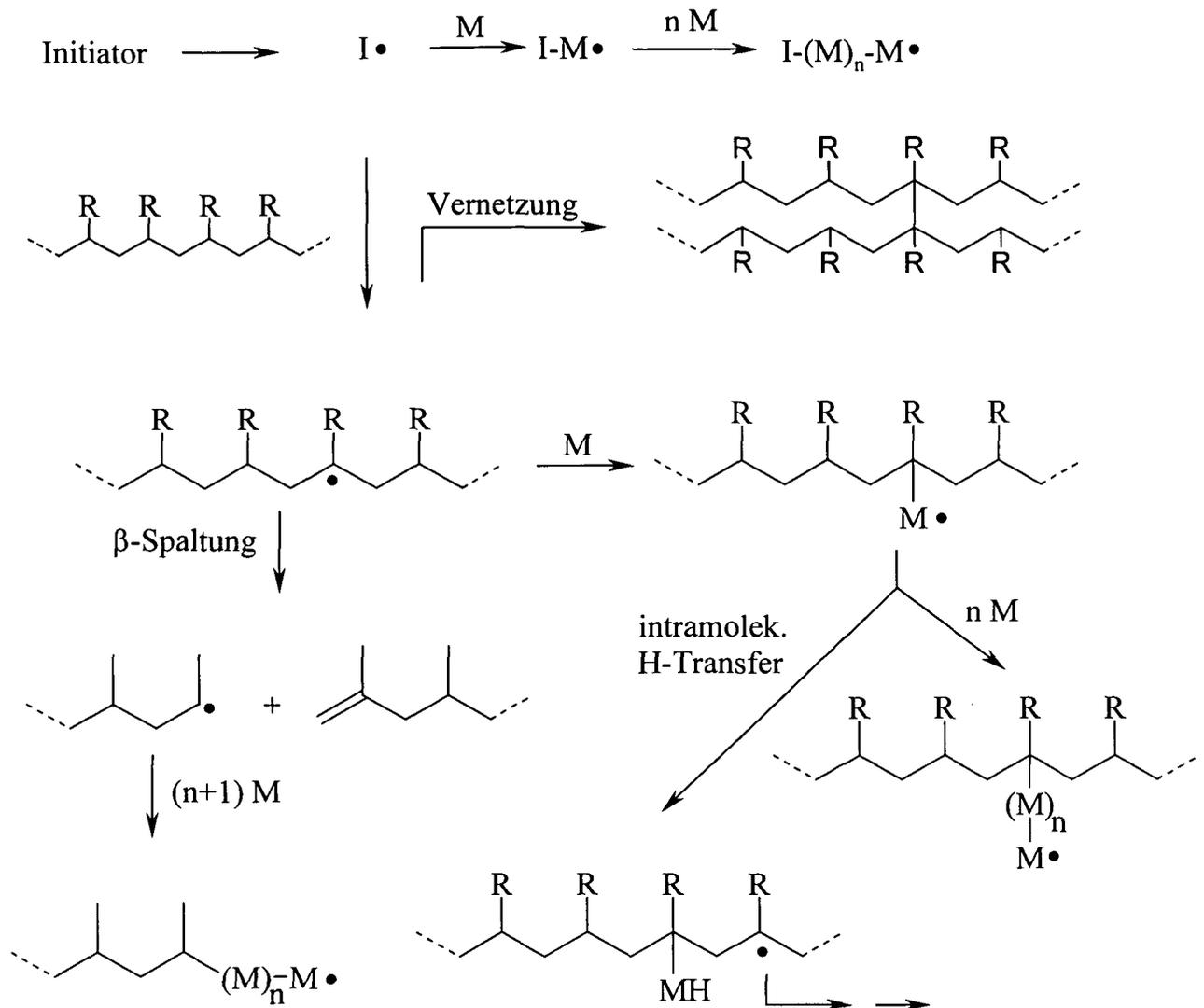


Abbildung 5: Radikalisches Pfropfen auf ein Polymerrückgrat

Das durch den Initiatorzerfall gebildete Radikal erzeugt durch H-Abstraktion ein Makroradikal, an dem dann verschiedene Folgereaktionen ablaufen können: Kettenspaltung und Bildung einer Doppelbindung und eines Radikals, Vernetzung durch Rekombination mit einem weiteren Makroradikal, oder Pfropfen durch Reaktion mit einem Monomer. Letzteres kann dann entweder zum Aufwachsen einer Seitenkette oder nach intramolekularem H-Transfer zum Aufpfropfen einzelner Einheiten und der Bildung einer neuen Radikalstelle an der selben Polymerkette führen. Die Hauptkonkurrenzreaktion zur Pfropfreaktion ist eine - natürlich unerwünschte - Homopolymerisation. Welche Reaktionen nun bevorzugt ablaufen, ist eine Frage der Reaktivität der H-Atome der Polymerkette und der Reaktivität der

Monomere gegenüber den primären Radikalen und Makroradikalen. So neigt z.B. PE zum Vernetzen, PP hingegen sehr stark zum Abbau unter β -Spaltung.

Bei all den bisher genannten Methoden wird die gesamte Polymermatrix modifiziert (Bulkmodifizierung). In vielen Fällen ist es jedoch erwünscht, die Bulkeigenschaften zu erhalten und nur die Oberfläche zu modifizieren.

Möchte man nun gezielt nur an der Oberfläche pflöpfen, kann man z.B. aktive Stellen am Rückgrat durch **ionisierende Strahlung** (energiereiche Elektronen, Gammastrahlen, Röntgenstrahlen) erzeugen. Die gebildeten Radikalstellen lösen in Gegenwart eines Monomers die Pflöpfcopolymerisation aus, wobei jedoch auch hier die Bildung von Homopolymeren niemals vollständig unterdrückt werden kann (Abbildung 6, Reaktionsweg A).

Führt man die Bestrahlung in Gegenwart von Sauerstoff, jedoch ohne Monomer durch, so bilden sich Peroxidgruppen, die relativ stabil sind. In einer späteren Reaktion kann das Polymer zum gewünschten Zeitpunkt in Gegenwart des Monomers erhitzt werden, wobei die Peroxide zerfallen und die gebildeten Radikale die Polymerisation unter Bildung von Seitketten starten (Abbildung 6, Reaktionsweg B). Bei dieser zweiten Variante werden in viel geringerem Ausmaß Homopolymere gebildet.

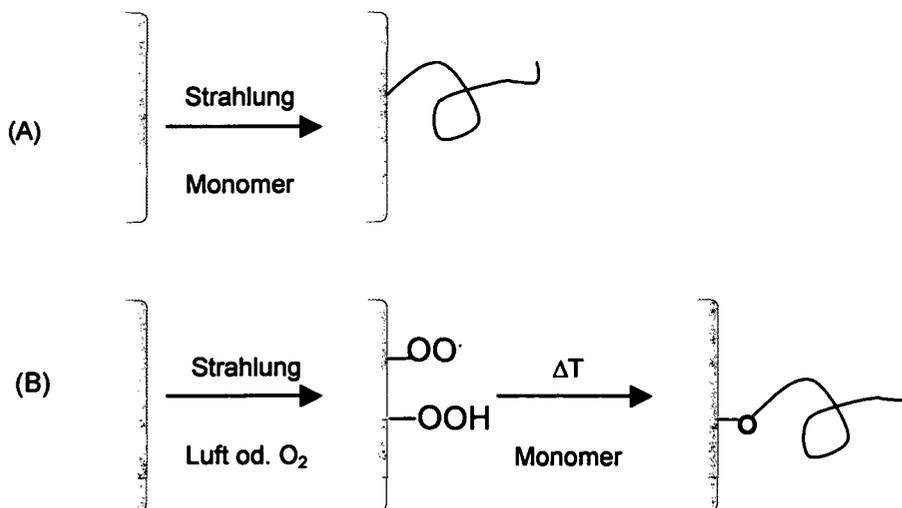
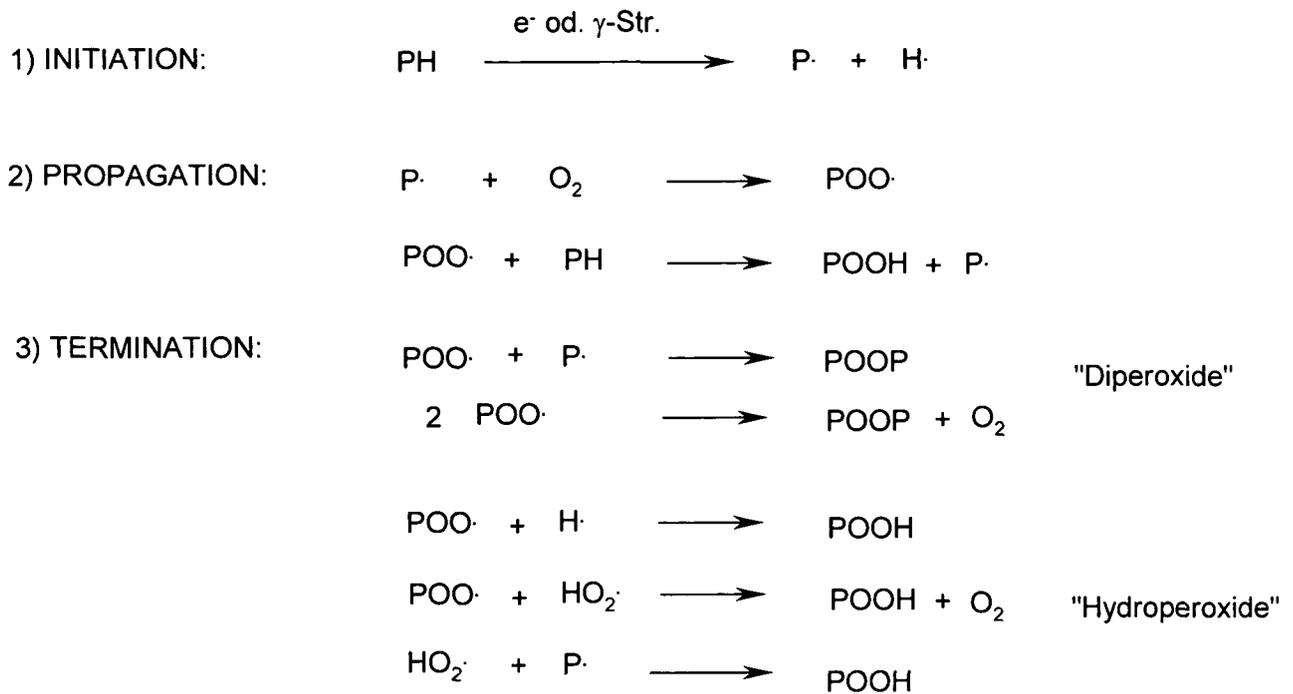


Abbildung 6: Methoden der Oberflächenpflöpfung

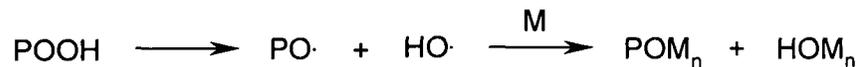
Der Mechanismus der radikalischen Pfropfung von Polymeren (P) durch Strahlung in Gegenwart von Sauerstoff ist in Schema 1 dargestellt.



"Diperoxide" \longrightarrow Pfropfcopolymere:

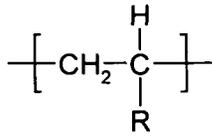


"Hydroperoxide" \longrightarrow Pfropfcopolymer + Homopolymer:

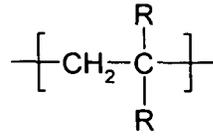


Schema 1: Peroxidationsmechanismus

Ionisierende Strahlung verursacht neben der Pfropfung auch Vernetzung und Abbau beim Polymeren; ob bevorzugt Vernetzung oder Abbau eintritt, ist von der Struktur des Polymeren abhängig.

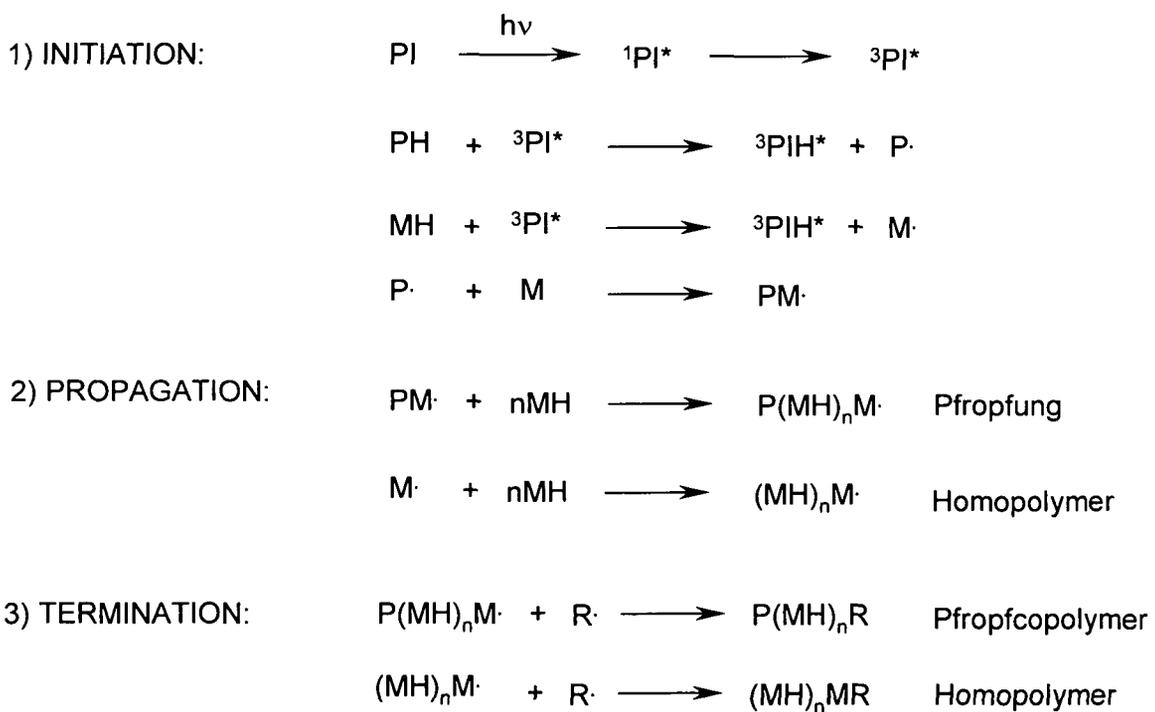


Vernetzung bevorzugt
(PE, PS, NR, PA...)



Abbau bevorzugt
(PMMA, Cellulose, Polyisobutylene...)

Eine sehr schonende Methode stellt die **photochemische Oberflächenpfpfung** dar. Dabei absorbieren Photoinitiatoren (z.B. Benzophenon) UV-Photonen und gehen zunächst in den kurzlebigen Singlett-Zustand ($^1\text{PI}^*$) und dann in den etwas stabileren Triplett-Zustand ($^3\text{PI}^*$) über. Im Triplett-Zustand kann der Initiator ein H-Atom von der Oberfläche abstrahieren und so Radikalstellen für die Pfpfung erzeugen. Der Mechanismus der photochemischen Pfpfung ist in Schema 2 dargestellt.



Schema 2: Photochemische Pfpfung

„Maßschneidern“ von Polypropylen

Wie weit das Eigenschaftsprofil eines Kunststoffes ausgehend von bekannten Monomer- und Polymerbausteines verändert und damit seine Anwendungs-

möglichkeit drastisch erweitert werden können, lässt sich am Beispiel **Polypropylen (PP)** besonders gut veranschaulichen.

PP stellt einen der am häufigsten eingesetzten Massenkunststoffe dar. Sein Einsatzbereich erstreckt sich von Verpackungsmaterialien im Haushalt, Gehäuse und Bauteile von elektrischen Haushaltsgeräten, Kofferschalen, Bauteilen im Auto, Flaschen, Folien, über hochbeanspruchte technische Teile wie Rohrleitungen bis hin zu chemischen Apparaten (Abbildung 7). Außerdem stellt PP mit ca. $0,9 \text{ g/cm}^3$ die leichteste aller Chemiefasern dar und wird zu Textilien, Teppichen und Seilen verarbeitet.

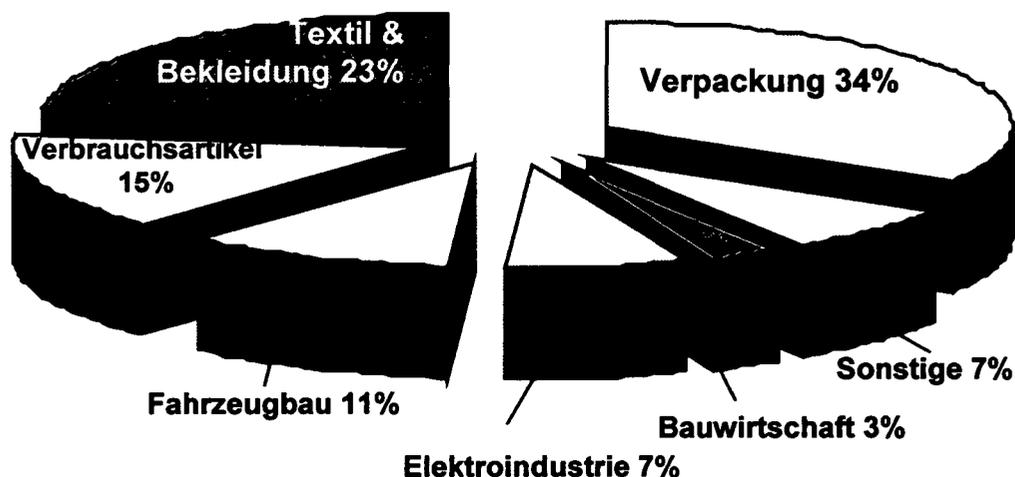


Abbildung 7: Einsatzbereiche von PP

Die großtechnische PP-Herstellung erfolgte ursprünglich durch Niederdruck-Fällungspolymerisation von Propengas an metallorganischen, von Natta (1955) stereospezifisch wirksam abgewandelten, in Kohlenwasserstoffen aufgeschwemmten Ziegler-Katalysatoren. Dabei entstehen neben hochkristallinem isotaktischen PP Anteile an ataktischem PP, die zu einem weicheren und weniger wärmebeständigen Produkt führen.

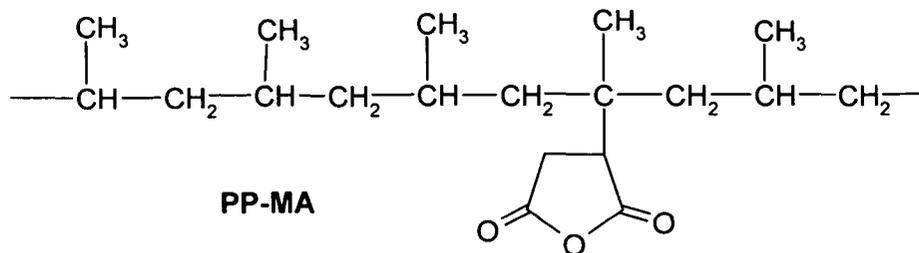
In neueren Gasphasen-Polymerisationsverfahren werden mit minimalen Anteilen an selektiv einstellbaren Hochleistungskatalysatoren mit hohem Ausstoß reine Produkte (bis 97% i-PP) gewonnen. Spezielle Verfahren mit gezielt auf unterschiedliche Homo-

und Copolymer-Typen ausrichtbaren sogenannten „Catalloy“-Katalysatorsystemen liefern z.B. direkt ohne Granulierung verarbeitbare Partikel von 0.5 bis 4 mm Durchmesser. Auf diesem Weg können auch PP-Legierungen mit normalerweise inkompatiblen, amorphen Thermoplasten hergestellt werden, bei denen eine kontinuierliche PP-Matrix mit einer feinverteilten amorphen Phase entstehen („reaktives Blenden“).

PP zeichnet sich durch gute Chemikalienbeständigkeit, hohe Härte, Rückstellfähigkeit, Steifheit und Wärmebeständigkeit aus (bis ca. 100°C bei Dauerbelastung, kurzfristig bis zu 140°C). Je höher der isotaktische Anteil, desto höher sind der Kristallinitätsgrad, Zugfestigkeit, Steifheit und Härte. Eine nachteilige Eigenschaft von PP ist die bei Temperaturen um 0°C eintretende Versprödung, die jedoch durch Block- Copolymerisation mit Ethylen und/oder Elastifizieren mit thermoplastischen Elastomeren zu wesentlich tieferen Temperaturbereichen verschoben werden kann. Funktions-Zusatzstoffe wie stabilisierende Additive (Antioxidantien, Lichtschutzmittel, UV-Absorber) verzögern die Alterung des strukturbedingt sehr oxidations- und lichtempfindlichen PPs. Durch den Zusatz von Füll- oder Verstärkungsstoffen wie Talkum oder Glasfasern können Steifheit, Wärmeformbeständigkeit und Maßhaltigkeit verbessert werden.

PP-Typen mit kontrolliertem Fließverhalten erhält man durch Zugabe organischer Peroxide beim Aufbereitungs- oder Verarbeitungsprozess. Die Molmasse wird so bewusst abgebaut und die Molmassenverteilung enger, was u.a. in geringerem Schwinden bei Spritzgussteilen und höherer Transparenz resultiert.

Setzt man der Polymerschmelze außer Peroxiden auch noch geeignete Monomere zu, so erhält man PP-Pfropfcopolymere. Durch dieses sehr kostengünstige Verfahren, die sogenannte **Reaktivextrusion**, bei der der für die Verarbeitung des Thermoplasten sowieso benötigte Extruder als Reaktor für eine vorteilhafterweise lösungsmittelfreie Umsetzung genutzt wird, werden z.B. Acrylsäure und v.a. Maleinsäureanhydrid (MA) aufgepfropft.



Durch das kovalente Einbinden von Säure- bzw. Anhydridgruppen in das Polymer, können die hydrophilen Eigenschaften und die Adhäsion verbessert, die Kompatibilität mit anderen Polymeren gesteigert und die Möglichkeit für chemische Reaktionen an funktionellen Gruppen gegeben werden. In den letzten Jahren ist die Nachfrage nach MA-modifiziertem PP⁴ als Compatibilizer für Polymer Blends deutlich gestiegen, wobei eine noch immer aktuelle wissenschaftliche Herausforderung darin zu sehen ist, eine ausreichend große Menge an Maleinsäureanhydrid unter Beibehaltung der guten mechanischen Eigenschaften und des Molekulargewichts auf das Polymergerüst zu pflanzen.

Es gibt bereits viele Studien über die Wahl geeigneter Peroxide und den Einfluß der Reaktionsbedingungen wie z.B. Temperatur und anderen Extrusionparameter. Es ist jedoch nicht gelungen Maleinsäureanhydrid in Mengen größer als 1 Gew% auf Polypropylen aufzupflanzen, ohne die genannten Nachteile in Kauf nehmen zu müssen.

Nachteile von PP wie die sehr geringe Oberflächenenergie können auf diesem Weg nicht ausreichend kompensiert werden. So kommt es z.B. beim Bedrucken, Lackieren oder Verkleben zu großen Haftungsproblemen, da die Oberflächenspannung (σ) durch die apolare Struktur sehr gering ist ($\sigma = 29-35$ mN/m, abhängig von der Vorgeschichte der Oberflächenbildung). Dies resultiert in einer unzureichenden Benetzbarkeit, die i.a. nur dann gewährleistet ist, wenn die Oberflächenenergie der Flüssigkeit (z.B. Wasser: $\sigma = 72$ mN/m) gleich oder niedriger ist als die der Feststoffoberfläche. Auch die Haftung von z.B. Glas, Metall oder anderen (polareren) Kunststoffen ist sehr gering, da durch das Fehlen von funktionellen Gruppen nur sehr schwache zwischenmolekulare Kräfte wirken können.

Es werden daher verschiedenste Methoden zur gezielten Modifizierung der Oberfläche eingesetzt, um diese zu hydrophilieren bzw. zu funktionalisieren, ohne dabei die Bulkeigenschaften zu verändern (Abbildung 8).

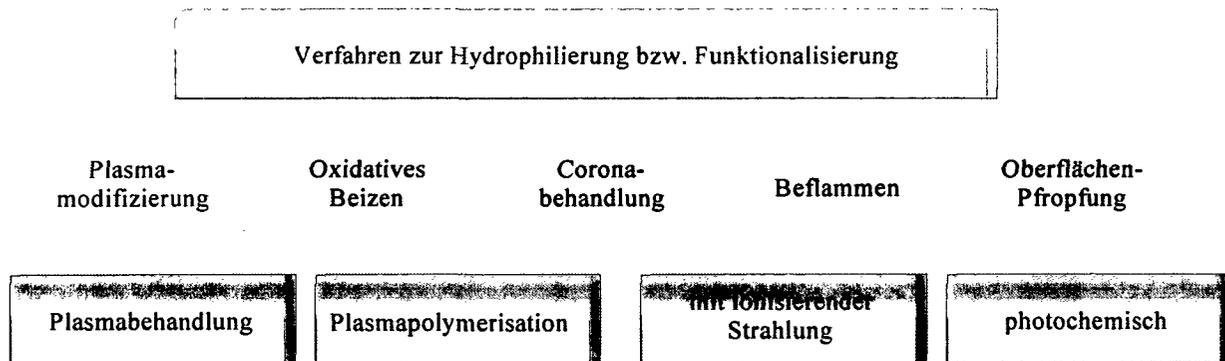


Abbildung 8: Methoden zur Oberflächenmodifizierung von PP

Die Modifizierung durch Oberflächenpfropfung erfolgt nach den bereits erwähnten Mechanismen (ionisierende Strahlung oder photochemisch). Großtechnische Anwendung findet diese Methode jedoch noch nicht.

Coronabehandlung und Beflammen werden großtechnisch zur Verbesserung der Verkleb-, Lackier- und Bedruckbarkeit eingesetzt. Vorteile sind die einfache und kostengünstige apparative Ausstattung und die Möglichkeit, kontinuierlich zu arbeiten. Nachteilig bei beiden Methoden sind eine relativ ungleichmäßige Verteilung der verschiedenen funktionellen Gruppen über die gesamte Oberfläche und die Tatsache, dass bei Lagerung von auf diese Weise modifizierten Polymeren Alterungseffekte beobachtet werden, die u.a. auf eine Restrukturierung der Oberfläche zurückzuführen sind (Migration niedermolekularer Anteile an die Oberfläche bzw. Reorientierung polarer funktioneller Gruppen in Bulkrichtung).

Das Beflammen („Kreidl-Verfahren“) wird für große, unkompliziert aufgebaute Kunststoffteile eingesetzt. Hierbei wird die Molekülstruktur der Kunststoffrandzone durch eine mit Sauerstoffüberschuss brennende Gasflamme oxidiert und damit hydrophiliert. Als Gas für den Brenner dient zumeist ein Gemisch aus Propan und Luft. Der Brenner wird in einem bestimmten Abstand (abhängig vom Mischungsverhältnis Propan/Luft) über den Kunststoffteil geführt.

Diese Behandlung ist jedoch mit größter Vorsicht durchzuführen, da die Oberfläche nicht verbrennen oder aufschmelzen darf bzw. nicht mit bei unvollständiger

Verbrennung des Gasgemisches entstehenden Produkten kontaminiert werden sollte.

Bei der Coronabehandlung, die v.a. für die kontinuierliche Modifizierung von Filmen eingesetzt wird, wird in einem Hochfrequenzfeld die Luft zwischen PP und der Elektrode ionisiert. Durch die energiereichen Ionen wird ein Blaulicht, die Corona, erzeugt. Wird nun zwischen die Elektroden ein isolierender Werkstoff (PP) gebracht, so wird seine Oberfläche mit Ionen beschossen und dadurch Radikale gebildet. Diese reagieren sehr rasch mit dem in der Luft vorhandenem Sauerstoff. Durch Zersetzung der gebildeten Peroxiden bzw. Hydroperoxiden entstehen in weiterer Folge C-OH, C=O und COOH Gruppen. Durch Kettenspaltung werden außerdem niedermolekulare oxidierte Verbindungen gebildet. Oxidiert wird natürlich nur jener Teil der Oberfläche, der im Bereich der Elektrode liegt. Daher ist dieses Verfahren nicht für Formteile mit Hinterschneidungen und Spalten geeignet. Die Steuerung der Oberflächeneigenschaften der modifizierten Polymere erfolgt über die zugeführte Energiemenge und die Behandlungsdauer. Signifikanten Einfluss haben aber ebenfalls der Abstand zwischen Elektrode und Polymeroberfläche, die Luftfeuchtigkeit und die Behandlungstemperatur.

Bei der Plasmamodifizierung kann die Art der funktionellen Gruppen auf der Oberfläche über die Auswahl des Gases gesteuert werden. Zur Erhöhung der Oberflächenenergie werden meist Sauerstoff oder sauerstoffhaltiges Plasma eingesetzt. Durch stickstoffhaltiges Plasma werden Aminogruppen generiert, fluorhaltiges Plasma führt zu einer weiteren Hydrophobierung der Oberfläche. Vorteile dieser Methode sind eine Modifizierung im oberflächennahen Bereich ohne Beeinflussung der Bulkigenschaften und eine relativ gleichmäßige Verteilung der funktionellen Gruppen über die ganze Oberfläche. Weiters können die bei nasschemischen Prozessen üblichen Nachteile wie Restlösungsmittel an der Oberfläche und das Anquellen des Substrates vermieden werden. Nachteile sind die relativ hohen Anlagenkosten, da Plasmabehandlungen im Vakuum durchgeführt werden müssen, und eine nur bedingte Steuerbarkeit der in hohem Maße systemabhängigen Prozessparameter. Abgesehen davon ist eine exakte Kontrolle der Menge an bestimmten funktionellen Gruppen an der Oberfläche schwierig.

Das Einführen funktioneller Gruppen erfolgt bei der Niederdruck-Plasmabehandlung, die bevorzugt bei komplizierteren Bauteilen eingesetzt wird, durch das Anlagern von

Fragmenten oder Atomen des Plasmagases an der Polymeroberfläche. Die Behandlung in einer Mikrowellen-Niederdruckentladung in Sauerstoffplasma beispielsweise führt im Verlaufe einer wenige Sekunden dauernde Behandlung zu einer Sättigung der Oberfläche mit verschiedenen O-funktionellen Gruppen, wie C-O, C=O, O-C=O, C-O-O usw. Parallel dazu wird die Oberfläche durch Reaktionen von atomarem Sauerstoff, bei denen flüchtige Produkte entstehen, angeätzt. Die Dauer der Behandlung darf nicht zu lange sein, da dann die Ätzreaktion überwiegen würde und der Hydrophilierungseffekt durch Abspalten der erzeugten polaren Gruppen wieder geringer werden würde. Wie beim Beflammen und der Coronabehandlung werden auch bei dieser Art der Modifizierung Alterungseffekte durch Restrukturierung der Oberfläche beobachtet.

Bei der Plasmapolymerisation werden auf der Oberfläche dünne (bis zu 1 μm), hoch vernetzte Polymerfilme abgeschieden. Als Monomere werden z.B. Acetylen, Tetramethylzinn oder Tetramethylsilan eingesetzt.

Beim Beizen mit hochkonzentrierter Chromschwefelsäure, wird die Oberfläche teiloxydiert. Allerdings kann es, insbesondere bei längeren Behandlungszeiten, durch Mattierung zu optischen Beeinträchtigungen, zu Spannungsrissen an der Oberfläche und zur mechanischen Schwächung der oberflächennahen Bereiche kommen. Durch den nach der Behandlung erforderliche Spül- und Trockenvorgang ist die Prozesszeit relativ lang (15 Minuten) und das Verfahren ist in jedem Fall aus ökologischen und physiologischen Gründen als bedenklich einzustufen.

PP-Metall-Schichtsysteme

Zur Herstellung von PP-Metall-Schichtsysteme⁵. PP-Metall-Schichtsystemen stehen prinzipiell zwei Wege zur Auswahl:

- das Aufbringen einer PP-Schicht auf eine Metalloberfläche oder
- die Metallisierung des Polymers.

Beide Wege werden großtechnisch genutzt, jedoch ist in jedem Fall der Einsatz von speziell modifiziertem PP nötig, da die Haftung zwischen PP und einer Metallaufgabe viel zu gering ist.

Das Aufbringen von **PP-Antikorrosionsbeschichtungen auf Metall** erfolgt i.a. entweder durch Pulverbeschichtung oder mittels Coextrusion.

Bei der Pulverbeschichtung wird polar modifiziertes PP (Co- oder Ppropfcopolymere) entweder als Pulver aufgesprüht und die Pulverschicht dann in einem Ofen bei ca. 200°C aufgeschmolzen (liefert Schichtdicken von 100-200 µm) oder das Metall aufgeheizt und in ein Fließbett von modifiziertem PP-Pulver eingetaucht (Schichtdicke 200-600 µm). Genutzt wird das Pulververfahren für die Innenbeschichtungen von Behältern für den Transport von Chemikalien oder auch Lebensmitteln.

Das Coextrusionsverfahren wird z.B. für Pipelinebeschichtung eingesetzt. Das Aufbringen der Gesamtschicht ist ein kontinuierlicher Prozess, bei dem die Oberfläche der Rohrleitung zuerst mechanisch mit Abstrahlmaschinen aufgeraut wird (oberfl. Rauigkeit 40-80 µm). In der Hitze wird dann eine dünne Epoxyharzschicht als Primer aufgesprüht, bis die Oberflächenrauigkeit zumindest wieder ausgeglichen ist. Die Haftung dieser Schicht erfolgt über Wechselwirkungen mit Metalloxiden auf der Stahloberfläche. Dann wird noch vor der vollen Aushärtung des Epoxyharzes durch laterale Extrusion eine 200-300 µm dicke Schicht von modifiziertem PP (Copolymere mit polaren Monomeren) aufgebracht. Abschließend wird durch mehrmalige Extrusion (abhängig von der gewünschten Schichtdicke) die PP-Außenschicht aufgebracht (1.5-2.5 mm). Das polar modifizierte PP fungiert als Haftmittel zwischen der Epoxyharzschicht und der PP-Endschicht.

Die **Metallisierung von PP** ist sowohl durch PVD-Verfahren (Physical Vapor Deposition) als auch durch indirekte galvanische Beschichtung möglich, wobei letzteres das industriell hauptsächlich genutzte Verfahren darstellt.

Zu den PVD-Verfahren gehören das sogenannte Sputtern, bei dem mit Hilfe eines ionisierten Prozessgases das abzuscheidende Material fein zerstäubt wird und sich dann auf dem Substrat ablagert, und das Bedampfen, bei dem das Metall durch widerstandsbeheizte Verdampferquellen, Lichtbogenverdampfer oder Elektronenstrahlkanonen in die Gasphase gebracht wird und sich dann auf alle kühleren Teile niederschlägt. Nachteile der PVD-Verfahren sind die Notwendigkeit, im Vakuum zu arbeiten, und die Temperaturbelastung des Kunststoffes, was zu Verformungen und dem Ausgasen von Additiven führen kann. Eine ausreichende Haftung der

Metallaufgabe wird nur bei Verwendung von PP, das nach den schon beschriebenen Verfahren oberflächenmodifiziert wurde, erzielt.

Bei der indirekten galvanischen Beschichtung wird der Nichtleiter PP zuerst mit einer dünnen leitenden Schicht versehen, auf der dann galvanisch die Endschicht aufgebracht wird. Wie aus Abbildung 9 zu ersehen ist, besteht der Gesamtprozess aus einer Vielzahl von Einzelschritten.

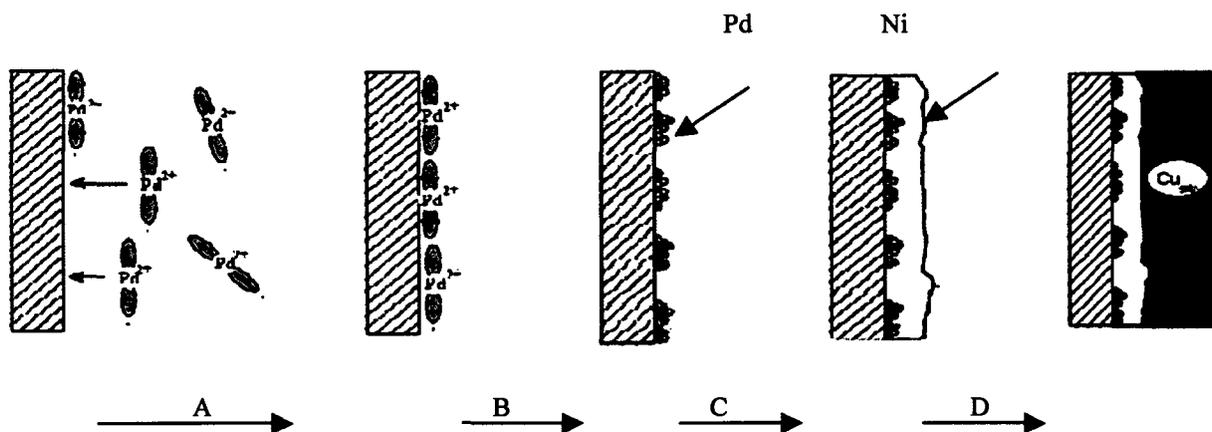


Abbildung 9: Verfahrensschritte der galvano-chemischen Metallisierung

In der ersten Stufe werden Pd^{2+} -Ionen aus einer kolloidalen Pd-Sn-Lösung an der Substratoberfläche adsorbiert (A). Durch Reduktion mit z.B. oxalsäurehaltiger Schwefelsäure wird eine mit Palladiumkeimen aktivierte Oberfläche erhalten (B), auf der anschließend chemisch Nickel als Leithilfsschicht abgeschieden wird (C). Erst dann erfolgt der erste galvanische Metallisierungsschritt (üblicherweise eine Vor- und dann die Hauptverkupferung, D). Abschließend wird galvanisch die gewünschte Endschicht aufgebracht (für den Sanitärbereich und Automobilbau meist Chrom).

Galvanisiertes PP ist v.a. als Alternative zu galvanisiertem ABS bzw. ABS-Blends von Interesse, da es billiger und leichter ist, und sich durch eine höhere Temperaturbelastbarkeit auszeichnet. Anwendungsbereiche liegen z.B. in der Sanitärindustrie (Handbrausen, Armaturen- oder Ausgussteile), wo insbesondere der Ausguss durch z.B. kochendes Wasser sehr hoch belastet wird. Ein weiterer Anwendungsbereich ist dort gegeben, wo galvanisierte Kunststoffteile noch

nachträglich eingeklipst werden müssen. Hierbei kommt es bei ABS-Teilen leicht zum Anriss der Metallschicht und damit zum Durchbruch des Teiles.

„Normal“ modifiziertes PP kann auf diesem Weg nicht metallisiert werden. Galvanisierbare PP-Typen müssen als Zusatz Pigmente (z.B. 15-30% TiO_2) oder amorphe EPR-Kautschukpartikel enthalten, die während einer Chromschwefelsäure-Beize teilweise herausgelöst werden. Wie schon erwähnt, wird beim Beizen die Oberfläche auch teiloxydiert und so hydrophiliert. Dies führt zu einer besseren Benetzung mit der sogenannten Aktivatorlösung, die kolloidal gelöste Pd-Keime enthält. Die Keime scheiden sich dann in den an der Oberfläche gebildeten Mikrokavernen ab. Eine gute Haftung wird nur dann gewährleistet, wenn die Hinterschneidungen, wie in Abbildung 10 veranschaulicht, entsprechend geformt sind („Haftung nach dem Druckknopfprinzip“).

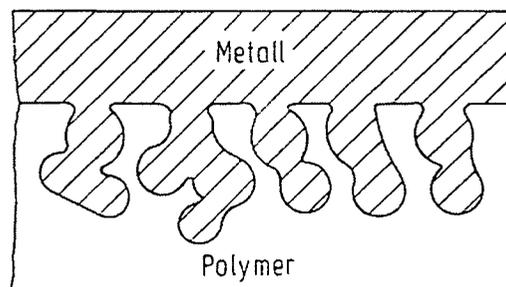


Abbildung 10: Druckknopfprinzip

Aus ökologischen und ökonomischen Gründen besteht großes Interesse daran, ein Verfahren zu entwickeln, in dem der Einsatz von Chromschwefelsäure-Beize vermieden werden kann.

In früheren Arbeiten am Inst. f. Angewandte Synthesechemie konnte bereits gezeigt werden, dass durch eine Funktionalisierung von PP mit Metall-bindenden Chelatgruppen Pd-Keime über selektive Chemisorption an der Oberfläche gebunden werden können und so eine indirekte galvanische Metallisierung ohne vorherige Beize möglich ist^{6,10} (Abb. 11).

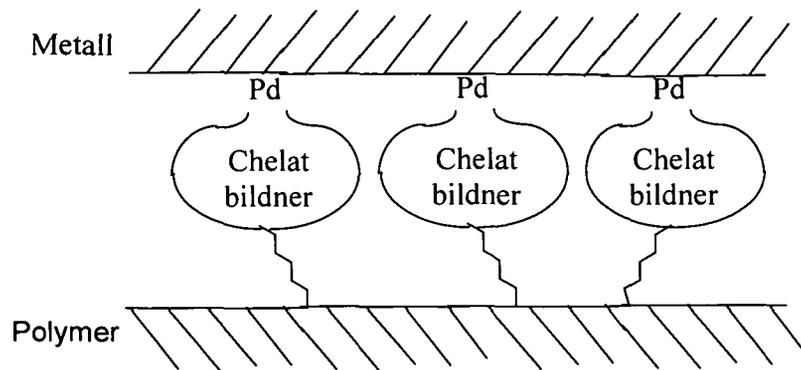


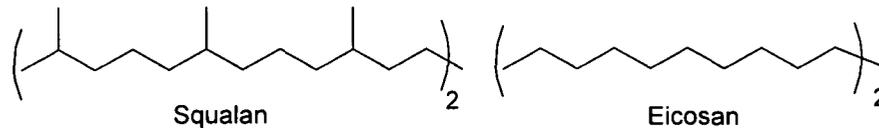
Abbildung 11: Chelatbildner als Haftvermittler

Mittels Reaktivextrusion wurden metallbindende Monomere aufgepfropft, bei denen zur Verbesserung der Löslichkeit in PP und zu einer Erhöhung der Kompatibilität von aufgepfropften Seitenketten langkettige aliphatische Spacer in die Molekülstruktur eingebaut wurden. Es zeigte sich, dass bei Methacrylaten, die dazu neigen, auch rein thermisch initiiert zu polymerisieren, unter Extrusionsbedingungen ein sehr großer Anteil an unerwünschtem Homopolymer gebildet wird. Mit temperaturstabilen Chelatfunktionalisierten aliphatischen Maleimiden konnten jedoch sehr hohe Pfropfausbeuten erzielt werden.

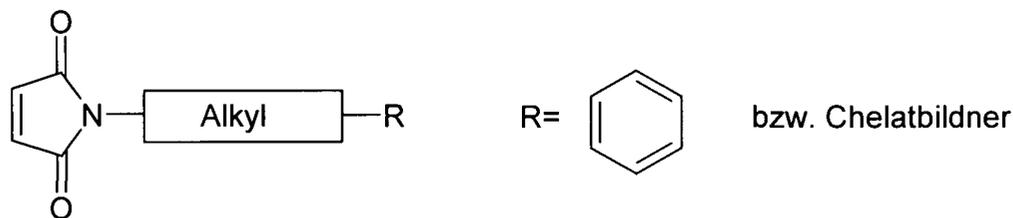
Über den Mechanismus des Pfropfens aliphatischer Maleimide auf Polyolefine und die Struktur der Pfropfcopolymere ist bisher praktisch nichts bekannt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte daher versucht werden, zu klären, ob längere Seitenketten oder – wie bei PP-g-MA - bevorzugt Einzeleinheiten aufgepfropft werden. Außerdem sollte der Einfluss verschiedener Reaktionsparameter untersucht werden. Da eine direkte Charakterisierung von funktionalisierten Polymeren schwierig und häufig nicht realisierbar ist, sollten für diese Untersuchungen oligomere Modellverbindungen herangezogen werden. Auch wenn sich Ergebnisse von Versuchen mit niedrigmolekularen Verbindungen natürlich nicht 1:1 auf Reaktionen in der Polymerschmelze umlegen lassen, so bieten sie doch den Vorteil, Pfropfprodukte mit „normalen“ Analysemethoden untersuchen zu können.

Problemstellung

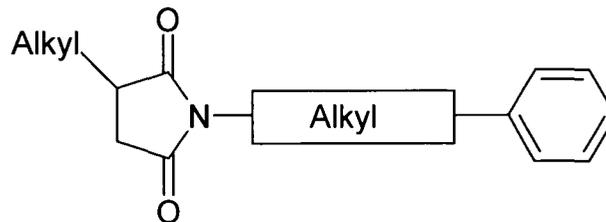
Das Ziel der vorliegenden Arbeit war eine grundlegende Untersuchung des Verhaltens von aliphatischen Maleimiden bei der peroxid-initiierten Pfropfung auf Squalan und Eicosan als oligomere Modellverbindungen für Polyolefine.



Als Monomere sollten einerseits zur Erleichtern der Analyse der Pfropfprodukte ein phenylgruppenhaltiges aliphatisches Maleimid, andererseits ein zur Metallbindung fähiges Monomer hergestellt werden.



Als Vergleichssubstanzen für die Spektroskopie sollten sowohl Homopolymere als auch Alkyl-substituierte Succinimide synthetisiert werden.



Die Pfropfreaktionen sollten in Lösung und in Masse durchgeführt werden. Die Charakterisierung der Pfropfprodukte sollte mittels ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie, UV-Spektroskopie, IR-Spektroskopie, GPC und MALDI TOF-MS erfolgen. Mit Hilfe dieser Methoden sollte festgestellt werden, wie (Seitenketten oder einzelne Einheiten) und an welcher Stelle des oligomeren Rückgrats die Monomereinheiten aufgepfropft werden.

Außerdem sollte der Einfluss von Reaktionsparametern wie Monomer- und Peroxid-Konzentration, Reaktionstemperatur und Reaktionsdauer untersucht werden.

Allgemeiner Teil

1 Synthese der Monomere und Vergleichssubstanzen

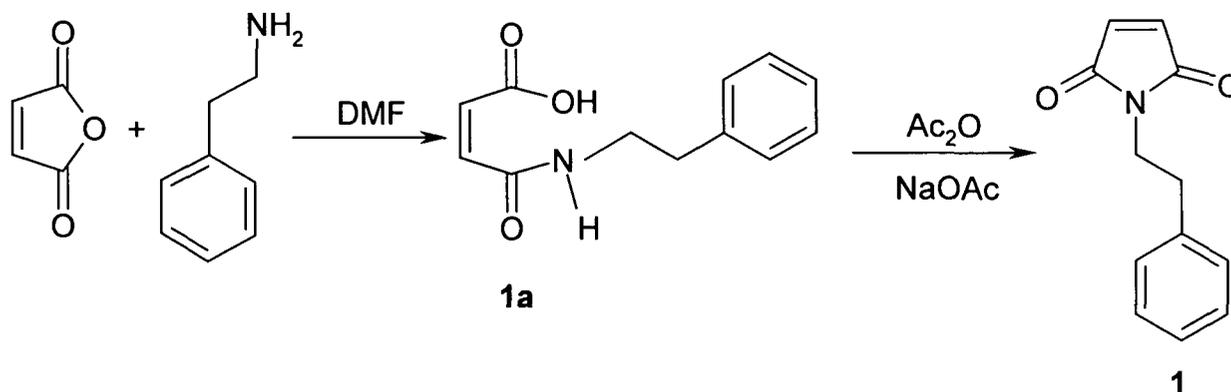
1.1 Synthese der Maleimide

Als präparativ einfach zugängliches phenylgruppenhaltiges Maleimid wurde N-Phenylethylmaleimid gewählt. Durch die Phenylgruppe sollte sowohl eine Bestimmung der Anzahl an aufgepfropften Monomereinheiten mittels UV-Spektroskopie als auch über die Verhältnisse der Integrale in $^1\text{H-NMR}$ -Spektren möglich sein.

Als zu Metallbindung befähigte Gruppe wurde eine 1,3-Diketon-Funktionalität gewählt. Zur Verbesserung der Löslichkeit der Monomere in PP und zu einer Erhöhung der Kompatibilität von Seitenketten bzw. eventuell entstehenden Homopolymeren sollte ein langkettiger aliphatischer Spacer in die Molekülstruktur eingebaut werden.

1.1.1 Synthese von N-Phenylethylmaleimid (1)

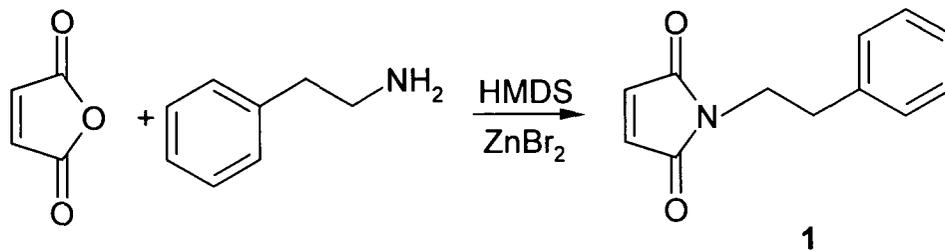
Die Herstellung von N-Phenylethylmaleimid (**1**) erfolgte in DMF unter Isolierung der Amidsäuren **1a** durch Eintropfen der Reaktionslösung in Wasser analog zu M.E. Schultz⁷. Der einschließende Ringschluß⁸ erfolgte mit Natriumacetat in Essigsäureanhydrid.



Das durch Extraktion isolierte Rohprodukt wurde nach Umkristallisieren aus n-Hexan zu 27% d. Th. erhalten.

Dieser Weg war aufwendig und lieferte niedrige Ausbeuten. Um diese zu erhöhen, wurde die Umsetzung nach P. Y. Reddy⁹ durchgeführt.

Dazu wurde die bei der Reaktion in abs. Benzol ausgefallene Amidsäure **1a** nicht isoliert, sondern in der Gegenwart von Zinkdibromid, das als Lewisäure diente, und Hexamethyldisilazan cyclisiert.

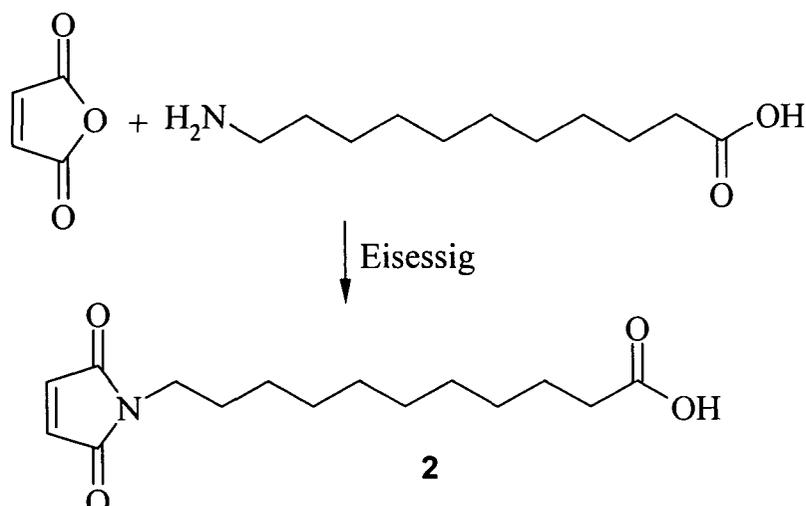


Das durch Extraktion isolierte Rohprodukt wurde nach Umkristallisieren aus n-Hexan zu 75% d. Th. rein erhalten.

1.1.2 Synthese von 11-(2,5-Dioxo-2,5-dihydro-pyrrol-1-yl)-undecansäure-12-acetyl-13-oxo-tetradecylester (**5**)

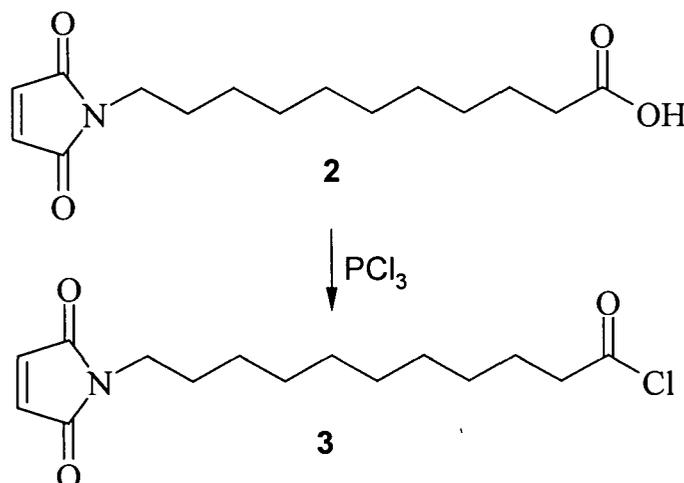
Als polymerisierbare Bausteine mit einem langkettigen aliphatischen Spacer zur Kompatibilitätserhöhung wurden 11-(2,5-Dioxo-2,5-dihydro-pyrrol-1-yl)-undecansäure (**2**) bzw. das Säurechlorid **3** hergestellt.

Die Synthese¹⁰ erfolgte durch Erhitzen von Maleinsäureanhydrid (2-facher molarer Überschuß) mit 11-Aminoundecansäure in Eisessig unter Rückfluß.

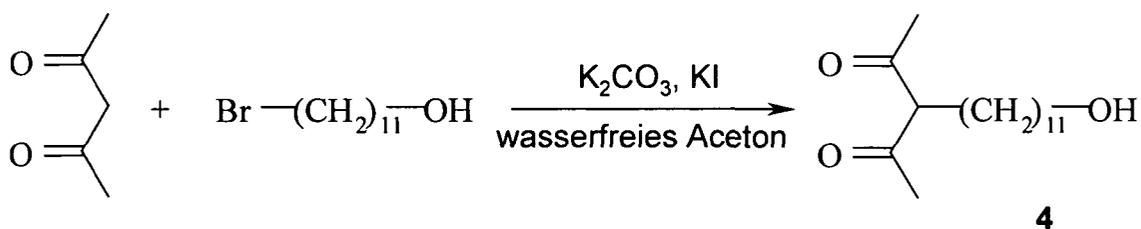


Das Produkt wurde durch Ausfällen in Wasser isoliert und nach zweimaligem Umfällen aus Methanol/Wasser **2** mit einer Ausbeute von 71% d.Th. als weißes Pulver erhalten.

Zur Herstellen des Säurechlorid **3** wurde **2** mit einem Überschuß an Phosphortrichlorid auf Rückfluß erhitzt und durch anschließendes Abziehen des überschüssigen PCl_3 quantitativ das Säurechlorid **3** erhalten¹⁰.

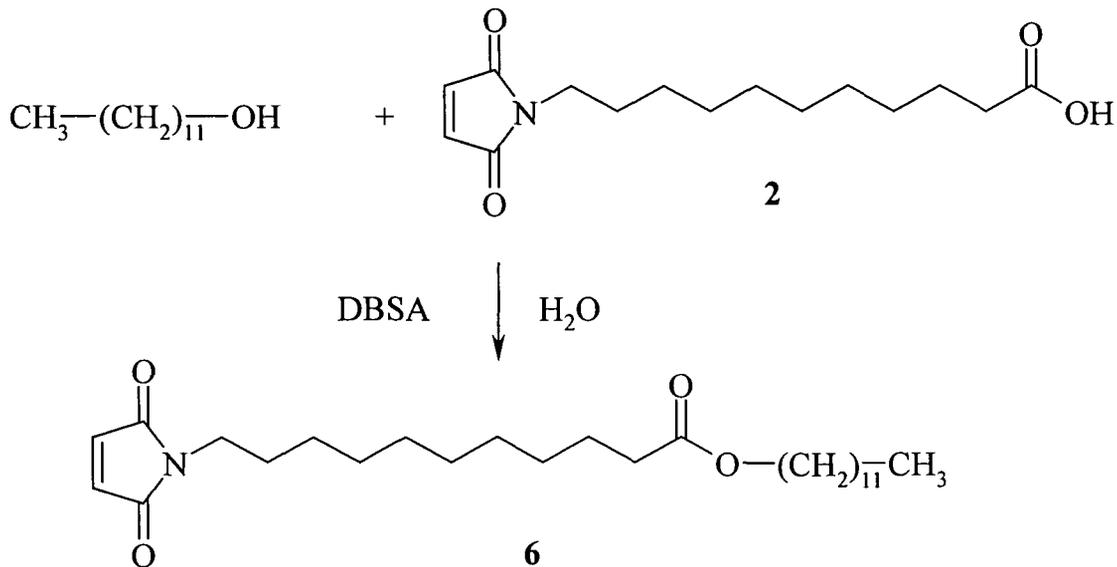


Als Chelat-Baustein wurde 3-(11-Hydroxy-undecyl)-pentan-2,4-dion (**4**) hergestellt¹¹. Dazu wurde Acetylaceton durch Kaliumcarbonat deprotoniert und anschließend mit 11-Bromundecanol und Kaliumiodid als Katalysator umgesetzt. Nach der Reinigung des Rohproduktes durch fraktionierte Kristallisation konnte das Diketon **4** zu 48% der Theorie als weiße Nadeln isoliert werden.

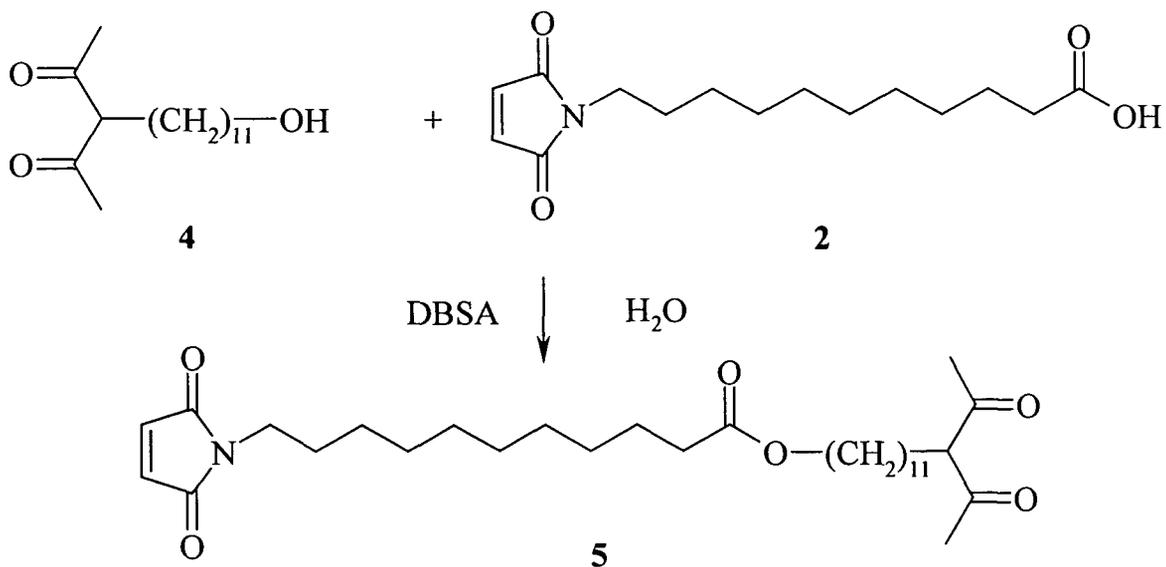


Die Synthese¹¹ des chelatgruppenhaltigen Maleimids **5** erfolgte durch Umsetzung des Säurechlorids **3** mit dem Alkohol **4** bei Raumtemperatur.

Als Modellreaktion wurde die Säure **2** zuerst mit Laurylalkohol umgesetzt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von gesättigten NaHCO_3 - und NaCl -Lösungen beendet. Das Produkt wurde extrahiert und anschließend zur Trockene eingedampft. Der so entstandene gelbe Feststoff konnte als 11-(2,5-Dioxo-2,5-dihydro-pyrrol-1-yl)-undecansäuredodecylester (**6**) identifiziert werden (Ausbeute 70 % d.Th).



Die Synthese von 11-(2,5-Dioxo-2,5-dihydro-pyrrol-1-yl)-undecansäure-12-acetyl-13-oxo-tetradecylester (**5**) wurde analog dazu durchgeführt.

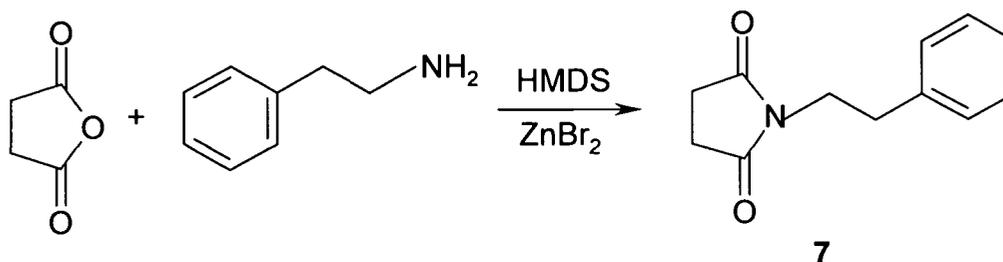


Das Rohprodukt, ein Gemisch aus ca. 75% **5** und 25% **4** wurde säulen-chromatographisch gereinigt und in 65%iger Ausbeute rein erhalten.

1.2 Synthese der Vergleichssubstanzen

1.2.1 Synthese von N-Phenylethylsuccinimid (7)

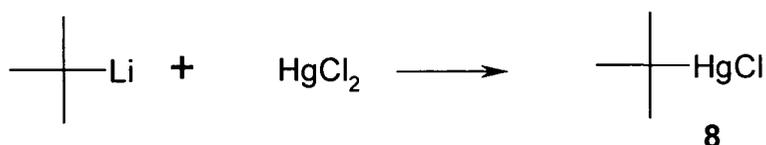
Diese Reaktion wurde wieder nach Reddy⁹ mit Hexamethyldisilazan als Base und Zinkdibromid als Lewisäure durchgeführt.



Die Ausbeute betrug 78% d. Th.

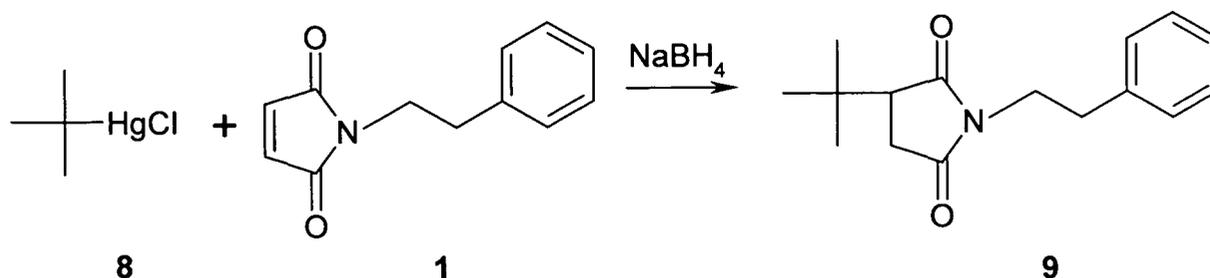
1.2.2 Synthese von tert-Butyl-N-phenylethylsuccinimid (9)

Die Synthese von tert-Butylquecksilberchlorid (8) erfolgte durch Umsetzung von tert-Butyllithium (20%iger Überschuß) mit Quecksilberchlorid in THF.



Das Rohprodukt wurde aus Methanol umkristallisiert und **8** als weiße Kristalle in 16%iger Ausbeute (65% d. Lit.¹³) erhalten.

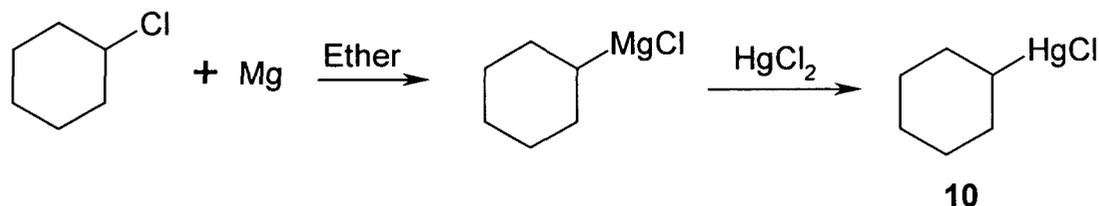
Die Verknüpfung von tert-Butylquecksilberchlorid (8) mit N-Phenylethylmaleimid (1) wurde analog zu den vom Giese et al.^{14,15} beschriebenen Reaktionen in Methylenechlorid mit NaBH₄ durchgeführt.



Die Isolieren des Rohproduktes erfolgte durch Abfiltrieren des Quecksilber-Niederschlags und Abdampfen des Lösungsmittels. Das bisher noch nicht literaturbekannte Produkt **9** wurde nach säulenchromatographischer Reinigung als weiße Kristalle mit einer Ausbeute von 56 % d. Th. erhalten.

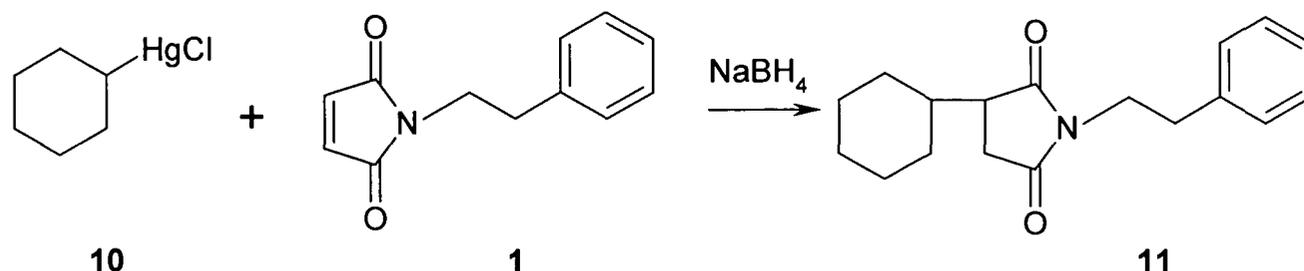
1.2.3 Synthese von Cyclohexyl-N-phenylethylsuccinimid (**11**)

Die Herstellung von Cyclohexylquecksilberchlorid (**10**) erfolgte durch Zugabe von Quecksilberchlorid zu einer aus Cyclohexylchlorid und Magnesium in Ether hergestellten Grignard-Lösung¹⁶.



Das Rohprodukt wurde und aus Ethanol umkristallisiert und so Cyclohexylquecksilberchlorid¹⁷ (**10**) als weiße Kristalle mit einer Ausbeute von 65% d.Th. erhalten.

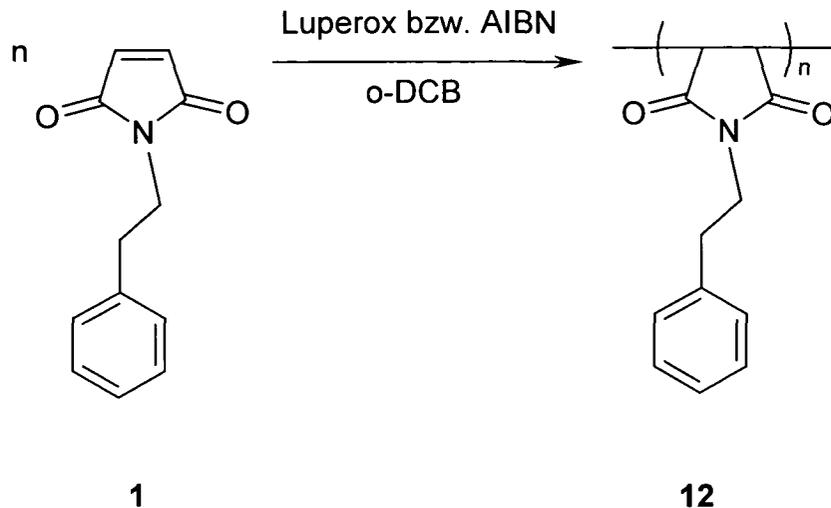
Die Synthese von Cyclohexyl-N-phenylethylsuccinimid (**11**) wurde analog zum t-Butyl-Derivat durchgeführt.



Der nach säulenchromatographischer Reinigung erhaltene beige Feststoff konnte als bisher noch nicht beschriebenes Cyclohexyl-N-phenylethylsuccinimid (**11**) identifiziert werden (Ausbeute 57% d.Th).

1.2.4 Synthese von Poly-N-phenylethylmaleimid (12)

N-Phenylethylmaleimid (**1**) und jeweils 0.1, 1 und 10 Mol% Luperox 130 wurden analog zu N. E. Lee et al.³³ in o-Dichlorbenzol gelöst und die Lösung durch Einleiten von Argon von Sauerstoff befreit. Nach achtstündigem Erhitzen auf 150°C wurde die nach Abkühlung klare Reaktionsmischung mit Petrolether versetzt und das ausgefallene Homopolymer isoliert.



12 wurden mit 44% Ausbeute bei 0.1 Mol% Luperox, 86% bei 1% Luperox und 85% bei 10 Mol% Luperox erhalten.

Alle Homopolymere zeigten bimodale Molmassenverteilung (M_n in Bereich 4000 bzw. 20000 g/mol).

Zu Vergleichszwecken wurden Homopolymere auch mit Azoisobutyronitril (AIBN), einem nicht H-abstrahierender Initiator, hergestellt. Dabei wurde **12** mit 1% AIBN in 54%iger Ausbeute und mit 10% AIBN in 78%iger Ausbeute erhalten.

2. Pfropfung auf oligomere Modellverbindungen

Im Gegensatz zum Pfropfen von Maleimiden, das bisher noch kaum untersucht wurde, gilt das radikalische Pfropfen von MA auf Polyolefine wie PE, PP oder Ethylen-Propylen-Copolymere (EP-Kautschuke, EPM) als das klassische Beispiel für diesen Reaktionstypus. Die Pfropfreaktionen werden bevorzugt in der Schmelze durchgeführt, bekannt sind aber auch Wege über Lösungen, in der Festphase oder

Oberflächenpfropfungen in der Gasphase. Anwendung finden die Pfropfprodukte z.B. als Schlagzähigkeitsverbesserer für Polyamide (EPM-g-MA) und als Kompatibilitätsverbesserer bei der Herstellung von Verbundwerkstoffen mit polaren Biopolymeren wie Cellulose und Chitin (PE-g-MA).

Da die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit vergleichend zum Pfropfen von MA diskutiert werden, soll zuerst ein Überblick über die wichtigsten und aktuellsten dazu vorliegenden Erkenntnisse gegeben werden.

2.1 Stand der Technik zum Pfropfen von MA

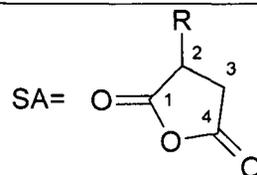
Seit den 1950er Jahren, als die erste Literatur zum diesem Thema auftauchte, ist die Anzahl von Publikationen auf ca. 750 und die der Patente auf ca. 2000 angestiegen¹⁸.

Trotz der zahlreichen Untersuchungen gelten weder der genaue Mechanismus noch die Struktur der Pfropfprodukte als vollständig aufgeklärt und es gibt zum Teil sehr widersprüchliche Literatur.

Bezüglich Struktur der gepfropften Polyolefine wurden zahlreiche Vorschläge gemacht, experimentell bewiesen wurden jedoch nur wenige davon.^{19,35} Die unmittelbare spektroskopische Analyse liefert aufgrund des geringen Gehaltes an aufgepfropftem MA in Verbindung mit der ungenügenden Empfindlichkeit der analytischen Verfahren normalerweise keine ausreichende Strukturinformation. Vor kurzem wurde eine ¹³C-NMR-Studie an PE-, EPM- und PP-Mustern durchgeführt, in der ¹³C markiertes MA sowohl in der Schmelze in einem Miniextruder (ca. 5 g) als auch in Lösung (Biphenyl) aufgepfropft wurde. Die ¹³C-NMR-Spektren der modifizierten Polyolefine wiesen eine Vielzahl von sehr intensiven neuen Signalen auf, die erst nach Synthese und NMR-Charakterisierung einer Reihe von Bernsteinsäureanhydrid-Derivaten mit niedriger Molekularmasse²⁰ zugeordnet werden konnten. In Tabelle 1 sind die Verschiebungen in ppm für Methylen (C-3) und Methinkohlenstoffatome (C-2) des Succinanhydrid-Rings (SA) der Modellsubstanzen zusammengefasst.

Tabelle 1: ^{13}C -NMR Verschiebungen in ppm für die Modellsubstanzen

R				
Substanz	a	b	c	d
$\delta \text{C}(2)$	43.2	43.4, 43.5	41.2-43.2	47.9
$\delta \text{C}(3)$	29.8	29.9	30.6-30.7	30.5
R				
Substanz	d	e	f	g
$\delta \text{C}(2)$	43.4	38.8-39.2	48.4	45.4, 46.2
$\delta \text{C}(3)$	29.8	31.3-31.7	29.9	29.4, 31.3



Mit Ausnahme von HDPE wurden bei den Produkten nur einzelne aufgepfropfte SA-Einheiten nachgewiesen. Bei HDPE wurde ein Gemisch aus monomeren, dimeren und trimeren Pfropfästen gebildet. Bei PE und EPM wurden sowohl beim Pfropfen in Lösung als auch in der Schmelze nur gesättigte Strukturen gefunden. Bei PP entstanden in der Schmelze zu ca. 50% ungesättigte Strukturen. Dabei handelt es sich um zyklische Anhydrideinheiten, die über eine exozyklische Doppelbindung an die PP-Molekülketten angelagert sind. Man nimmt an, dass diese endständig ungesättigte Pfropfstruktur durch Kettenabbau an jenen Stellen gebildet wird, an der die MA-Pfropfeinheiten an die tertiären C-Atome des PP angelagert wurden (also zuerst Pfropfung, dann Abbau). Bei PE und ethylgruppenreichen EPM-Copolymeren erfolgt die Pfropfung hauptsächlich an den sekundären CH_2 -Einheiten, wogegen bei PP und an propylgruppenreichen EPM-Typen die Pfropfung hauptsächlich an den tertiären CH-Einheiten erfolgt. Bei EPM-Typen mit einem mittleren Ethylgruppengehalt erfolgt die Pfropfung sowohl an den sekundären als auch an den tertiären C-Atomen²¹. In Abbildung 13 sind die Strukturen der Pfropfprodukte zusammenfassend dargestellt.

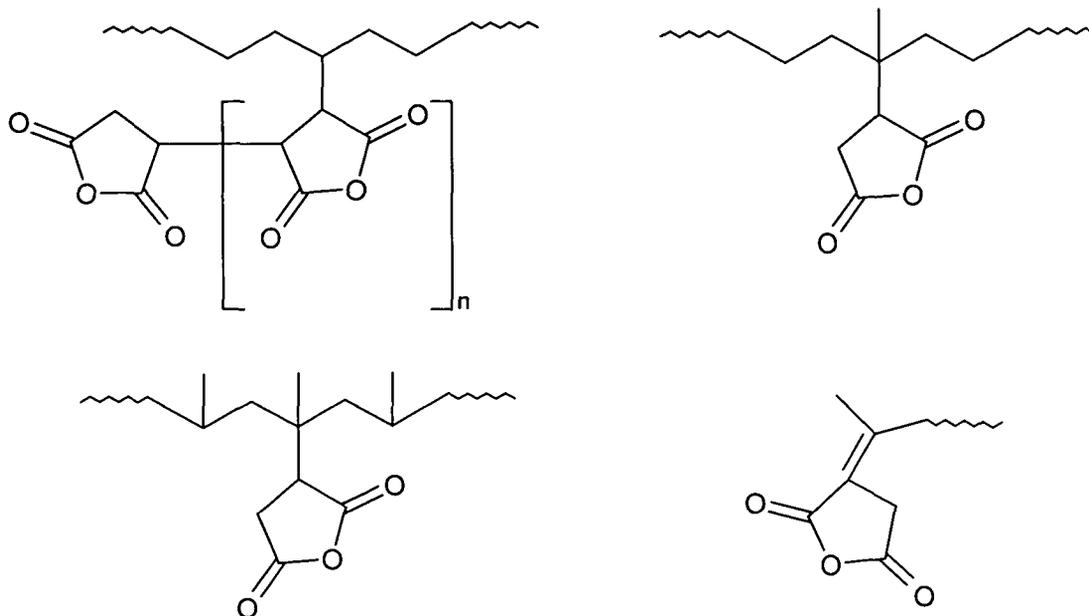


Abbildung 13: Chemische Struktur von MA-g-PE, EPM, und PP; $n=0-2$

Außer diesen Strukturen wurde vor kurzem von Yang et al.²² beim Pfropfen von PE mit ^{13}C -markiertem MA in Lösung noch eine neue Struktur nachgewiesen. Die bei 128 und 158 ppm gefundenen Signale wurden einer endständig ungesättigten Seitenkette zugeordnet (Abbildung 14).

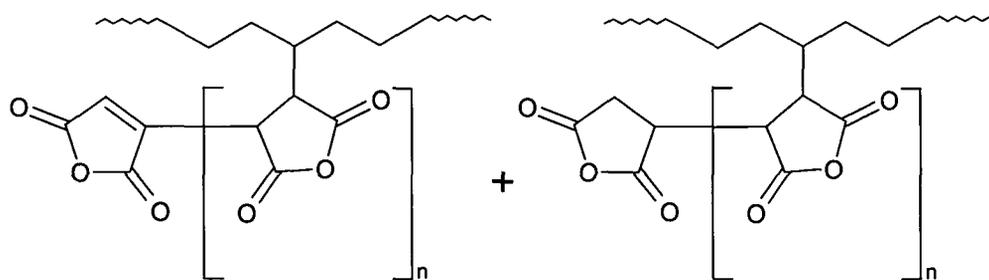


Abbildung 14: MA-PE-Pfropfprodukten

In Spektren von unmarkiertem MA-g-PE wurden solche Signale nicht beobachtet. Der vorgeschlagene Mechanismus ist in Abbildung 15 dargestellt. Das durch den Initiatorzerfall gebildete Radikal erzeugt durch H-Abstraktion ein Makroradikal, an dem MA aufpfropft. Durch intramolekularen H-Transfer (a) entstehen mehrere Single Units am selben Makromolekül. Über den Weg b werden entweder durch H-Abstraktion gesättigte Seitenketten oder durch Disproportionierung endständig ungesättigte Seitenketten gebildet.

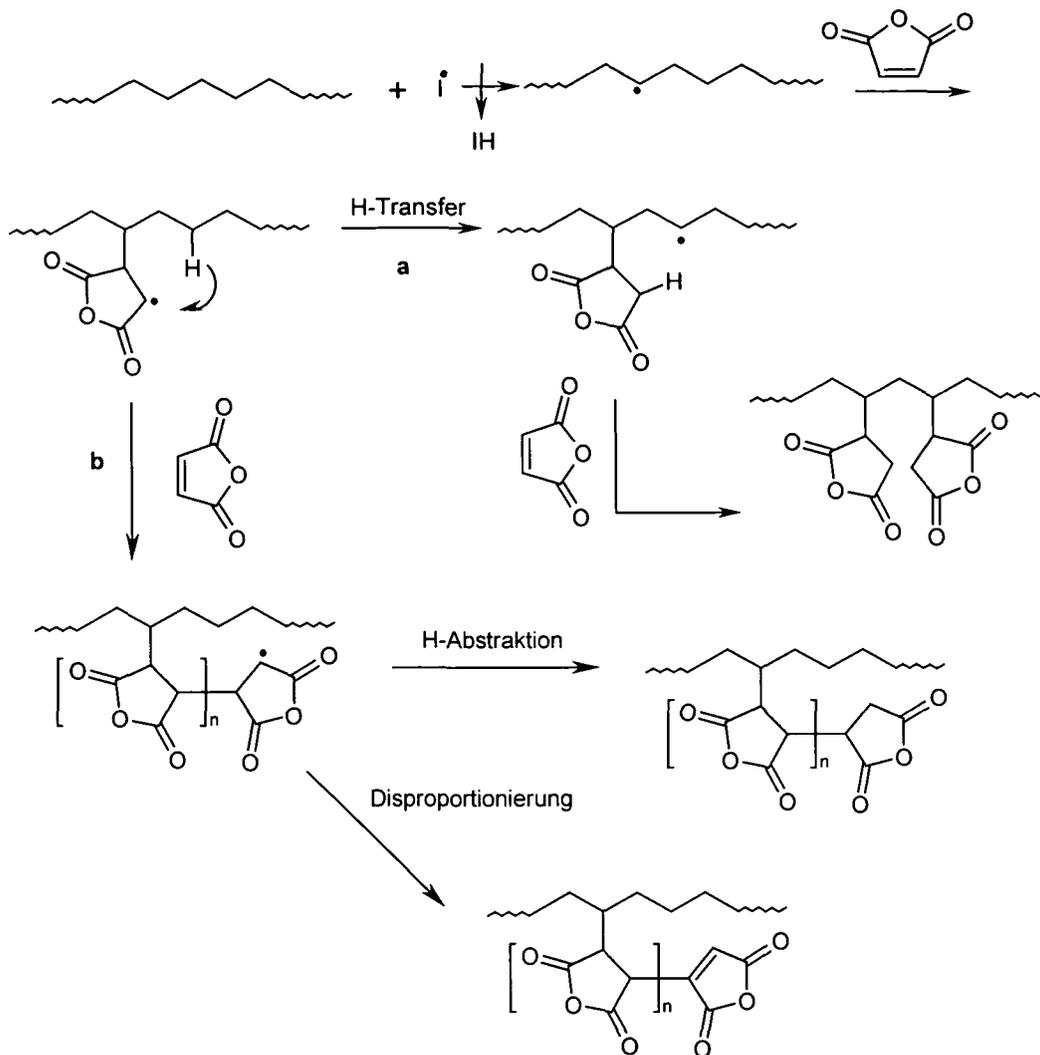


Abbildung 15: Mechanismus für das Pfropfen von MA auf Polymere

Die Pfropfprodukte wurden auch mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie untersucht. Es wurden vier schwache und breite Peaks gefunden. Das Signal bei 3.24 ppm wurde dem Methin-Proton und die Signale bei 2.94 und 2.70 ppm den Methylen-Protonen im endständigen Succinanhydriding der gesättigten Seitenkette zugeordnet. Das Proton der ungesättigten Endgruppe wurde als sehr schwaches Signal bei 6.5 ppm detektiert. Trotz eindeutig vorhandener Oligomere konnten laut ^{13}C NMR innenständige (kettenständige) Protonen nicht nachgewiesen werden.

Bei **Untersuchungen an oligomeren Modellverbindungen** wurden keine ungesättigten Strukturen festgestellt, sonst aber im großen und ganzen ähnliche Ergebnisse erhalten. Russel et al.^{23,24} schlossen aus NMR-spektroskopischen Untersuchungen, dass auf Squalan und Eicosan nur Single Units aufgepfropft werden und führten dies auf die niedrige Ceiling Temperatur von MA zurück. Von

Ranganathan et al.²⁵ wurden Dodecan, Squalan, Pristan und Trimethylcyclohexan mit [2,3-¹³C₂]MA in Masse bei 160°C gepfropft und die Produkte mittels ¹H- und ¹³C-NMR-, IR- und Massen-Spektroskopie untersucht. Als Vergleichssubstanz wurden Poly-MA und 2-Dodecen-1-yl-succinanhydrid herangezogen. Aus ¹H-NMR-Spektren schlossen die Autoren auf Grund fehlender Signale bei ca. 4.5 ppm (typisch für Homopolymere), dass nur Single Units aufgepfropft wurden. Mittels MS wurde festgestellt, dass verhältnismäßig große Mengen an Alkanen mit zwei, drei und sogar vier aufgepfropfte SA-Einheiten entstanden waren, was darauf hinweist, dass intramolekularer H-Transfer eine bedeutende Rolle beim Ablauf der Reaktion spielt. Mittels ¹³C-NMR-Spektroskopie wurde bestimmt, an welchem C-Atom (tertiär, sekundär oder primär) die Pfropfung stattfindet. Signale bei 30.8 und 31.1 wurden den Methylengruppen und Peaks bei 48.1 und 49.5 ppm den Methin-C-Atomen der aufgepfropften SA-Einheiten zugeordnet. Das Fehlen von Signalen um δ~45 ppm wurde als eindeutiger Hinweis interpretiert, dass die Pfropfung hauptsächlich an tertiären C-Atomen des Substrates stattfindet.

2.2 Pfropfen von Maleimiden

Über das Pfropfen monofunktioneller Maleimide auf Polyolefine ist nur sehr wenig bekannt. Abgesehen von der Beanspruchung von Maleimid-modifizierten Polyolefinen als Haftvermittler in einigen Patenten^{26,27,28,29} wurden bisher nur von Boutevin et al.³⁰ das Pfropfen eines fluorierten Maleimidbenzoesäureesters auf HDPE in einem Kneiter, von Malaika et al.³¹ die Reaktivextrusion von PP und N-4-Anilinophenylmaleimid und das strahleninduzierte Pfropfen von N-Phenylmaleimid auf PP beschrieben³². In früheren Arbeiten am Institut für Angewandte Synthesechemie wurde PP mit einem metallbindenden aliphatischen Maleimid mittels Reaktivextrusion modifiziert^{6,10}. Die aus all diesen Arbeiten insgesamt erhältlichen Informationen beschränken sich im großen und ganzen darauf, dass Maleimide auch ohne Peroxidzusatz gepfropft werden können und dass mit Peroxid sehr hohe Pfropfausbeuten möglich sind.

Untersuchungen an oligomeren Modellverbindungen, die genauere Aussagen über die Struktur der Pfropfprodukte erlauben, wurden bisher nur von Lee und Russell³³ und in einer früheren Arbeit am Institut von Sulek et al.^{10,34} durchgeführt. Lee und

Russel untersuchten das Pfropfen von N-Methylmaleimid auf Squalan, Eicosan und PE, wobei mittels ^1H NMR nur das Aufpfropfen von Single Units festgestellt wurde (ca. 7.7 Einheiten pro Eicosan-Molekül, 6-11 bei Squalan). Dies wurde damit begründet, dass die Reaktion oberhalb der Ceiling Temperatur durchgeführt wurde. In einer etwas späteren Arbeit wurde dies aber revidiert und die starke Tendenz zu intramolekularer H-Abstraktion bei der Propagation als Hauptgrund für das Entstehen von Single Units angegeben¹⁹. Von Sulek et al.¹⁰ wurde N-Phenylmaleimid auf Squalan, Eicosan und Tetramethylnonan gepfropft und Produktgemische von Single Units und Kurzketten mit durchschnittlich 3-4 Einheiten erhalten.

Um Aussagen über die Struktur der bei Pfropfen aliphatischer Maleimide entstehenden Produkte (Seitenketten oder einzelne Einheiten und Position der Pfropfäste am oligomeren Rückgrat) und den Einfluss verschiedener Reaktionsparameter treffen zu können, wurde in der vorliegenden Arbeit N-Phenylethylmaleimid (1) in Lösung und in Masse auf Squalan und Eicosan aufgepfropft und die Produkte mittels IR-, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, UV-Spektroskopie, GPC und MALDI-TOF-Massenspektrometrie untersucht. Die Bestimmung des Anteils an gepfropftem Oligomer erfolgte mittels GC.

Als Initiator für die Pfropfreaktion wurde 2,5-Dimethyl-2,5-bis-(tert-butylperoxy)-hex-3-in (Luperox 130) verwendet, ein auf Grund seiner Halbwertszeit und seiner Reaktivität in Hinblick auf H-Abstraktion für die Pfropfung von Polyolefinen mittels Reaktivextrusion häufig eingesetztes Peroxid. Die Halbwertszeit von Luperox 130 liegt bei 150°C bei 45 min³⁵, bei 200°C bei 0.74 min. Das Zerfallschema von Luperox ist in Abbildung 16 dargestellt.

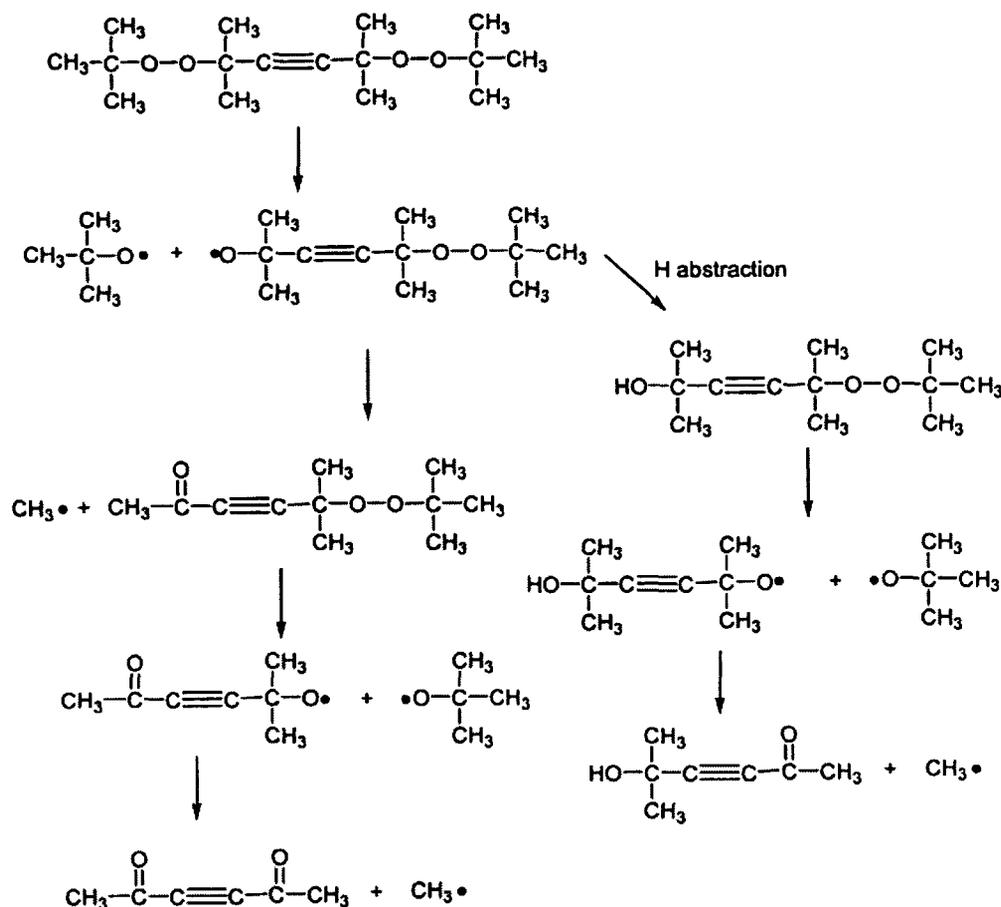


Abbildung 16: Zerfallsschema von Luperox 130

Beim Zerfall gebildete Alkoxyradikale sind bekannterweise sehr reaktiv in Hinblick auf die Abstraktion von H-Atomen sowohl bei Oligomeren als auch bei Polyolefinen. Die in einer Folgereaktion bei den in der Reaktivextrusion üblichen hohen Temperaturen entstehenden Methylradikale abstrahieren i.a. keine H-Atome, sondern initiieren v.a. die Homopolymerisation. Da die β-Spaltung der Alkoxyradikale eine höhere Aktivierungsenergie hat als die H-Abstraktion, steigt der Verlust an H-abstrahierenden Initiatorradikalen bei steigender Temperatur. Schätzungen haben ergeben, dass bei Standardpfropftemperaturen 25-50% der Alkoxyradikale durch β-Spaltung verloren werden.

2.2.1 Pfropfen der Oligomere in Lösung

Als Lösungsmittel wurde o-Dichlorobenzol (o-DCB) ausgewählt, da es einen ausreichend hohen Siedpunkt aufweist (180°C) und auch für spätere

Untersuchungen mit Polyolefinen geeignet ist. Die Pfropfreaktionen wurden unter sorgfältigem Ausschluss von Sauerstoff durchgeführt. Versuche ohne Entfernung des Sauerstoffs aus der Reaktionslösung durch Argonspülung ergaben kein Pfropfcopolymer.

2.2.1.1 Durchführung der Pfropfversuche

Die Pfropfversuche wurden in einer Apparatur bestehend aus einem 20 ml Penicillinfläschchen, verschlossen mit einem Teflonseptum und ausgestattet mit einem Magnetrührstäbchen, durchgeführt. Die Pfropfreaktionen wurden bei 150°C durchgeführt. 2 Mol% Initiator (bezogen auf Oligomer), gelöst in abs. o-Dichlorbenzol, wurden bei 150°C zugegeben und nach 10 Minuten eine Lösung von 10 Mol% **1** (bezogen auf Oligomer) in abs. o-Dichlorbenzol über einen Zeitraum von 10 Minuten zugetropf. Die Reaktionslösung wurde noch 8 Stunden bei 150°C gerührt und dann auf Raumtemperatur abgekühlt, wobei alle Reaktionsgemische klar blieben. Durch Zugabe von Petrolether (PE) wurde ein Teil der Produkte gefällt und abzentrifugiert (**Fraktion 1**), im Trockenschrank unter Vakuum über Nacht getrocknet und die Ausbeute an Pfropfcopolymer gravimetrisch ermittelt. Von der übrigen Lösung wurden PE und o-Dichlorbenzol abdestilliert und nicht modifiziertes Oligomer durch Kugelrohrdestillation im Hochvakuum abgetrennt (**Fraktion 2**). Dies war aufgrund des hohen Siedepunkts bei Eicosan und insbesondere bei Squalan sehr aufwendig und langwierig. Mittels GC wurde überprüft, ob o-Dichlorbenzol und Oligomere vollständig abgetrennt werden konnten.

2.2.1.2 GC-Analytik

Durch die GC-Untersuchungen sollte geklärt werden, wie groß der Anteil der gepfropften Menge an Oligomer ist und ob bzw. wann alles Maleimid abreagiert. Dazu wurde von jedem Ansatz vor Reaktionsbeginn ein GC aufgenommen, während der Reaktion mehrmals Proben gezogen und auch das Reaktionsgemisch nach beendeter Reaktion mittels GC untersucht.

Es zeigte sich, dass nach einer Stunde schon ca. 95% des Maleimids verbraucht sind und am Ende der Reaktion kein Maleimid mehr detektiert werden konnte. Das

heißt also, dass das eingesetzte Maleimid entweder homopolymerisiert oder aufgepfropft wird.

Ein neu entstandener Produktpeak konnte nicht festgestellt werden, was aber auch nicht zu erwarten war, da Pfropfprodukte aufgrund des Molekulargewichts nicht am GC messbar sein sollten.

Auch die Menge an eingesetztem Oligomer wurde vor und nach der Reaktion bestimmt und aus der Differenz der Anteil an gepfropftem Oligomer berechnet. Für Squalan wurden Werte von 1.8 Gew% und für Eicosan 2.9 % ermittelt. Es wurde also ein nur überraschend geringer Anteil an Oligomer tatsächlich gepfropft. Trotz der in Squalan enthaltenen tert. C-Atome, die in Hinblick auch H-Abstraktion viel reaktiver sind, scheint Eicosan das reaktivere Substrat zu sein.

Von Drillieres et al.³⁶ wurde Squalan in Masse mit Butylacrylat in Gegenwart von Luperox gepfropft und festgestellt, dass dabei durch β -Spaltung niedrigmolekulare Produkte des Squalans entstehen. Um zu überprüfen ob Squalan in Lösung solche Produkte bildet, wurde die Reaktion ohne Monomerzugabe durchgeführt. Dabei wurde kein neuer Peak im GC detektiert.

Nimmt man an, dass das ganze eingesetzte Monomer gepfropft wurde, so kann man aus der Einwaage an N-Phenylethylmaleimid (**1**) und dem mittels GC quantifizierten Anteil an gepfropftem Oligomer die theoretisch zu erwartende Menge an Produkt berechnen. In Tabelle 2 sind diese Werte den tatsächlichen Auswaagen gegenübergestellt.

Tabelle 2: Gegenüberstellung von theoretischer und beobachteter Ausbeute

Oligomer	Einwaage 1 [mg]	gepfropftes Oligomer [mg] ⁺	Auswaage theoret.[mg] ⁺⁺	Fr. 1 [mg]	Fr. 2 [mg]	Auswaage Fr. 1 + Fr. 2 [mg]	Abweichung [%] ⁺⁺⁺
Eicosan	77.6	29.0	106.6	28.0	81.1	109.1	+2.3
Squalan	144.8	54.0	198.8	47.8	162.2	210	+5.4

⁺ Werte mittels GC bestimmt

⁺⁺ Einwaage 1 + gepfropftes Oligomer laut GC-Analytik

⁺⁺⁺ Abweichung von der theoretischen Auswaage

Wie man sieht, weichen die experimentellen Werte nur in sehr geringem Ausmaß von der theoretischen ab.

2.2.1.3 IR-Analytik

IR-Spektroskopie stellt zur Zeit die meist genutzte Methode zur Identifizierung und Quantifizierung von auf Polyolefine gepfropften Funktionalitäten dar. Für quantitative Bestimmungen wird meist die Intensität einer typ. Bande der gepfropften Gruppe relativ zu einer Referenzbande des polymeren Rückgrats bestimmt und mit Hilfe einer Eichgerade, die anhand von Vergleichsverbindungen erstellt wird, aus der Bandenintensität die Konzentration ermittelt. Davon abgesehen, können auch Informationen über die Struktur der gepfropften Gruppen erhalten werden. So kann man z.B. laut Literatur^{37,35} bei MA-g-PP anhand der typischen C=O Bande im Bereich von 1780-1800 cm^{-1} erkennen, ob Single Units oder oligomere Einheiten aufgepfropft wurden. Liegen Single Units vor, so liegt das Absorptionsmaximum bei 1792 cm^{-1} , bei oligomeren Einheiten verschiebt es sich zu 1784 cm^{-1} . Eindeutige Aussagen sind aber nur möglich, wenn die Anwesenheit α,β -ungesättigter Anhydride ausgeschlossen werden kann, da deren Absorptionsmaximum ebenfalls im Bereich der oligomeren Einheiten liegt.

In Hinblick auf spätere Pfropfungen an Polyolefinen wurden auch die Modellverbindungen mittels IR-Spektroskopie untersucht. Feststoffe (Fraktion 1, Succinimide, Eicosan) wurde als KBr-Presslinge, die wachsartige Fraktion 2 und Squalan als Film zwischen zwei KBr-Plättchen gemessen. Abbildung 17 zeigt Spektren von **1**, Homopolymer **12** und den Alkylsuccinimiden **9** und **11**. In Abbildung 18 bzw. 19 sind die Spektren von Eicosan bzw. Squalan und beiden Fraktionen der Pfropfprodukte dargestellt.

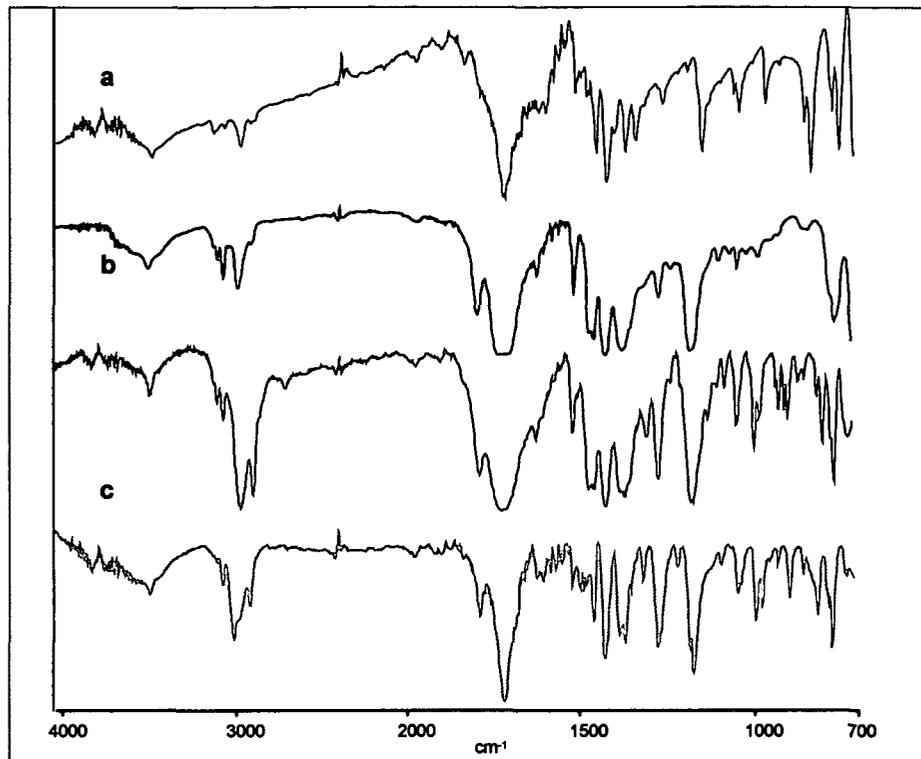


Abbildung 17: IR Spektren von **1** (a), Homopolymer **12** (b), Cyclohexyl-N-phenylethylsuccinimid (**11**) (c) und t-Butyl-N-phenylethylsuccinimid (**9**) (d)

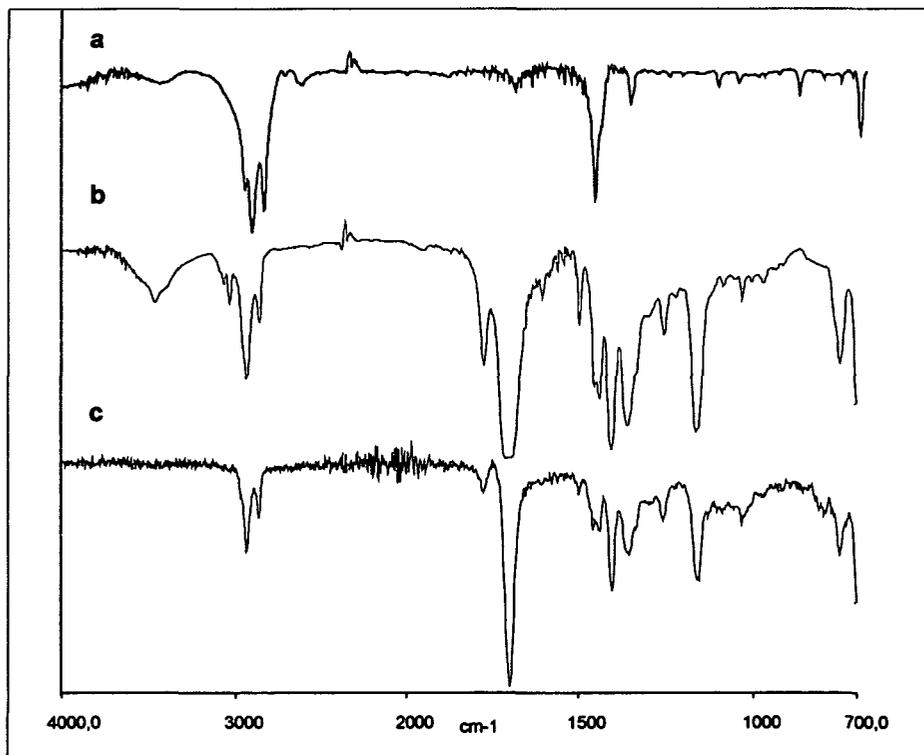


Abbildung 18: IR-Spektren von Eicosan (a), 1.Fraktion 1-g-Eicosan (b) und 2.Fraktion 1-g-Eicosan (c)

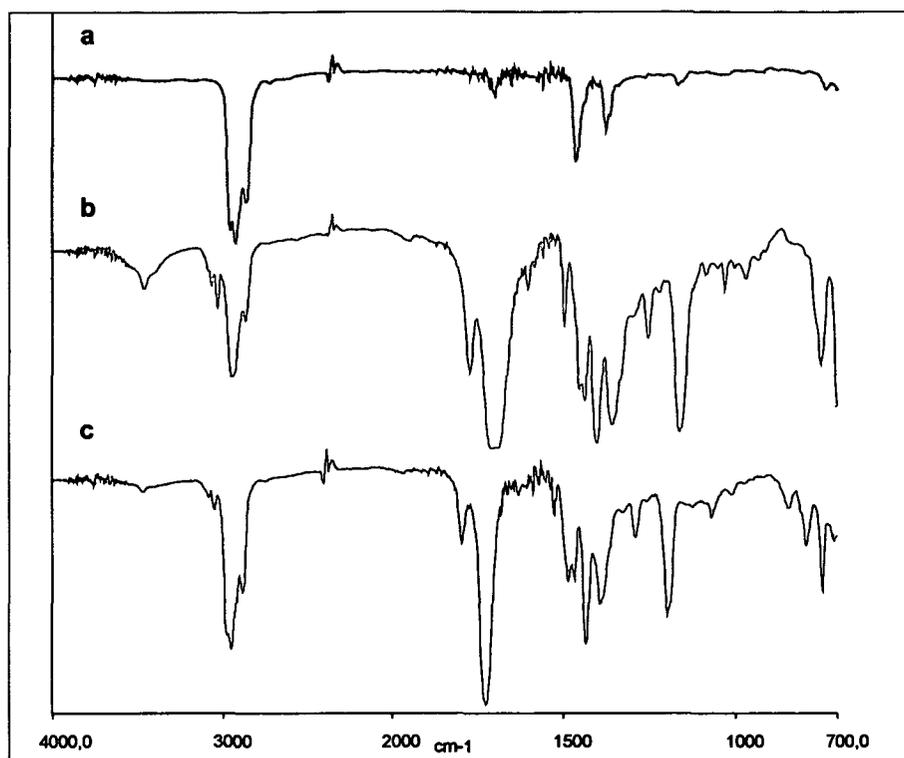


Abbildung 19: IR-Spektren von Squalan (a), 1.Fraktion 1-g-Squalan (b) und 2.Fraktion 1-g-Squalan (c)

Wie man deutlich erkennen kann, liefern sowohl das Monomer als auch die Modellsuccinimide **9** und **11** im Bereich der C=O-Absorption Absorptionsbanden mit nur einem Maximum bei 1702, 1700 bzw. 1694 cm^{-1} . Beim Homopolymer hingegen ist die Bande stark verbreitert und das Maximum liegt bei 1690 und 1713 cm^{-1} . Bei den Pfropfprodukten ist ein sehr deutlicher Unterschied zwischen den Fraktionen 1 und 2 zu sehen. Bei den mit Petrolether fällbaren Fraktionen findet man breite Banden mit 2 Maxima (1695 und 1710 cm^{-1} bei 1-g-Eicosan bzw. 1695 und 1707 cm^{-1} bei 1-g-Squalan), die nur destillativ isolierbaren Fraktionen zeigen sehr scharfe Banden mit nur je einem deutlich erkennbaren Maximum (1698 cm^{-1} bei 1-g-Eicosan bzw. 1700 cm^{-1} bei 1-g-Squalan). Dies deutet darauf hin, dass in der nicht fällbaren Fraktion v.a. Produkte enthalten sind, auf die nur Single Units aufgepfropft wurden. In den durch Fällung isolierten Fraktionen scheinen hingegen auch Kurzketten-Produkte vorzuliegen, worauf ja auch die schlechtere Löslichkeit dieser Fraktion schon hindeutet. Ein signifikanter Unterschied zwischen dieser Fraktion und dem Homopolymer ist nicht zu erkennen, das Vorliegen langer Ketten resultiert nur in einer noch stärkeren Bandenverbreiterung. Zur besseren Veranschaulichung ist in

Abbildung 20 der C=O-Absorptionsbereich von **12** und den Eicosan-Produkten vergrößert dargestellt.

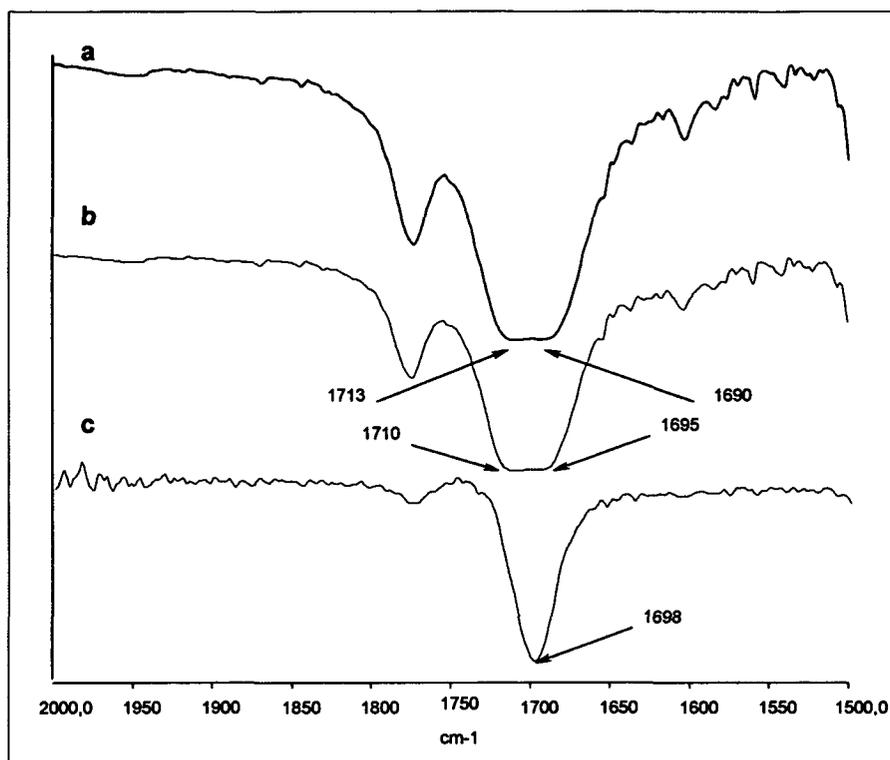


Abbildung 20: Ausschnittsvergrößerung der Spektren von Homopolymer **12** (a), 1-g-Eicosan 1.Fraktion (b) und 1-g-Eicosan 2.Fraktion (c)

Um die Anzahl an aufgepfropften Einheiten zu quantifizieren, sind, wie bereits erwähnt, eine Referenzbande des Pfropfsubstrats und eine Eichgerade nötig. Dazu wurde einerseits versucht, eine geeignete Bande zu finden und andererseits, homogene Mischungen aus Oligomeren und N-Phenylethylsuccinimid (**7**) herzustellen. Beides gelang leider nicht, da – wie aus Abbildung 17, 18 und 19 zu erkennen ist – die Pfropfsubstrate im selben Bereich absorbieren wie die Succinimid-Einheiten und N-Phenylethylsuccinimid in Eicosan bzw. Squalan nicht gut genug löslich ist.

2.2.1.4 NMR-Analytik

Mittels NMR Spektroskopie sollte geklärt werden, ob als Nebenprodukt Homopolymer entstanden war, wieviele Einheiten pro Substratmolekül gepfropft wurden, ob es sich

um Single Units oder um Kurzketten handelt, und ob bei Squalan die Pfropfung wie bei MA-g-Squalan bevorzugt an den tert. C-Atomen stattfindet.

2.2.1.4.1 $^1\text{H-NMR}$

Um zu untersuchen, in welchem Bereich die Signale der Succinimid-Protonen liegen, wurden Spektren der Alkyl-substituierten Modellverbindungen **9** (Abbildung 21) und **11** (Abbildung 22) und der Homopolymere **12** (Abbildung 23) aufgenommen.

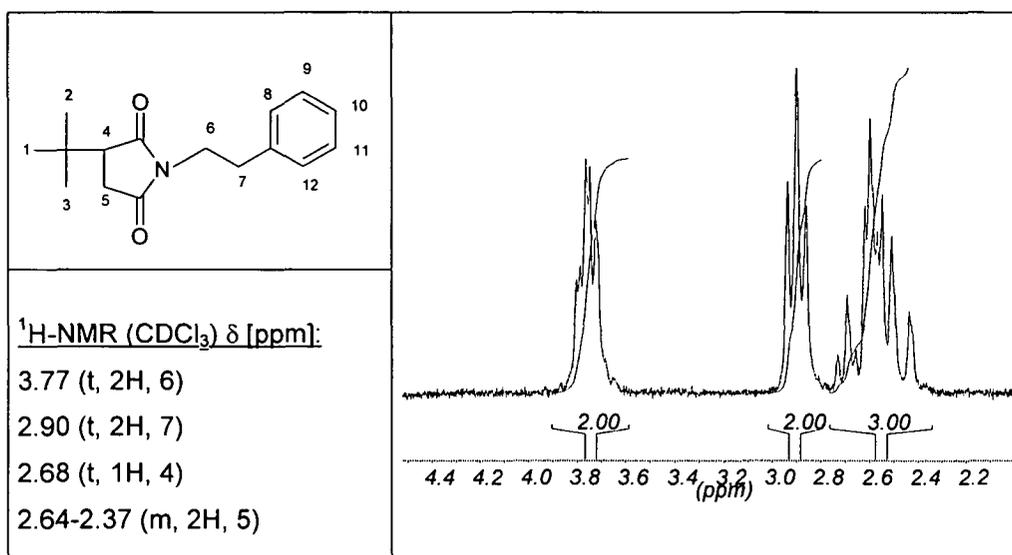


Abbildung 21: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **9** (Ausschnittsvergrößerung)

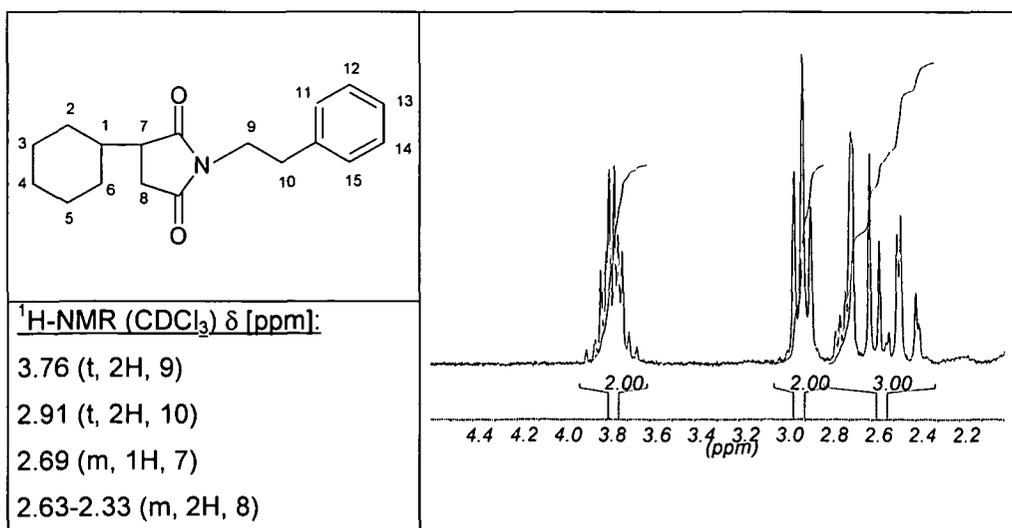


Abbildung 22: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **11** (Ausschnittsvergrößerung)

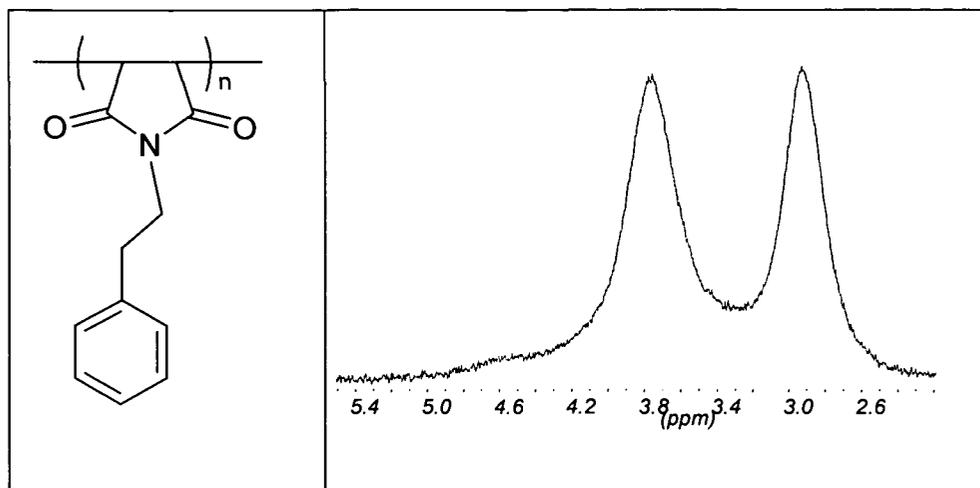


Abbildung 23: $^1\text{H-NMR}$ des Homopolymers 12

Bei beiden Alkylsuccinimiden findet man die Signale der Methylenprotonen des Imidrings bei 2.4-2.6 ppm, die der Methinprotonen bei 2.68 bzw. 2.69 ppm. Die Signale bei 3.76 bzw. 3.77 ppm können den N-CH₂-Gruppen zugeordnet werden, jene bei 2.91 bzw. 2.9 ppm den -CH₂-Phenyl-Gruppen. Beim Homopolymer erkennt man deutlich die Ausbildung einer breiten Schulter bei ca. 4.5 ppm, die höchstwahrscheinlich kettenständigen CH-Gruppen zuzuschreiben ist.

Betrachtet man nun die Spektren der Pfropfprodukte (Abbildung 24 und Abbildung 25), so sieht man nur zwei breite Singletts bei ca. 3.5 und 2.8 ppm. Durch die unzureichende Auflösung ist es nicht möglich, zu erkennen, ob Single Units aufgepfropft wurden. Die Ausbildung einer Schulter ist aber nicht zu erkennen, was darauf hindeutet, dass zumindest keine langkettigen Propfäste entstanden sind.

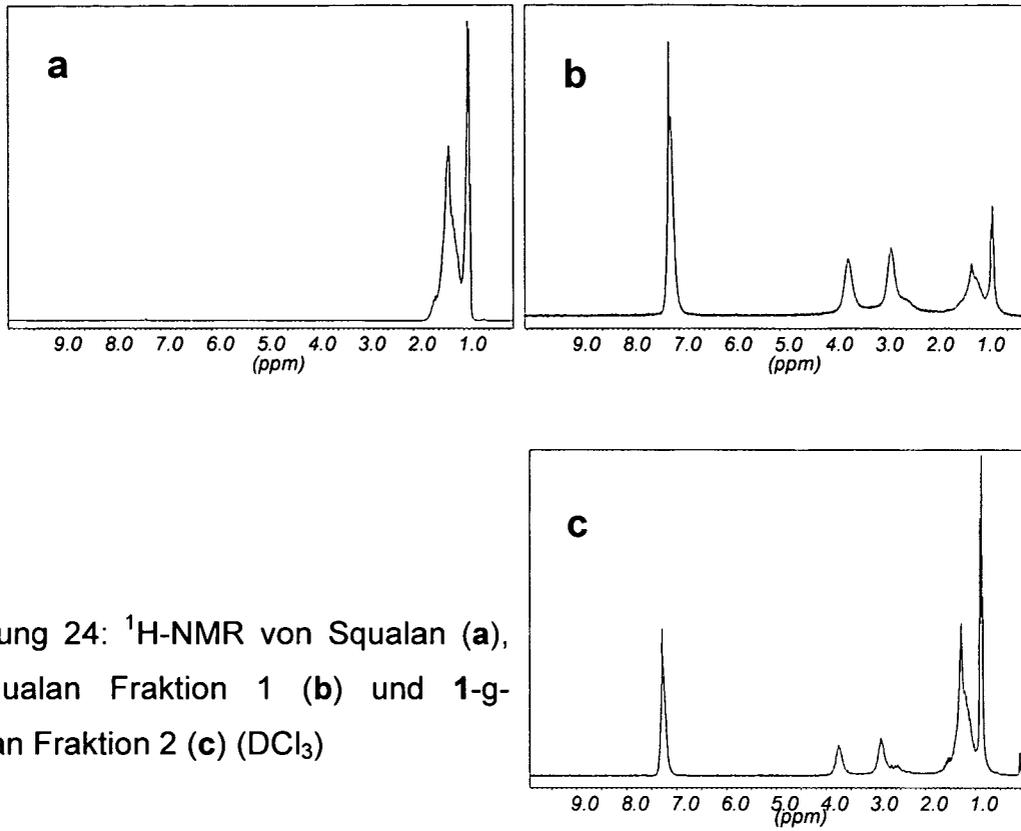


Abbildung 24: $^1\text{H-NMR}$ von Squalan (a),
1-g-Squalan Fraktion 1 (b) und 1-g-
Squalan Fraktion 2 (c) (DCl_3)

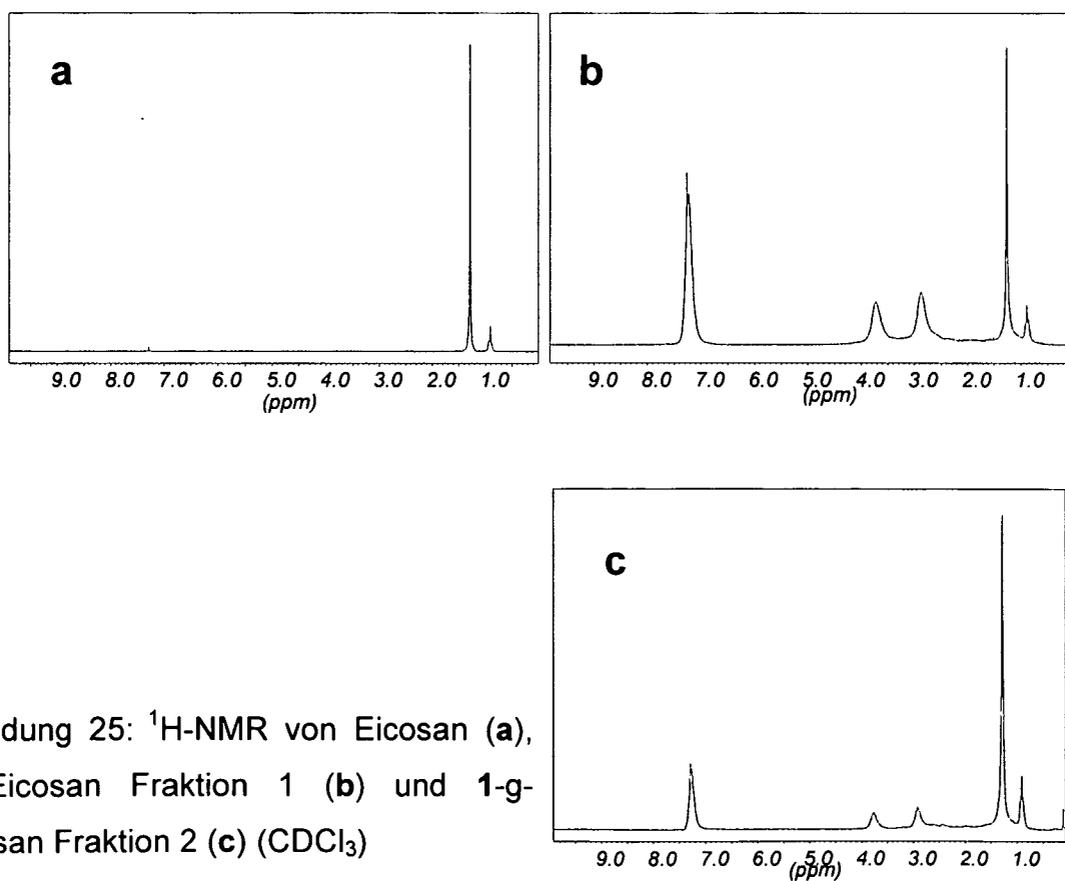


Abbildung 25: $^1\text{H-NMR}$ von Eicosan (a),
1-g-Eicosan Fraktion 1 (b) und 1-g-
Eicosan Fraktion 2 (c) (CDCl_3)

Aus dem Verhältnis der Protonen der Phenylgruppe zwischen 6.7 ppm und 7.6 ppm und jenem der aliphatischen Protonen der oligomeren Substrate zwischen 0.6 und 1.8 ppm wurde nun die Anzahl der Monomereinheiten pro Oligomer berechnet. Dabei wurden zur Vereinfachung der Berechnung folgenden Annahmen getroffen: es werden entweder nur Single Units aufgepfropft oder nur jeweils eine Kette und es wird an sekundären Kohlenstoffe des Substratrückgrats gepfropft.

Setzt man die Integrale zueinander in Beziehung, so ergibt sich im Fall von Single Units die Zahl der Monomereinheiten n pro Molekül Substrat laut folgender Formel:

$$\frac{\text{Integral Aromat}}{5n} = \frac{\text{Integral Aliphat}}{(H - 2n)}$$
$$n = \frac{H}{5 \times \text{Integral Aliphat} / \text{Integral Aromat} + 2}$$

Dabei bedeutet H die Anzahl der Protonen des oligomeren Substrats, also 62 für Squalan und 42 für Eicosan. Von dieser Zahl muß die Zahl der Monomereinheiten n subtrahiert werden, da das Backbone bei jeder Substitution ein Proton verliert und ein Proton zu niedrigerem Feld (also außerhalb des Integrationsbereichs) verschoben wird. Im Fall von jeweils nur 1 aufgepfropften Kette berechnet man n nach der Formel $n = (H-2) / (5 \times \text{Integral Aliphat} / \text{Integral Aromat})$.

Problematisch bei der Auswertung der in CDCl_3 gemessenen Spektren war die Tatsache, dass der Chloroform-Peak im Aromatenbereich liegt und das in Chloroform oft enthaltene Wasser im Bereich der Aliphaten. Die Spektren der jeweils ersten Fraktionen wurden daher, um den dadurch verursachten Fehler abschätzen zu können, sowohl in CD_2Cl_2 als auch in deuteriertem DMSO gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 übersichtlich zusammengefasst.

Tabelle 3: Ergebnisse der Berechnung der Anzahl der aufgepfropften Einheiten

Lösungsmittel	Anzahl der Einheiten in 1-g-Squalan (Fraktion 1)	
	Single Units	1-Ketten-Modell
CDCl ₃	8.0	10.3
CD ₂ Cl ₂	8.5	12.1
DMSO	9.4	13.7

Wie man erkennen kann, ist der Einfluss der Lösungsmittel-typischen Signale relativ groß. Für die Berechnung der Anzahl an aufgepfropften Einheiten wurden daher in weitere Folge in DMSO aufgenommene Spektren herangezogen.

Die für alle Pfropfprodukte erhaltenen Ergebnisse wie auch die prozentuelle Anteile der Fraktionen von der Gesamtauswaage sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4: Anzahl an aufgepfropften Einheiten und Verhältnis der Fraktionen

Oligomer	1. Fraktion ⁺		2. Fraktion ⁺⁺			
	Auswaage [%]	E ⁺⁺⁺		Auswaage [%]	E ⁺⁺⁺	
Eicosan	25.6	9.1	15.0	74.4	2.8	3.1
Squalan	22.7	9.4	13.7	77.3	2.6	3.3

⁺ Durch Fällung mit n-Hexan erhalten

⁺⁺ Rückstand nach Abdestillieren der flüchtigen Bestandteile

⁺⁺⁺ Anzahl der Einheiten pro Oligomer (links Single Unit, rechts einzelne Ketten)

Sowohl bei Squalan als auch Eicosan ist der destillativ isolierte Rückstand (ca. 75% der Gesamtauswaage) nur mit 2-3 Einheiten pro Oligomer gepfropft und dadurch die Löslichkeit noch sehr ähnlich der der Oligomere. Auch der fällbare Anteil enthält bei beiden Oligomeren ähnlich viele Einheiten (je nach Berechnungsmodell 9-15). Diese Werte sind so hoch, dass man davon ausgehen kann, dass es sich auf keinen Fall nur um Produkte mit Single Units handeln kann.

Mit Hilfe der mittels NMR bestimmten Anzahl an aufgepfropften Einheiten und aus der Auswaage der beiden Fraktionen kann man nun auch die theoretische Menge an gepfropftem Oligomer berechnen. Die Ergebnisse der Berechnungen nach beiden Grenzfällen (Single Units, Langkette) sind in Tabelle 5 angeführt und den gaschromatographischen Werten gegenübergestellt.

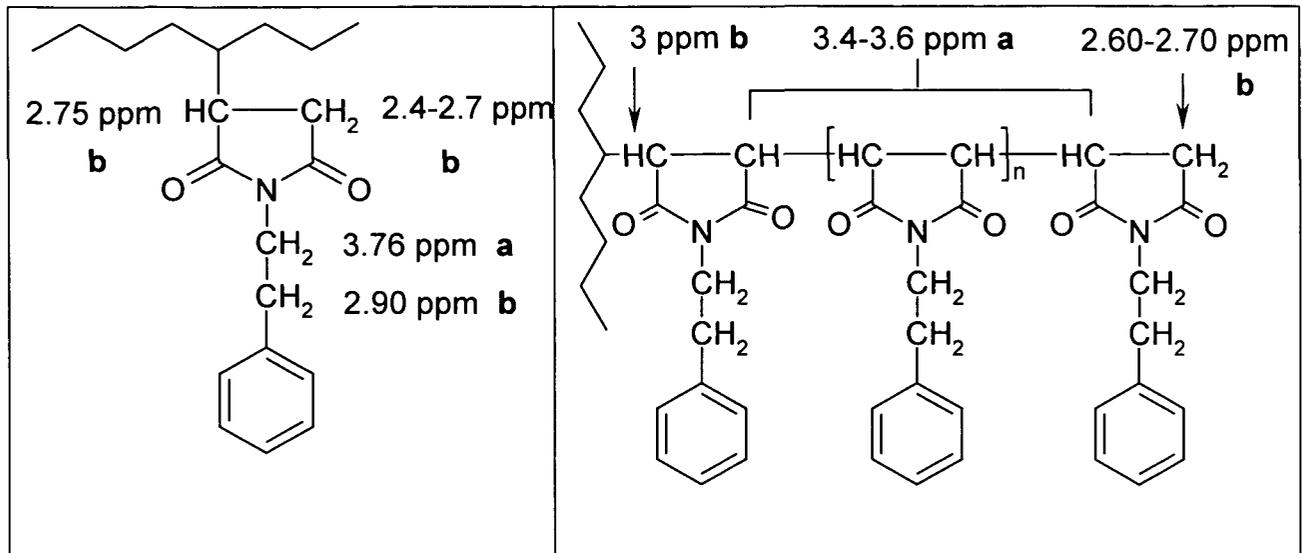
Tabelle 5: Berechnete und gemessene Werte für gepfropftes Oligomer

Oligomer	Abnahme Oligomer berechnet [%]		Abnahme Oligomer laut GC-Analytik [%]
	Single Units	Langkette	
Eicosan	3.1	2.8	2.9
Squalan	2.8	2.4	1.8

Vergleicht man die berechneten Werte mit den mittels GC erhaltenen Werten, findet man bei Eicosan unabhängig von der Berechnungsart eine gute Übereinstimmung. Bei Squalan hingegen liegen sie deutlich höher als der experimentell erhaltene Werte. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass im Fall von Squalan die zur Vereinfachung der Berechnung getroffene Annahme, dass nur an sekundären C-Atomen gepfropft wird, die berechneten Werte für die Anzahl an aufgepfropften Einheiten schon zu stark verfälscht. Dies kann jedoch nicht der einzige Grund sein, denn wenn man die Berechnung unter der Annahme durchführt, dass nur an tertiären C-Atomen gepfropft wird, erhält man ebenfalls noch immer deutlich zu hohe Werte für gepfropftes Oligomer (2.6 bzw. 2.3%).

Durch das Verhältnis der Peaks der **kettenständigen** CH-Gruppen zu den drei Protonen der **endständigen** CH₂- und der CH-Gruppe direkt am Pfropfrückgrat sollten an sich Aussagen über die Länge der aufgepfropften Ketten möglich sein. Da die Auflösung der Spektren in DMSO relativ schlecht ist und außerdem sowohl der DMSO-Peak bei 2.5 ppm als auch der DHO-Peak bei ca. 3.5 ppm stören, wurden bei diesen Untersuchungen in CDCl₃ aufgenommene Spektren ausgewertet.

Vergleicht man die Verschiebungen der Succinimid-Protonen der Modellverbindungen (CH bei ca. 2.7 ppm und CH₂ bei 2.35-2.65 ppm) mit Daten, die anhand eines NMR-Simulationsprogramms berechnet wurden (CH bei ca. 2.75 ppm und CH₂ bei 2.4-7), so zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung. Berechnet man auf diese Weise ein präparativ nicht zugängliches Pfropfprodukt mit einer dimeren Einheit, so verschiebt sich das Signal der an der Pfropfstelle befindlichen CH zu ca. 3 ppm, die beiden kettenständigen CH's liegen bei 3.4 ppm und die CH₂-Endgruppe bei 2.6-2.7 ppm. Bei einer Verlängerung der Seitenkette auf ein Trimer kommt es zu keiner weiteren Verschiebung der Anknüpfstelle und der Endgruppen-Protonen (weiterhin 3 bzw. 2.6-2.7 ppm), die kettenständigen H's werden aber auf 3.6 ppm verschoben.



Dies würde bedeuten, dass es bei einer langen Kette zu einer Überlagerung der Signale der N-CH₂-Protonen bei 3.76 ppm mit kettenständigen CH's („a-Protonen“) und der Signale der Phenyl-CH₂-Protonen bei 2.9 ppm mit den CH's der Pfropfstelle und den Endgruppen-CH₂ („b-Protonen“) kommt. Daraus ergeben sich bei einer Kette aus n Einheiten folgende Integrale: $I_a = n \times 2H + (n-2) \times 2H + 2H$ bzw. $I_b = n \times 2H + 3H$. Das theoretische Verhältnis der Integrale zueinander ($I_a : I_b$) liegt in diesem Fall also bei $(n \times 4H - 2H) : (n \times 2H + 3H)$. In Fall von Single Units sollten alle Signale der Succinimid-Protonen mit den „b-Protonen“ überlagern und aus $I_a = n \times 2H$ bzw. $I_b = n \times 5H$ ergibt sich ein Verhältnis der Integrale von 1:2.5. Zur Ermittlung des tatsächlichen Verhältnisses zwischen a- und b-Protonen wurden die Integrationsgrenzen bei 3.3-4 ppm (I_a) und 2.3-3.2 ppm (I_b) gesetzt.

Für die 1.Fraktion von 1-g-Squalan (theoret. $I_a : I_b$ bei nur 1 Kette 1:0.58, bei Single Units 1:2.5) wurde aus dem Spektrum ein Verhältnis von 1:1.67 bestimmt und für die 2.Fraktion ein experimentelles Verhältnis von 1:1.84 und ein theoret. Verhältnis bei 1 Kette von 1:0.86 berechnet. Für 1-g-Eicosan liegt bei der 1.Fraktion das gemessene Verhältnis bei 1:1.41 (theoret. bei 1 Kette 1:0.57), bei der 2.Fraktion bei 1:1.9 (theoret. bei 1 Kette 1:0.88). Obwohl keine eindeutigen Schlüsse gezogen werden können, scheinen trotz der geringen Anzahl an aufgepfropften Einheiten in der jeweils 2.Fraktion nicht nur Single Units enthalten zu sein, die jeweils 1.Fraktionen scheinen aber auch nicht nur Langketten-Pfropfprodukte zu enthalten.

2.2.1.4.2 ^{13}C -NMR

Sowohl von allen Vergleichssubstanzen als auch den Oligomeren und den Pfropfprodukten wurden ^{13}C -NMR-Spektren aufgenommen. Bei letzteren musste, um gut interpretierbare Spektren zu erhalten, die übliche Aufnahmetechnik (Relaxationsdelay 1 s, 2048 Scans) modifiziert werden. Der Relaxationsdelay wurde auf 10 s verlängert und die Spektren mit jeweils 15 000 Scans aufgenommen.

In Abbildung 26 und Abbildung 27 sind die Spektren der Alkylsuccinimide **9** und **11** und in Abbildung 28 des Homopolymeren **12** dargestellt.

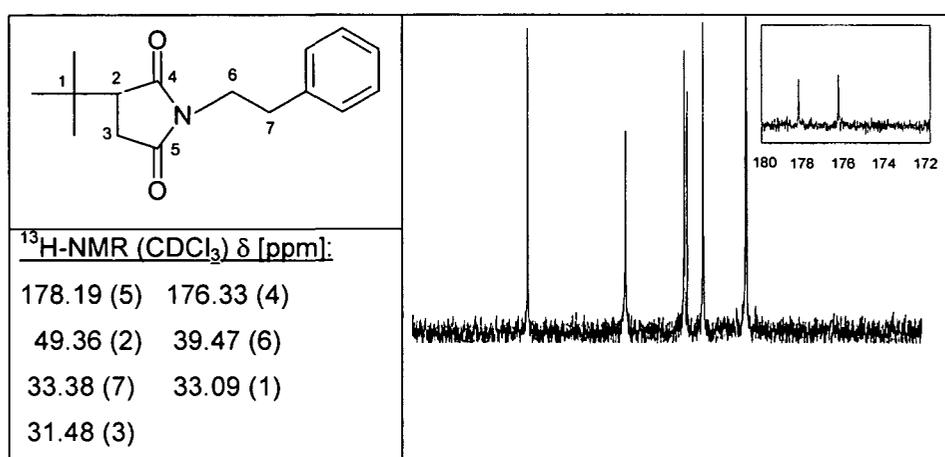


Abbildung 26: Ausschnitte aus dem ^{13}C -NMR Spektrum von **9**

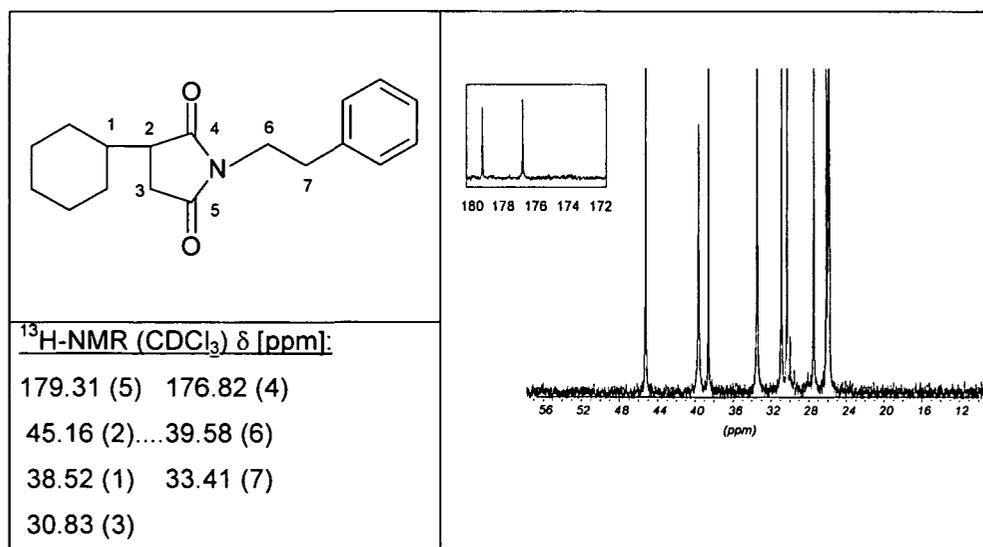


Abbildung 27: Ausschnitte aus dem ^{13}C -NMR Spektrum von **11**

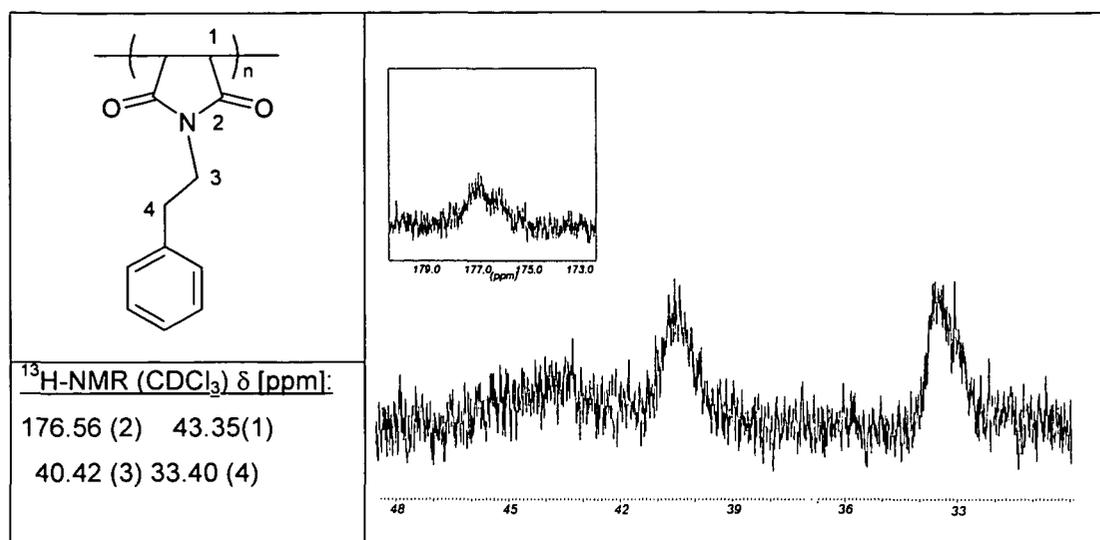
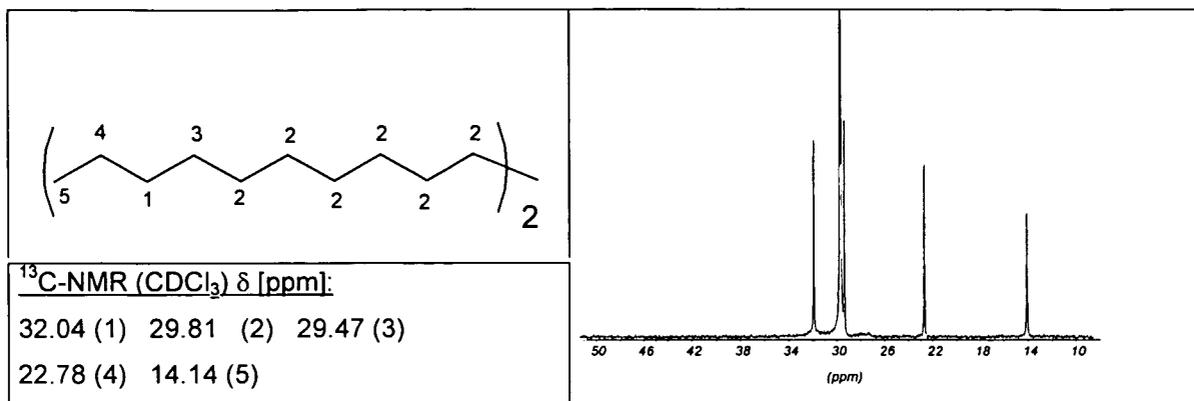
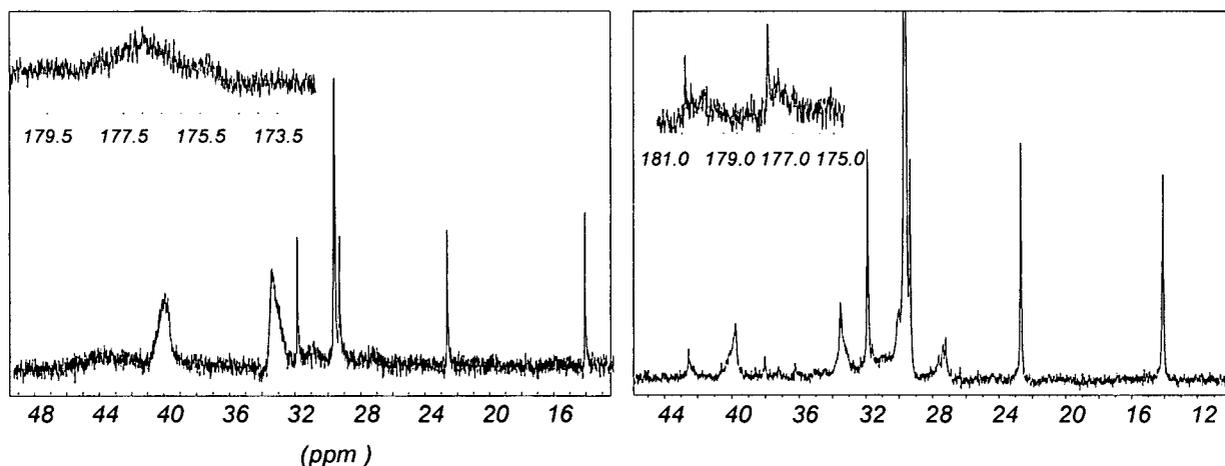


Abbildung 28: Ausschnitte aus dem ¹³C-NMR Spektrum von **12**

Beim Cyclohexylderivat **11** liegt das an einen sekundären Kohlenstoff gebundene Methin-C-Atom der Succinimideinheit bei 45.2 ppm, bei einer Bindung an ein tertiäres C-Atom wie bei **9** ist das Signal bei 49.4 ppm zu finden. Die Methylen-C-Atome der Ringe liegen bei **11** bei 30.8 ppm und bei **9** leicht tieffeldverschoben bei 31.5 ppm. Die C-Atome der Ethylgruppe findet man bei beiden Verbindungen bei 39.5 bzw. 33.4 ppm. Die Signale der Carbonyl-C-Atome liegen bei **11** bei 176.2 und 179.2 ppm, bei **9** bei 175.5 und 178.5. Im Gegensatz zu den sehr gut aufgelösten Spektren der Vergleichsuccinimide sind beim Homopolymer **12** alle Signale stark verbreitert. Die Signale der C-Atome der Ethylgruppen liegen im gleichen Bereich wie die der Modellverbindungen, die Methin-C-Atome der Polymerkette ergeben ein intensitätsschwaches und sehr breites Signal um 43.5 ppm. Die Resonanzen der C=O-Atome findet man um 176 ppm.

In Abbildung 29 und Abbildung 30 sind Ausschnitte aus Spektren von Eicosan und beiden Fraktionen von 1-g-Eicosan dargestellt.

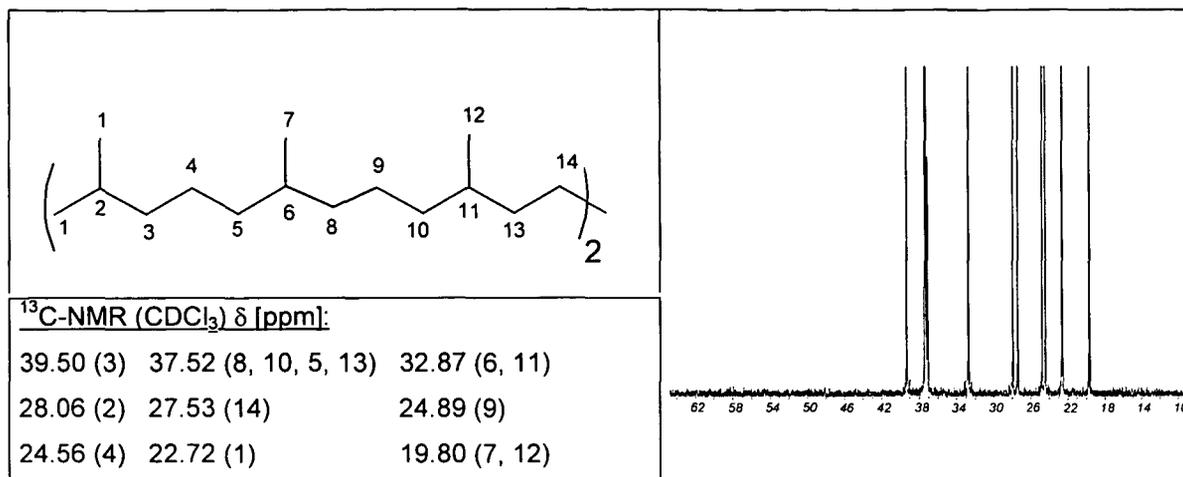
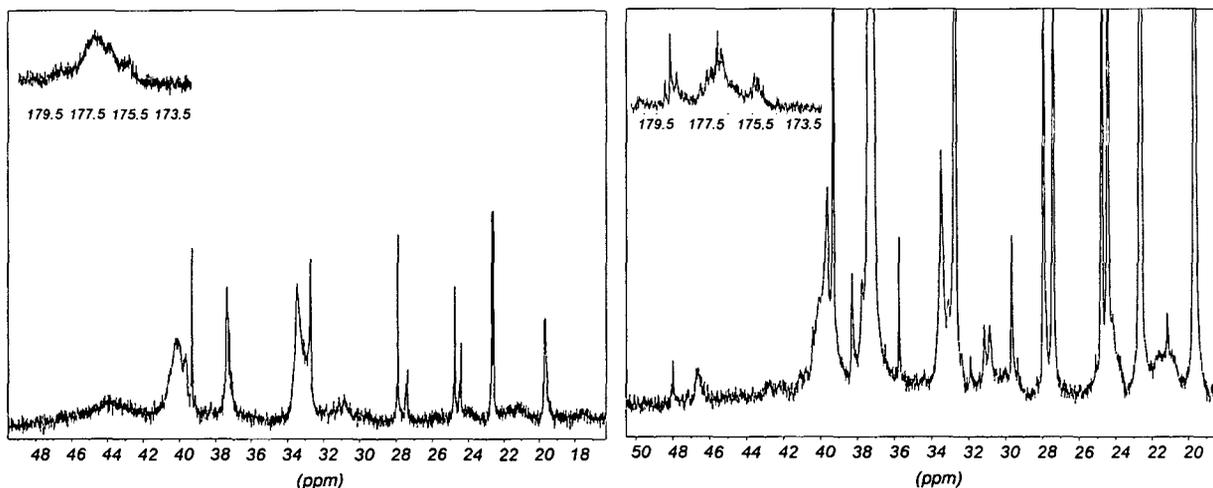
Abbildung 29 : ^{13}C -NMR-Spektrum von EicosanAbbildung 30: Ausschnite aus ^{13}C -NMR-Spektren von 1-g-Eicosan 1.Fraktion (links) und 2.Fraktion (rechts)

Vergleicht man nun das Spektrum der 1. Fraktion mit dem des reinen Substrats, so ist deutlich zu erkennen, dass beim Produkt alle typischen Substrat-Signale vorhanden sind und im praktisch gleichen Bereich liegen wie bei reinem Eicosan (minimal tieffeldverschoben um 0.1-0.15 ppm). Da laut NMR diese Fraktion 9-15 Einheiten pro Oligomermolekül enthalten sollte, sollte im Fall von mehrheitlich Single Units eine viel stärkere Auswirkung auf die Substrat-C-Atome zu erkennen sein. Sehr deutlich sind auch die Signale der Ethylgruppe bei 39.9 und 33.4 ppm zu erkennen, alle anderen Resonanzen sind sehr schwach und stark verbreitert. Im Carbonylbereich ist ähnlich wie beim Homopolymer ein Signal im Bereich von 176 ppm zu erkennen und auch das Signal bei ca. 44 ppm deutet darauf hin, dass in dieser Fraktion v.a. Langketten-Produkte vorhanden sind. Die Resonanzen bei ca. 30 ppm könnten dann von Endgruppen-Methylen-C-Atomen stammen und jene bei ca.

27 ppm von einigen wenigen durch die gepfropften Ketten verschobenen Substrat-C-Atomen in der Nähe der Pfropfstelle.

Im Spektrum der 2. Fraktion, die laut NMR ca. 3 Einheiten pro Molekül enthält, sind ebenfalls alle typischen Eicosan-Signale vorhanden (wiederum im praktisch identen Resonanzbereich). Auch die Ethylengruppen sind deutlich zu erkennen, die Intensität relativ zu den Substrat-Peaks ist aber erwartungsgemäß geringer. Davon abgesehen unterscheidet sich dieses Spektrum aber wesentlich von der 1. Fraktion. Im C=O-Bereich sind wie bei den Modellsuccinimiden sehr deutlich zwei Signale bei 176 und 180 ppm zu erkennen, was auf das Vorhandensein von Single Units hindeutet. Das relativ scharfe Signal bei 42.6 ppm könnte vom Methin-C-Atom des Ringes stammen. Bei **11** liegt dieses Signal zwar bei 45 ppm, die Hochfeldverschiebung könnte aber darauf zurückzuführen sein, dass die Propfprodukte an lineare und nicht an cyclische sekundäre C-Atome angeknüpft sind. Der dazugehörige Methylen-Kohlenstoff sollte bei ca. 31 ppm zu finden sein. Bei einer hier aus Platzgründen nicht gezeigten weiteren Vergrößerung erkennt man, dass das in Abbildung 30 nur als Schulter der Eicosan-Peaks bei ca. 29.5 ppm zu erkennende Signal ein deutliches Resonanzmaximum bei 30 ppm aufweist, das von im Vergleich zu **11** hochfeldverschobenen Methylen-C-Atomen stammen könnte (unsubstituierte Methylen-C-Atome wie bei Phenylethylsuccinimid findet man bei 28 ppm). Im Gegensatz zur 1. Fraktion ist das Signal bei 27 ppm deutlich zu erkennen und könnte den durch Single Units verschobenen Substrat-Kohlenstoffen zugeordnet werden. Die C-Atome der Pfropfstellen könnten dann im Bereich von 36-38 ppm liegen, wo einige schwache neue Signale zu erkennen sind. Dies und das Fehlen der typischen Signale kettenständiger Methingruppen lässt den Schluss zu, dass die 2. Fraktion hauptsächlich Propfprodukte mit Single Units enthält. Berücksichtigt man, dass diese Fraktion ca. 75% der Gesamtauswaage darstellt, so scheint ähnlich wie bei MA die Pfropfreaktion bevorzugt über Propagation durch intramolekularen H-Transfer stattzufinden. Die Tatsache, dass laut GC der Anteil an gepfropftem Substrat sehr gering ist, unterstützt diese Aussage.

In Abbildung 31 und Abbildung 32 sind Ausschnitte aus Spektren von Squalan und beiden Fraktionen von 1-g-Squalan dargestellt.

Abbildung 31: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von SqualanAbbildung 32: Ausschnitte aus $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren von 1-g-Squalan 1.Fraktion (links) und 2.Fraktion (rechts)

In der 1.Fraktion, die laut NMR 9-14 Succinimid-Einheiten enthält, sind wie bei Eicosan alle Substratsignale praktisch unverschoben zu sehen und auch die Ethylgruppen sind deutlich zu erkennen. Im Carbonylbereich ist das homopolymer-typische breite Signal bei ca. 176 ppm zu sehen und die Resonanzen um 43.8 ppm könnten kettenständigen Methin-C-Atomen zuzuordnen sein, es könnte sich also wie bei Eicosan um Langketten-Pfropfprodukte handeln. Die schwachen Signale um 31 ppm könnten von Endgruppen-Methylen-C-Atomen oder vom Substratmolekül stammen (verschoben durch die Nachbarschaft zu einer Pfropfstelle). Wie in einem DEPT-NMR Spektrum dieser Fraktion (Abbildung 33) deutlich zu sehen ist, handelt

es sich auf alle Fälle um Methylenkohlenstoffe und bei den Resonanzen um 43.8 ppm um Methin-C-Atome.

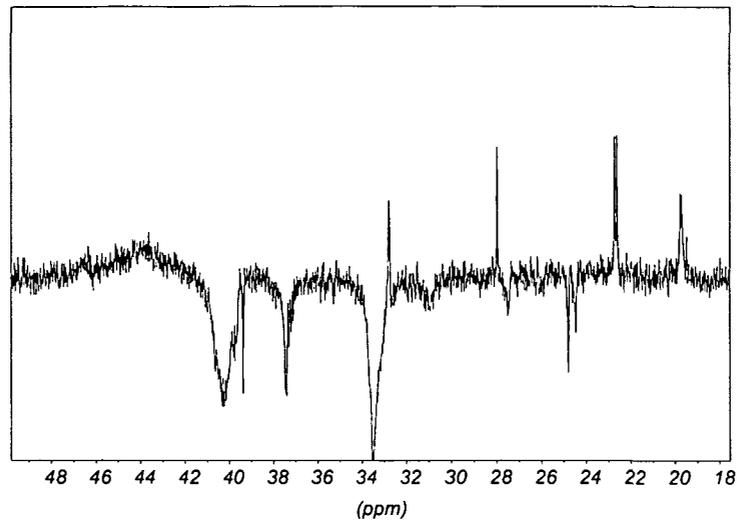


Abbildung 33: Ausschnitt aus DEPT ^{13}C -NMR-Spektrum von 1-g-Squalan 1.Fraktion

Die Tatsache, dass im Resonanzbereich von an tert. C-Atome gepfropften Methinkohlenstoffen (>46 ppm) keine Signale zu erkennen sind und dass es bei den Methylgruppen von Squalan zu keinen erkennbaren Verschiebungen gekommen ist, lässt darauf schließen, dass die Pfropfung v.a. an sekundären C-Atomen des Substrates stattgefunden hat, die sich nicht direkt neben einem tert. C-Atom befinden. Dies steht im Widerspruch zur Literatur über MA-Pfropfungen und zur bekannt höheren Reaktivität tert. C-Atome in Hinblick auf H-Abstraktion, könnte aber auf sterische Hinderung beim Aufpfropfen längerer Ketten zurückzuführen sein.

Im Spektrum der 2. Fraktion (laut NMR ca. 3 Einheiten pro Substratmolekül) ist im Bereich von 19-42 ppm neben typischen Substratbanden und in Relation dazu intensitätsschwächeren Resonanzen der Ethyleinheiten eine großen Anzahl an neuen und teils sehr scharfen Signalen zu erkennen (21.1, 29.7, 30.8, 31.1, 31.9, 33.2, 35.7 und 38.3 ppm). Die Signale bei 30-32 ppm liegen im typischen Resonanzbereich von Methylen-C-Atomen in Succinimiden, alle anderen könnten dem Substratmolekül zuzuordnen sein. Bei 46.7 und 48 ppm sind Signale zu sehen, die von Methin-C-Atome stammen könnten, die als Single Units an unterschiedlichen Stellen des Substratmoleküls an tert. C-Atome gepfropft wurden (bei **9** liegt das Signal bei 49.4 ppm). Sehr schwache und breite Peaks sind bei 42.2 und 42.7 ppm zu erkennen, also in einem ähnlichen Resonanzbereich wie die an sekundäre C-Atome gebundenen Methinkohlenstoffe in der 2. Fraktion von 1-g-Eicosan. Im

Bereich der C=O-Resonanzen sind 3 Signale zu erkennen (178.4, 176.4, 174.9), was eindeutig auf Single Units hinweist. Bei 44 ppm, dem typischen Resonanzbereich kettenständiger Methin-C-Atome, ist kein Signal zu sehen. Die 2. Fraktion, die ca. 78% der Gesamtauswaage darstellt, enthält also höchstwahrscheinlich hauptsächlich Propfprodukte, bei denen Single Units v.a. an tert. und in geringem Ausmass auch an sekundäre C-Atome gepfropft wurden. Im Gegensatz zum Aufwachsen langer Ketten scheint die Pfropfung einzelner Einheiten an tert. C-Atomen nicht sterisch gehindert zu sein. Propagation über intermolekularen H-Transfer dürfte der bevorzugte Reaktionsmechanismus sein.

2.2.1.5 UV-Analytik

Über die UV-Absorption der Phenylgruppe sollte es möglich sein, mit Hilfe einer Eichgerade die Anzahl an gepfropften Succinimid-Einheiten sehr genau zu ermitteln, da im Gegensatz zu den Berechnungen aus $^1\text{H-NMR}$ Spektren das Substratmolekül und die Art der Verknüpfung (Kette oder Single Units) einen viel geringeren Einfluss haben sollte.

Dazu muss ein Lösungsmittel gefunden werden, das im Bereich der Phenylabsorption noch UV-durchlässig ist und in dem die Produkte löslich sind. Diese Voraussetzungen wurden nur von Acetonitril erfüllt. In Abbildung 34 sind die UV-Spektren der Vergleichssuccinimide **7**, **9** und **11** dargestellt.

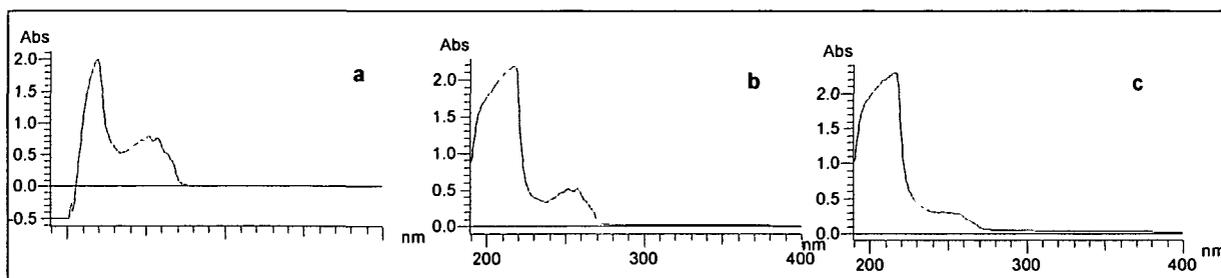


Abbildung 34: UV-Spektren von N-Phenylethylsuccinimid **7** (a), t-Butyl- **9** (b) und Cyclohexyl-N-phenylethylsuccinimid **11** (c)

Wie man sieht, absorbieren alle Verbindungen im gleichen Bereich ($\lambda_{\max}=252$ nm). Für die Erstellung der Eichgerade (Abbildung 35) wurde das präparativ am einfachsten zugängliche Succinimid **7** herangezogen.

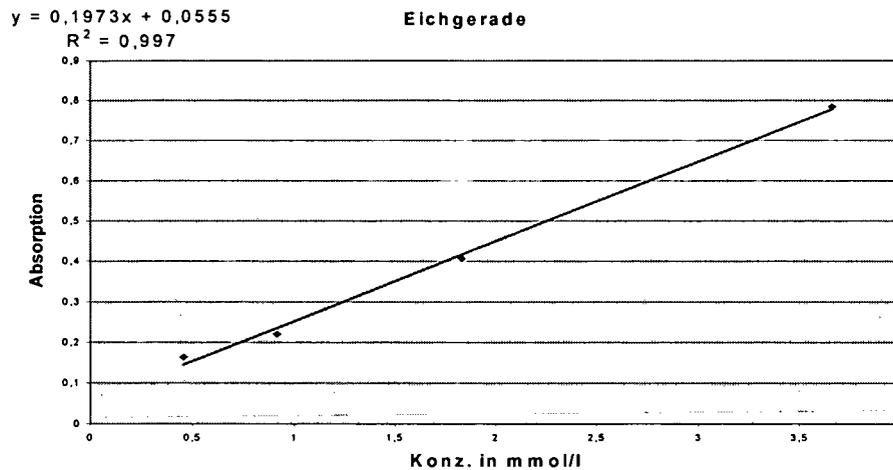


Abbildung 35: Eichgerade für die UV-Messungen

Für die Messungen wurden von allen Pfropfprodukten je 12,5 mg in 50 ml Acetonitril gelöst ($c = 0,25$ g/l) und UV-Spektren aufgenommen (Abbildung 36).

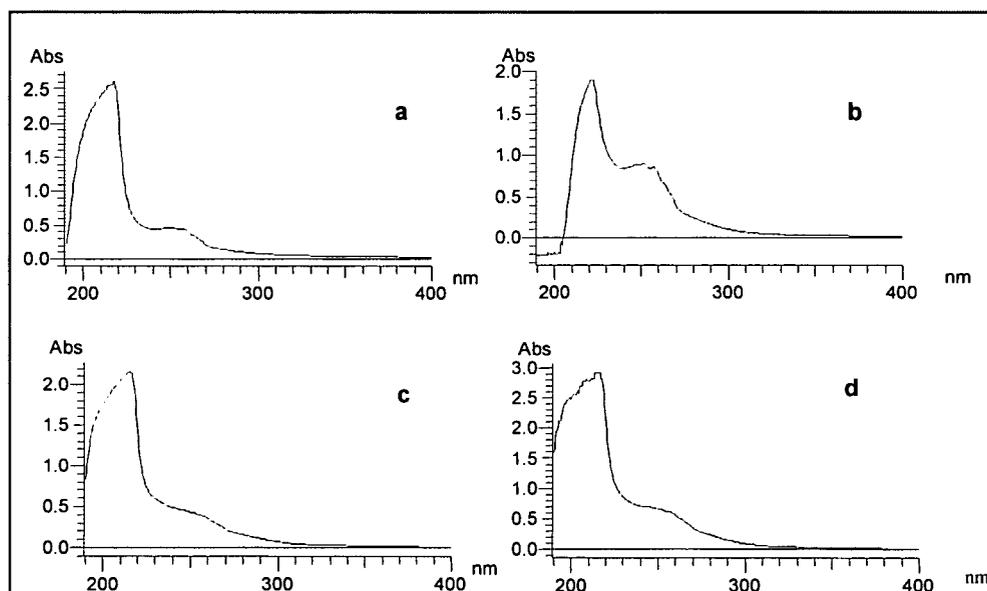


Abbildung 36: UV-Spektren von 1-g-Squalan (a 1. Fraktion, c 2. Fraktion) und 1-g-Eicosan (b 1. Fraktion, d 2. Fraktion)

Man sieht, dass im Gegensatz zu den Modellsuccinimiden alle Pfropfprodukte auch oberhalb von 280 nm absorbieren.

Aus der bei 252 nm gemessenen Absorption wurde mit Hilfe der Eichkurve die entsprechende Konzentration in mmol/l ermittelt. Die Berechnung der Anzahl an in der Probe enthaltenen Succinimid-Einheiten (n) erfolgte nach folgender Formel (M = Molmasse):

$$\frac{\text{Einwage [g/l]}}{\text{Konz. aus Eichgerade [mol/l]}} = \text{MG Oligomer} + n \times [\text{MG}(7)]$$

Bei den Berechnungen stellte sich heraus, dass für n durchwegs negative Werte erhalten werden (z.B. n = -1.48 für die 1. Fraktion 1-g-Squalan). Laut UV-Analytik sind also in den Lösungen der Pfropfprodukte mehr Succinimid-Einheiten als die eingewogene Menge. Die aus den UV-Absorptionswerten unter der Annahme, dass es sich bei der eingewogenen Menge um reines Succinimid 7 handelt, berechneten Mengen sind zur besseren Veranschaulichung des Problems in Tabelle 6 zusammengefasst.

Tabelle 6: Berechnete und tatsächlich eingewogene Menge an Succinimid 7

Pfropfprodukt	A (bei $\lambda_{\text{max}}=252$ nm)	C [mmol/l]	g/l succinimid berechnet	g/l in Probe tatsächlich eingewogen
1-g-Sq-1. Fr	0.461	2.055	0.4176	0.2500
1-g-Sq-2. Fr	0.597	2.745	0.5578	0.2580
1-g-Ei-1. Fr	0.355	1.518	0.3084	0.2500
1-g-Ei-2. Fr	0.492	2.212	0.4490	0.1200

Da dies natürlich nicht möglich ist, muss sich in den Pfropfprodukten eine stark in einem ähnlichen Bereich absorbierende Komponente befinden. Um festzustellen, in welchem Bereich Maleimide absorbieren, wurde ein UV-Spektrum von N-Phenylethylmaleimid (1) aufgenommen (Abbildung 37).

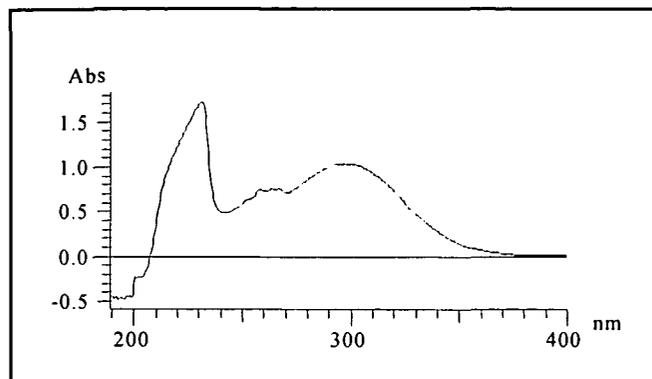
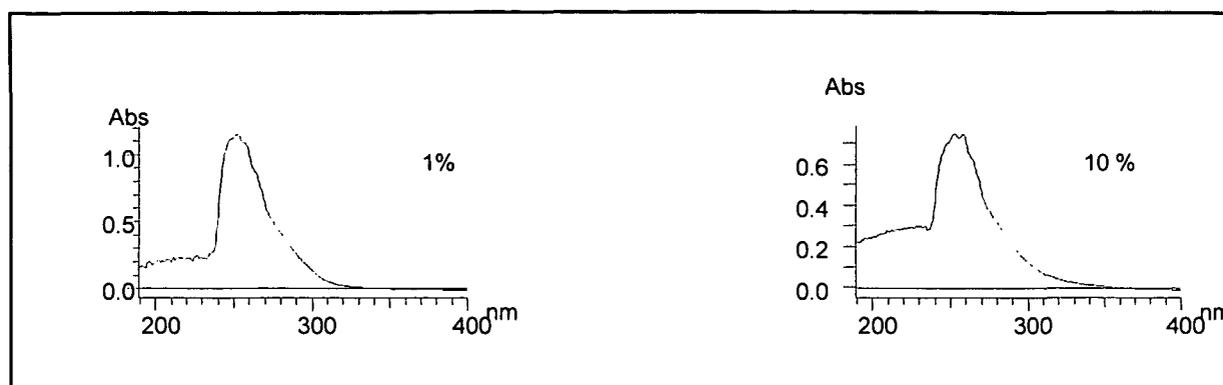
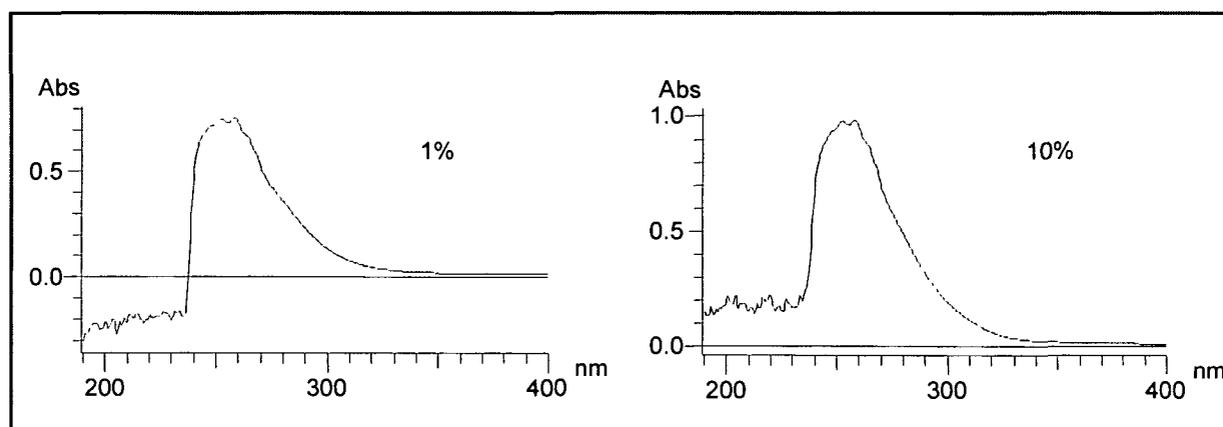


Abbildung 37: UV-Spektrum von 1

Das Absorptionsmaximum liegt bei 297 nm und das Monomer absorbiert auch noch weit über 350 nm. Die bei den Pfropfprodukten festgestellte Absorption >280 nm könnte also durch ungesättigte Einheiten verursacht werden. Entstehen könnten solche Einheiten bei Kettenabbruch durch Disproportionierung, was bei Pfropfungen von MA auf oligomere Substrate wurden bisher noch nie beobachtet wurde. Ebenfalls nicht ganz auszuschliessen ist eine H-Abstraktion an der Ethylengruppe des Monomers, durch die dann Maleimid-Radikale entstehen würden, die z.B. – wenn auch aus sterischen Gründen sehr unwarscheinlich - über Rekombination „eingebaut“ werden könnten. Um dies zu untersuchen, wurden UV-Spektren von Homopolymeren, die mit Luperox hergestellt wurden, und von Homopolymeren, die mit AIBN als nicht H-abstrahierendem Initiator synthetisiert wurden, aufgenommen. In beiden Fällen ist natürlich Kettenabbruch über Disproportionierung möglich, es könnte jedoch sein, dass zumindest Unterschiede beim Absorptionsverhalten zu beobachten sind. Da die Homopolymere nicht in Acetonitril löslich sind, wurden die Spektren in Chloroform aufgenommen, obwohl im relevanten Wellenlängenbereich bereits eine Überlappung mit der Absorption des Lösungsmittels stattfindet. In Abbildung 38 bzw Abbildung 39 ist deutlich zu erkennen, dass die Homopolymere unabhängig von der Art und Menge an Initiator oberhalb 300 nm absorbieren.

Abbildung 38: UV-Spektren von **12** mit Luperox hergestellt.Abbildung 39: UV-Spektren von **12** mit AIBN hergestellt

Bei den hochsubstituierten fällbaren Fraktionen erscheint ein Disproportionierungsabbruch plausibel, jedoch nicht bei nur mit Einzeleinheiten modifizierten Oligomeren. Es kann aber natürlich sein, dass ein gewisser Anteil an Dimeren oder Trimeren mit ungesättigten Endgruppen auch in Fraktion 2 enthalten ist. In den NMR Spektren ist kein Hinweis auf solche Gruppen zu finden, die UV-Analytik stellt aber eine sehr viel empfindlichere Methode dar, mit der auch Gruppen detektiert werden können, die nur im Bereich weniger Prozent vorhanden sind.

2.2.1.6 GPC-Analytik

Die jeweils 1. Fraktionen wurden auch mittels GPC-Analytik untersucht. Ein typisches Chromatogramm für ein Propfprodukt ist in Abbildung 40 dargestellt.

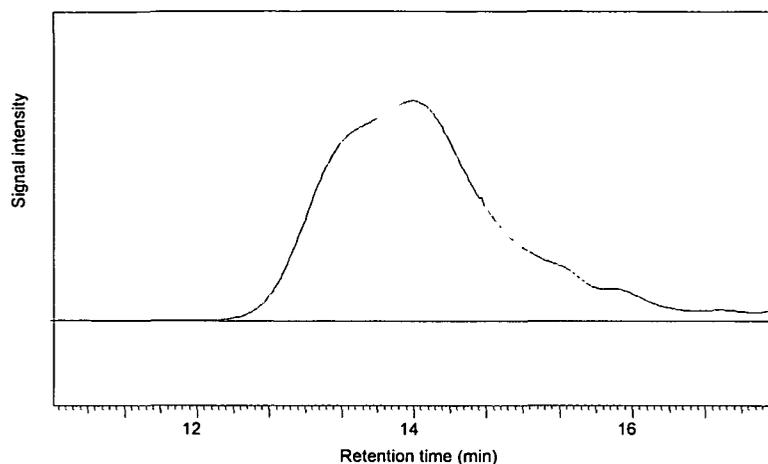


Abbildung 40: GPC-Chromatogramm von 1-g-Squalan

Bei allen Proben zeigt der größte Peak deutliche Schultern und im unteren Molekulargewichtsbereich sind kleine Peaks zu sehen. Wertet man diese kleinen Signale aus, so zeigt sich, dass die Differenz bei ca. 200 g/Mol liegt, was der Molmasse einer Einheit entsprechen würde.

Zur Auswertung der Versuche wurde der jeweils flächengrößte Peak herangezogen und am Peakmaximum das Molekulargewicht M_p berechnet. Aus den so ermittelten Molekulargewichten kann nun wieder die Anzahl der Monomereinheiten pro Molekül Oligomer n errechnet werden. Folgende Formel wurde dazu verwendet:

$$n = \frac{M_p (\text{Pfropfcopolymer}) - MG (\text{Oligomer})}{MG (\text{Monomer})}$$

Die aus den GPC-Analysen errechneten Werte sind in Tabelle 7 übersichtlich zusammengefasst und den Ergebnissen aus der NMR-Analytik gegenübergestellt.

Tabelle 7: Ergebnisse der GPC- und NMR-Analytik

Oligomer	1/Oligomer 1. Fraktion	
	GPC	NMR
Eicosan	6.1	9.1
Squalan	5.3	9.4

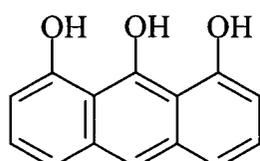
Mit 5-6 Einheiten pro Oligomer wurden mittels GPC deutlich niedrigere Werte erhalten als über die NMR-Analytik. Das könnte dadurch erklärt werden, dass die GPC keine Absolutmethode für die Molmassenbestimmung darstellt, sondern nur Molmassenverteilungen widerspiegelt und Polystyrolstandards v.a für Langketten-Pfropfprodukte nicht besonders gut geeignet sind. Nicht auszuschließen ist aber auch, dass die NMR-Daten höher sind, weil in der fällbaren Fraktion auch niedrigmolekulare Homopolymere enthalten sind.

2.2.1.7 MALDI-TOF-Massenspektrometrie

Die matrixunterstützte Laserdesorptionsflugzeitmassenspektrometrie (Engl.: Matrix Assisted Laser Desorption/Ionisation - Time of flight-mass spectrometry, MALDI-TOF-MS) ist eine schnelle, empfindliche und aussagekräftige Analysemethode zur Charakterisierung von synthetischen und biologischen Makromolekülen, welche in den letzten 15 Jahren stark an Bedeutung zugenommen hat.³⁸ Bei der MALDI-TOF-Massenspektrometrie wird die zu untersuchende Probe gelöst und mit einem bis zu 1000 fachen Überschuss einer geeigneten, ebenfalls gelösten Matrix gemischt. Als Matrix dienen niedermolekulare organische Verbindungen, die im Bereich der verwendeten Laserwellenlänge ausreichend absorbieren. Bei synthetischen Polymeren wird zu dieser Mischung oft ein Salz zugesetzt, um die Ionisierung des Analyten zu begünstigen. Die Mischung wird auf einem Probenträger getrocknet und in eine unter Vakuum stehende Probenkammer des Massenspektrometers überführt. Durch Beschuss der Probe mit einem Laser wird die Strahlungsenergie von der Matrix absorbiert, das Gitter im Festkörper zerstört und die Matrixmoleküle desorbiert. Bei diesem Phasenübergang werden die darin eingebetteten Analytmoleküle mitgerissen und ionisiert. Auf diese Weise wird eine effiziente und kontrollierte Energiezuführung ermöglicht, während die Analytmoleküle von einer übermäßigen Energie, die zu ihrer Fragmentierung führen könnte, geschützt werden. Außerdem scheint die Verdünnung die Assoziation der Analytmoleküle zu unterdrücken, die sonst zu schlechter desorbierbaren, größeren Aggregaten führen würden. Der Mechanismus des Desorptions- und Ionisationsschrittes ist noch nicht vollständig geklärt. Als gesichert jedoch gilt, dass hierbei der Wahl einer geeigneten Matrix eine entscheidende Rolle zukommt. Eine Auflistung typischer Matrixmaterialien, die Beschreibung des Messprinzips und die Durchführung der

Messungen bei den in dieser Arbeit hergestellten Pfropfprodukten ist im Experimentellen Teil zu finden.

Da an Pfropfprodukten von Squalan und Eicosan bisher noch keine MALDI-TOF-MS-Experimente durchgeführt wurden, musste in Vorversuchen zuerst eine geeignete Matrix gesucht werden. Es stellte sich heraus, dass Dithranol prinzipiell als Matrix geeignet ist.



1,8,9-Trihydroxyanthracen
(Dithranol)

Abbildung 41 zeigt ein in Dithranol gemessenes Spektrum von 1-g-Squalan. In Abbildung 42 ist ein vergrößerter Ausschnitt des Massenbereichs 900-1900 Da dargestellt. Die intensiven Signale können Pseudomolekularionen $[M\cdot H]^+$ von Oligomeren $R'-(MI)_n-R''$ (MI = Monomereinheit) mit verschiedenen Endgruppen R' und R'' zugeordnet werden. Zusätzlich sind auch auf Grund von Spuren an Natrium-Ionen $[M\cdot Na]^+$ -Signale zu sehen.

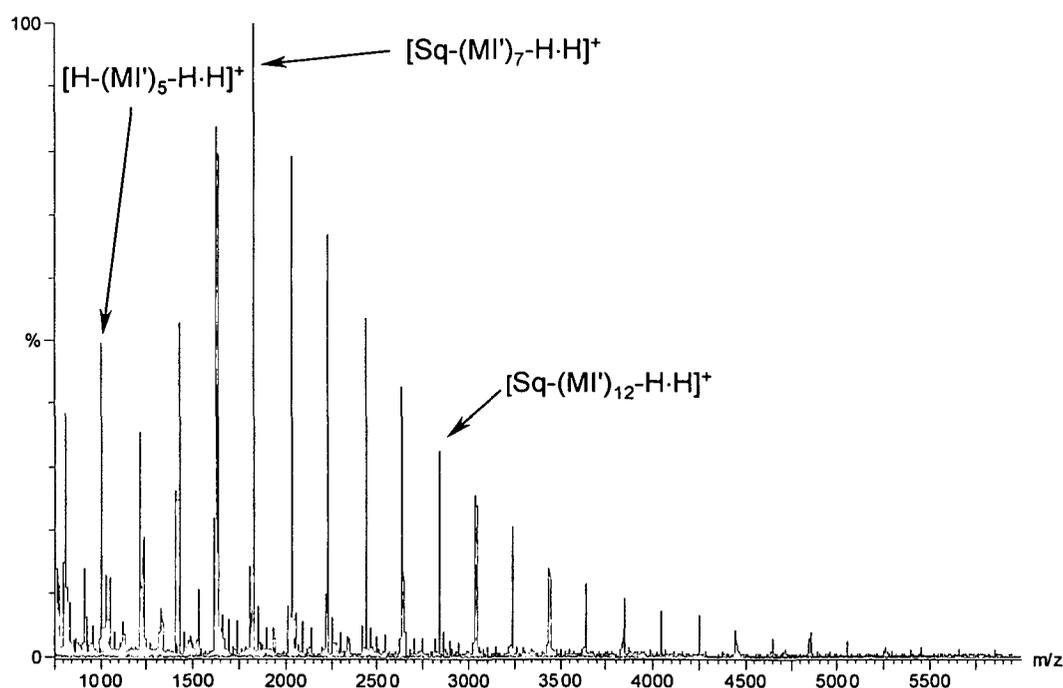


Abbildung 41: MALDI-TOF-Massenspektrum von 1-g-Squalan in Dithranol

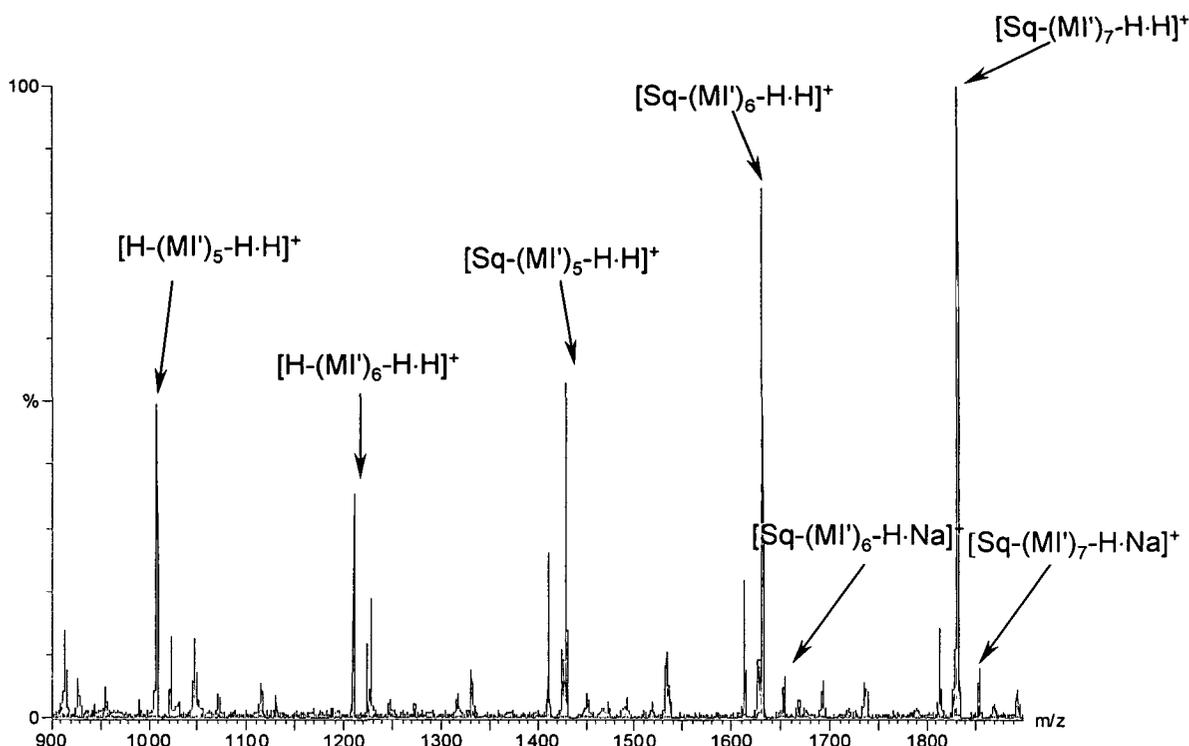
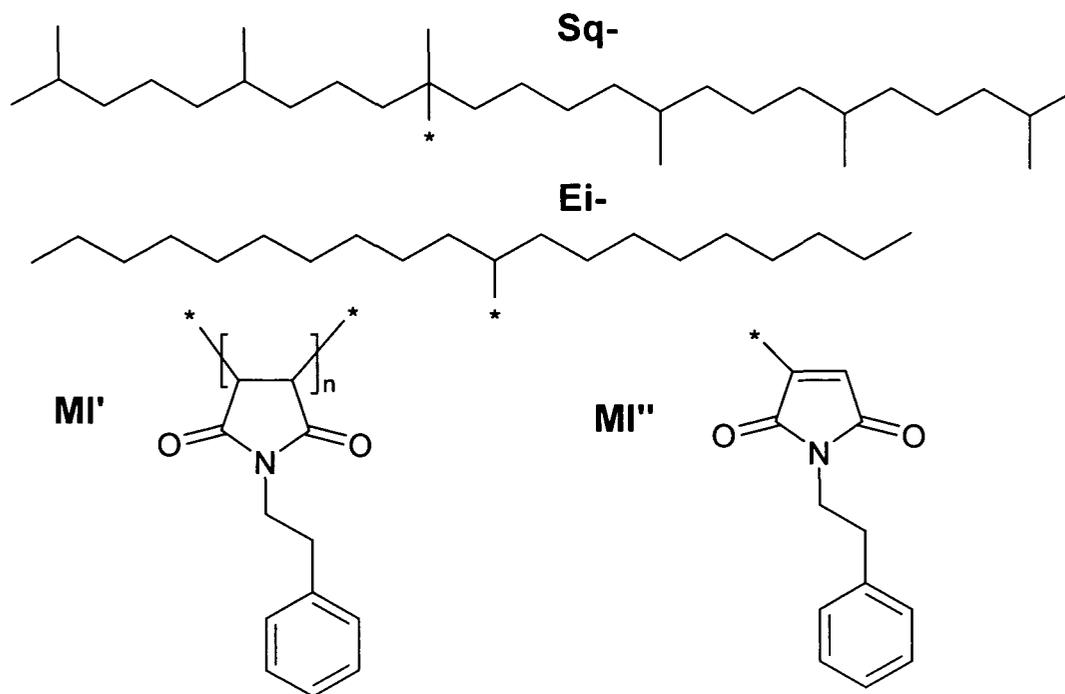


Abbildung 42: Ausschnittsvergrößerung des Massenbereichs 900-1900 Da von 1-g-Squalan in Dithranol

Die Intensitäten für $[M\cdot H]^+$ in Relation zu den entsprechenden $[M\cdot Na]^+$ -Ionen waren, sogar wenn das Spektrum am selben Punkt gemessen wurde, sehr schwer zu reproduzieren. Bei manchen Proben dominierten sogar $[M\cdot Na]^+$ Signalen die MALDI-Spektren. Daher wurde den Proben Trifluoroessigsäure Natriumsalz (NaTFA) zugesetzt. Unter diesen Bedingungen konnten aufgrund der erhöhten Natriumkonzentration reproduzierbare und besser vergleichbare Spektren erhalten werden, weshalb in weiterer Folge nur noch in diesem Matrixsystem gemessen wurde. In den so erhaltenen Spektren dominierten die Pseudomolekularionen $[M\cdot Na]^+$, es wurden aber zusätzlich fast immer auch $[M\cdot H]^+$ -Ionen detektiert. Die relative Intensität dieser Ionen lag üblicherweise bei 10-40%.

Es wurde jeweils nur die fällbare **Fraktion 1** untersucht, da die Massen der zweiten Fraktion genau im Bereich der Massen der Matrix liegen. In Schema 3 sind die chemischen Strukturen der in diesen Fraktionen gefundenen Produkte dargestellt.



Schema 3: chemische Struktur der Produkte

Abbildung 43 zeigt exemplarisch das Spektrum von 1-g-Squalan in Dithranol/NaTFA und Abbildung 44 eine Ausschnittsvergrößerung des Massenbereichs 1150-1700 Da.

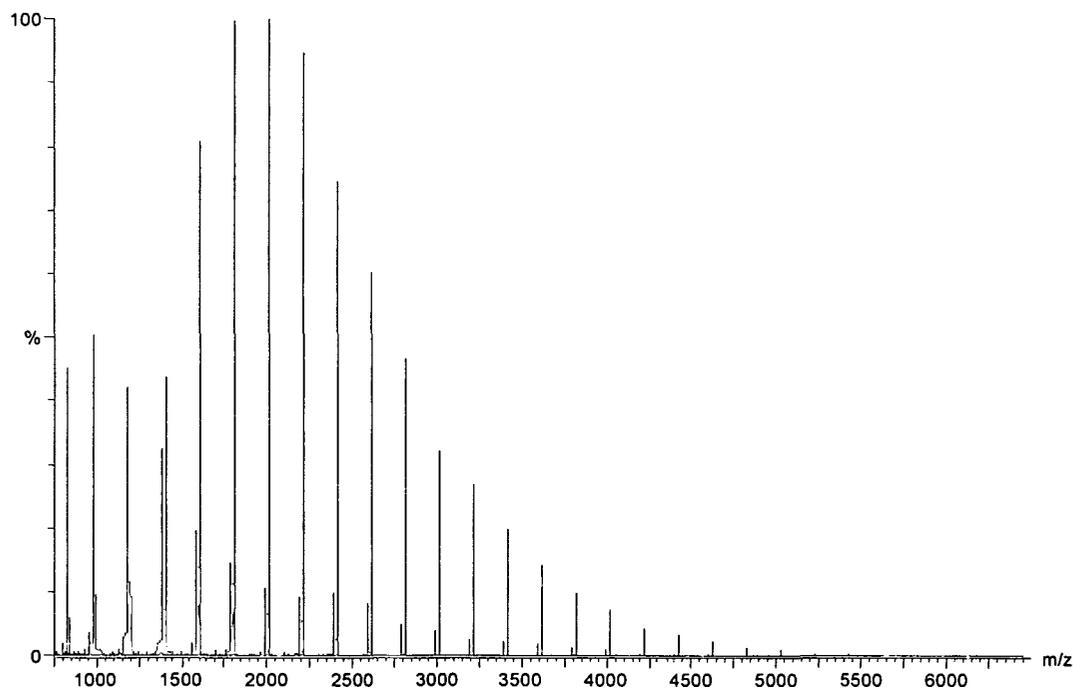


Abbildung 43: MALDI-TOF-Massenspektrum von 1-g-Squalan in Dithranol/NaTFA

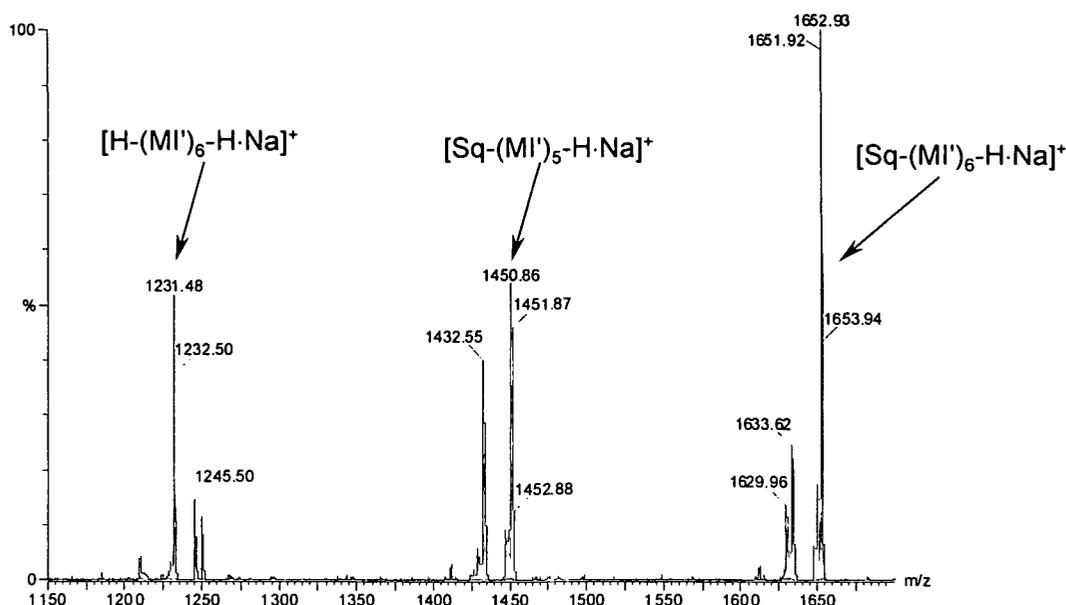


Abbildung 44. Ausschnittsvergrößerung des Massenbereichs 1150-1700 Da von 1-g-Squalan in Dithranol/NaTFA

Die wichtigste Serie in diesem Spektrum wurde als $\text{Sq}-(\text{MI}')_n\text{-H}$ identifiziert, ionisiert durch Anlagerung von Na^+ . So kann z.B. das Signal bei $m/z_{\text{exp}} = 1450.86$ einem Pfropfprodukt mit 5 MI-Einheiten zugeordnet werden ($n = 5$: $[\text{C}_{90}\text{H}_{117}\text{N}_5\text{O}_{10}\cdot\text{Na}]^+$, $m/z_{\text{berechnet}} = 1450.87$ Da), jenes bei $m/z_{\text{exp}} = 1651.92$ einem sechsfach substituierten Produkt ($n = 6$: $[\text{C}_{102}\text{H}_{128}\text{N}_6\text{O}_{12}\cdot\text{Na}]^+$, $m/z_{\text{berechnet}} = 1651.95$ Da). Das Signal bei $m/z_{\text{exp}} = 1629.96$ Da kann dem monoisotopischen Peak der protonierten Spezies $[\text{Sq}-(\text{MI}')_6\text{-H}\cdot\text{H}]^+$ ($[\text{C}_{102}\text{H}_{128}\text{N}_6\text{O}_{12}\cdot\text{H}]^+$, $m/z_{\text{berechnet}} = 1629.97$ Da) zugeordnet werden. Dabei kann natürlich nicht unterschieden werden, ob es sich um Spezies mit Seitenketten oder einzelnen Einheiten handelt, da sich diese in ihrer Masse nicht unterscheiden. Aufgrund der Ergebnisse der NMR-spektroskopischen Untersuchungen sollte es sich aber v.a. um Langketten-Pfropfprodukte handeln. Darauf deutet auch die zweite wichtige Serie von Signalen im niedrigmolekulareren Bereich hin, die als Homopolymerisat von Phenylethylmaleimid $[\text{H}-(\text{MI}')_n\text{-H}\cdot\text{Na}]^+$ interpretiert werden kann. Die Kettenlänge der Homopolymere liegt im selben Bereich wie bei den aufgefropften Seitenketten, was bei Langkettenverzweigungen auch zu erwarten wäre (z.B. $n = 6$: $[\text{C}_{72}\text{H}_{68}\text{N}_6\text{O}_{12}\cdot\text{Na}]^+$, $m/z_{\text{exp}} = 1231.48$ Da, $m/z_{\text{berechnet}} = 1231.48$ Da; $n = 7$: $[\text{C}_{84}\text{H}_{79}\text{N}_7\text{O}_{14}\cdot\text{Na}]^+$, $m/z_{\text{exp}} = 1432.56$ Da, $m/z_{\text{berechnet}} = 1432.55$ Da).

Abgesehen von diesen zwei Serien, die immer die höchste Intensität in den Spektren zeigten, wurden auch jedes Mal zwei niedrig intensive Nebenserien beobachtet.

Die erste Nebenserie monoisotopischer Peaks 2 Da unterhalb der Serie $\text{Sq}-(\text{MI}')_n\text{-H}$ könnte als $\text{Sq}-(\text{MI}')_{n-1}\text{-MI}''$ (endständige ungesättigte Seitenkette) oder zyklisches $\text{Sq}'=(\text{MI}')_n$ interpretiert werden. So könnte zum Beispiel das in Abbildung 45 deutlich erkennbare Signal bei $m/z_{\text{exp}} = 1649.94$ Da als monoisotopischer Peak eines durch Disproportionierung entstandenen Produktes $[\text{Sq}-(\text{MI}')_5\text{-MI}''\cdot\text{Na}]^+$ oder einer zyklischen Verbindung $[\text{Sq}'=(\text{MI}')_6\cdot\text{Na}]^+$ ($[\text{C}_{102}\text{H}_{126}\text{N}_6\text{O}_{12}\cdot\text{Na}]^+$, $m/z_{\text{berechnet}} = 1649.93$ Da) interpretiert werden.

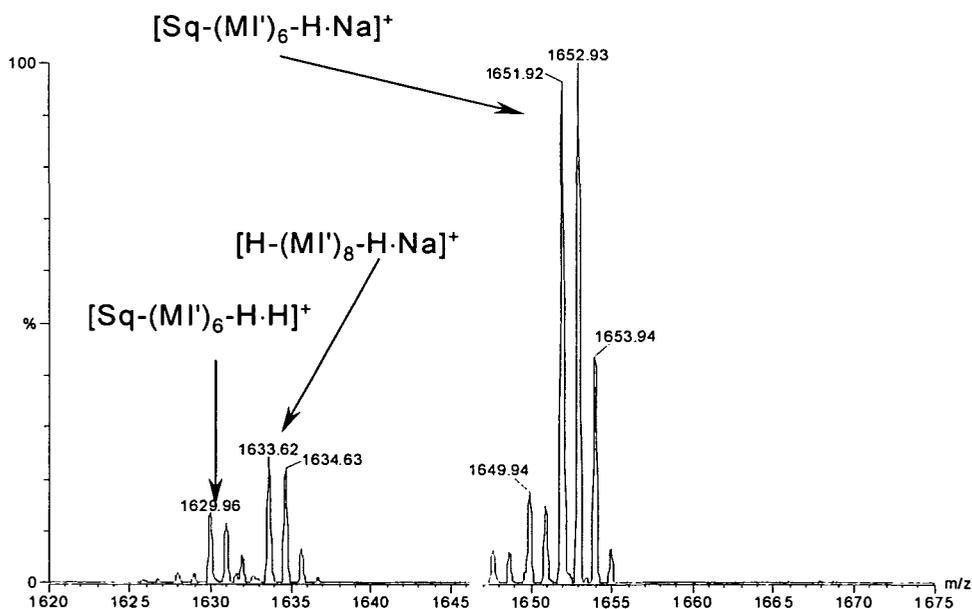


Abbildung 45: Ausschnittsvergrößerung des Massenbereichs 1620-1675 Da von 1-g-Squalan in Dithranol/NaTFA

Kettenabbruch über Disproportionierung wurden zwar bisher nur bei MA-g-PE nachgewiesen, erscheint aber wahrscheinlicher als die Bildung zyklischer Produkte. Die Konzentration an ungesättigten Endgruppen ist sichtlich zu niedrig, um sie mittels NMR-Spektroskopie nachzuweisen, könnte aber der Grund für die bei der UV-Analytik festgestellte Absorption der Pfropfprodukte >300 nm sein.

Zu sehen sind auch weitere Signale mit niedrigerer Intensität 1 und 2 Da unter 1649.93 Da. Diese Signale könnten darauf zurückzuführen sein, dass die Reaktion ein zweites Mal passiert (z.B. $(\text{MI}''-(\text{MI})_n\text{-Sq}-(\text{MI}')_5\text{-MI}'')$). Dies wiederum würde

bedeuten, dass in einem Squalanmoleküle zwei über endständige Maleimid-Gruppen terminierte Ketten vorhanden sind.

Signale, die Produkten mit einer Doppelbindung zugeordnet werden könnte, wurden auch in der nahen Umgebung der Spezies $H-(MI')_n-H$ gefunden (Abbildung 46).

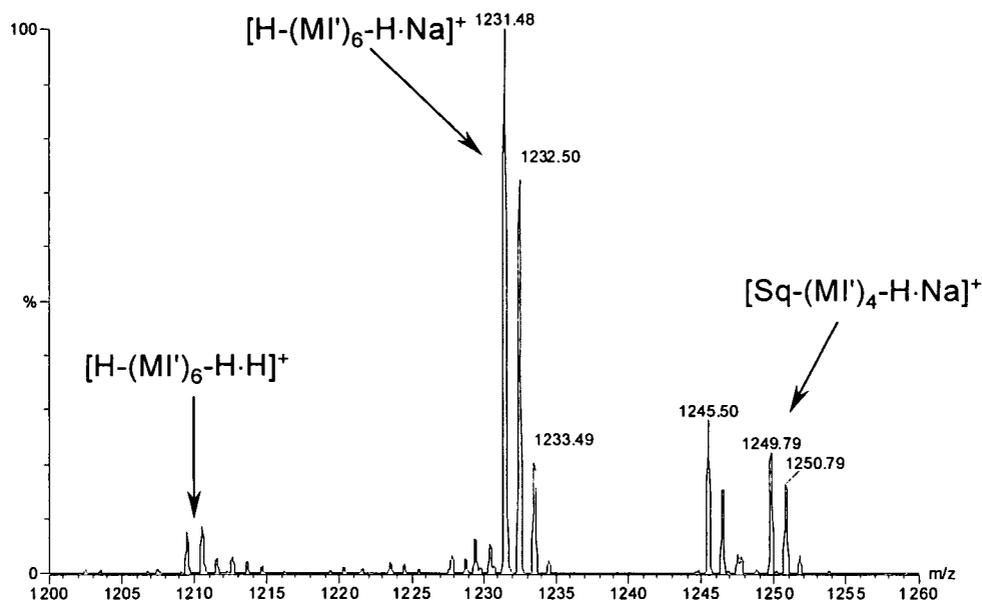


Abbildung 46: Ausschnittsvergrößerung des Massenbereichs 1200-1260 Da von 1-g-Squalan in Dithranol/NaTFA

Kettenabbruch durch Disproportionierung scheint also auch bei der Homopolymerisation aufzutreten.

Die zweite niedrig intensive Nebenserie wurde 14 Da oberhalb der Serie $H-(MI')_n-H$ beobachtet. Diese Produkte könnten als $H-(MI')_n-CH_3$ interpretiert werden (z.B. $n = 6$: $[C_{73}H_{70}N_6O_{12} \cdot Na]^+$, $m/z_{exp} = 1245.50$, $m/z_{berechnet} = 1245.49$ Da) (Abbildung 45). Entsprechende CH_3 -terminierte Produkte $Sq-(MI')_n-CH_3$ wurden nicht gefunden. Wie schon in Kapitel 2.2 erwähnt, kann dies dadurch erklärt werden, dass beim Zerfall des Initiators³⁵ als sekundäre Radikale Methylradikale entstehen, die bevorzugt an Doppelbindung des Monomers addieren. Abbruchreaktionen durch Rekombination mit Initiatorradikalen treten i.a. nicht auf.

Entsprechende Spezies wurden auch in MALDI-Spektren von Eicosan-Proben gefunden (Abbildung 47-49).

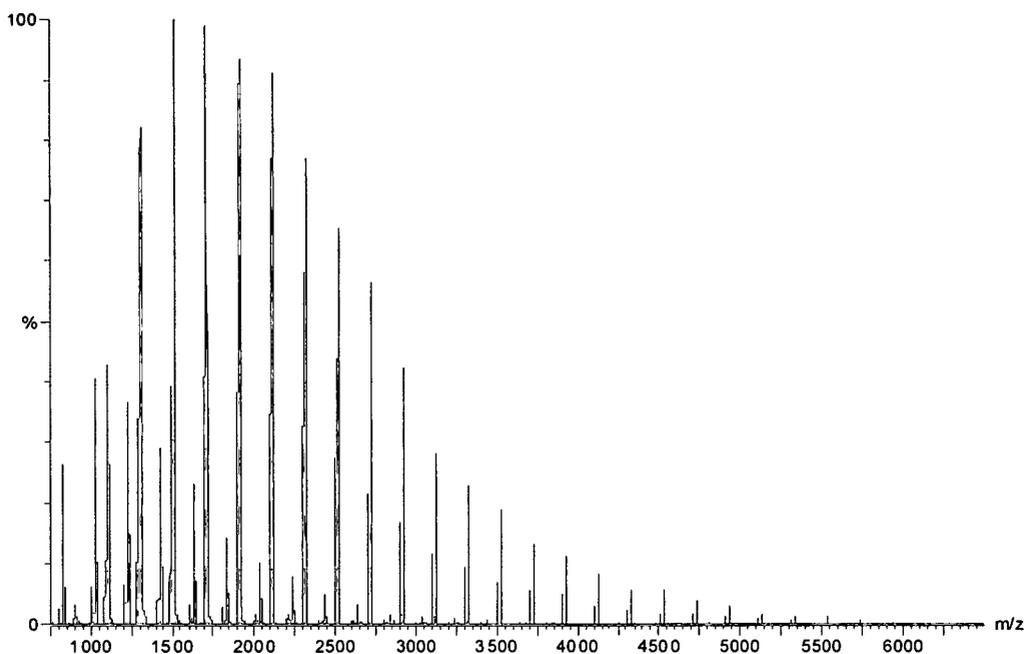


Abbildung 47. MALDI-TOF-Massenspektrum von 1-g-Eicosan in Dithranol/NaTFA

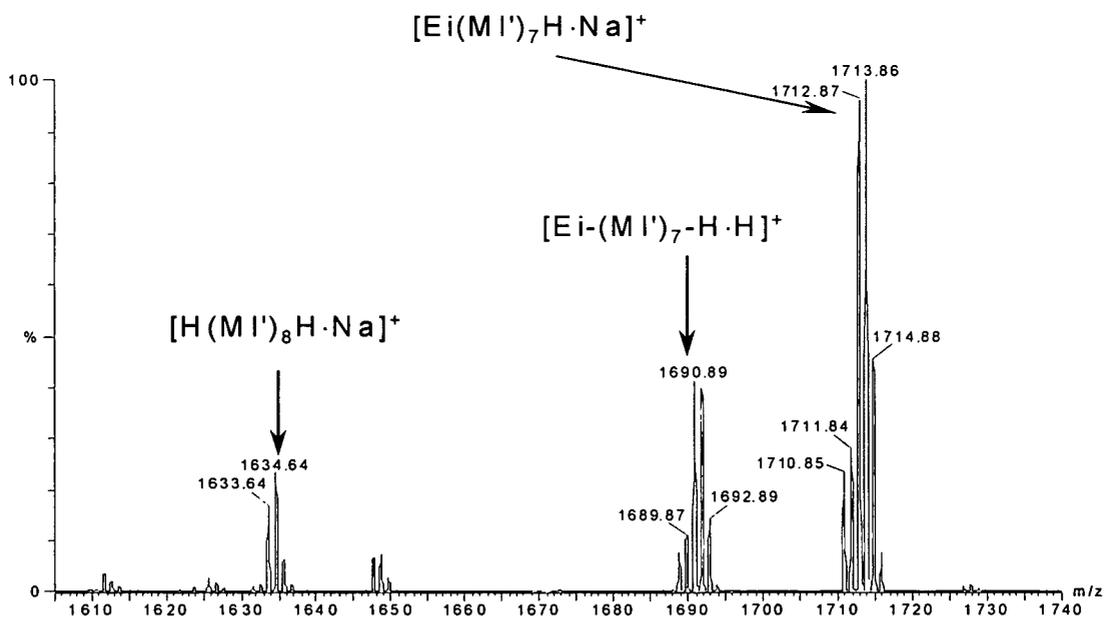


Abbildung 48: Ausschnittsvergrößerung des Massenbereichs 1605-1740 Da von 1-g-Eicosan in Dithranol/NaTFA

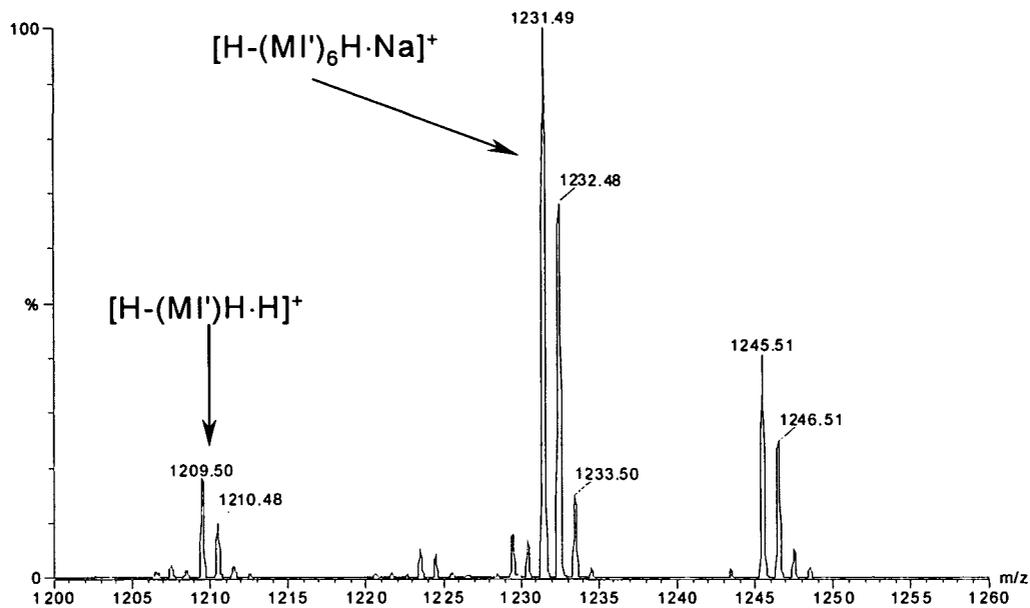


Abbildung 49: Ausschnittsvergrößerung des Massenbereichs 1200-1260 Da von 1-g-Eicosan in Dithranol/NaTFA

Im Gegensatz zu Squalan ist aber bei den Eicosan-Produkten jene Serie, die durch zweimaligen Kettenabbruch durch Disproportionierung entsteht, nicht zu sehen (vergleiche Abbildung 45 und Abbildung 48). Zieht man in Betracht, dass bei der GC-Analytik festgestellt wurde, dass deutlich größere Anteile an Eicosan als an Squalan durch die Pfropfreaktion „verbraucht“ wurden, so könnte dies bedeuten, dass zweifach substituierte Produkte mit längeren Ketten nur dann entstehen, wenn zwei Peroxid-Radikale am selben Substratmolekül angreifen. Die Wahrscheinlichkeit, dass dies geschieht passiert, ist bei Squalan, das in Hinblick auf H-Abstraktion hochreaktive tert. C-Atome enthält, bedeutend höher als bei Eicosan.

Aus den Spektren wurden in weiterer Folge die Molmassenverteilungen der Produkte berechnet. Wie bereits erwähnt, sind in den Spektren Pseudomolekularionen $[MNa]^+$ dominierend, jedoch auch fast immer $[MH]^+$ -Ionen mit je nach Messpunkt leicht variierender relativer Intensität vorhanden. Es zeigte sich aber bei der Berechnung der durchschnittlichen Molmasse (M_n) und des Polydispersitätsindex (PDI), dass die Präsenz dieser Ionen und die Variation ihrer relativen Intensität keinen signifikanten Einfluss hat. Zur Auswertung der Molmassen der Substanzen wurden die üblichen

Formeln für M_n und M_w herangezogen ($PDI = \frac{M_w}{M_n}$).

$$M_n = \frac{\sum A_i}{\sum \frac{A_i}{M_i}} \quad \text{bzw.} \quad M_w = \frac{\sum A_i \times M_i}{\sum A_i}$$

mit A_i = Intensitäten und M_i = dazugehörige Molmasse

Die Berechnung war auf Grund interferierender Isotopenmuster nicht für jede einzelne Spezies möglich. Außerdem waren die Isotopenmuster in höheren Massenbereichen nicht ausreichend aufgelöst.

Folgende Produktgruppen konnten aber gut getrennt werden:

- S 1 = Produkte, die eine Squallyl- bzw. Ecosyl-Gruppe enthalten (Pfropfprodukte)
- S 2 = Produkte, die weder Substrat- noch CH_3 -Gruppen enthalten (Homopolymere)
- S 3 = Produkte, die CH_3 -, aber kein Substratmolekül enthalten (Me-Homopolymere)

Die Berechnungen ergaben, dass das beim Pfropfen von Squalan erhaltene Produktgemisch der fällbaren Fraktion 1 zu ca. 74% Pfropfprodukte mit M_n ca. 2270 g/mol (PDI = 1.087) enthält. Der übrige Teil besteht aus 17% Homopolymer, das durch Übertragungsreaktionen entsteht (M_n ca. 1400 g/mol, PDI = 1.125) und ca. 7% Homopolymer, das durch Methyl-Radikale gebildet wird (M_n ca. 1300 g/mol, PDI = 1.056). Bei Eicosan ist der Anteil an Pfropfprodukten mit ca. 82% etwas höher (M_n ca. 2140 g/mol, PDI = 1.13). Homopolymere sind zu ca. 12% enthalten (M_n ca. 1550 g/mol, PDI = 1.146) und Me-Homopolymere zu ca. 6% (M_n ca. 1640 g/mol, PDI = 1.116). Die Fraktionen sind also ziemlich ähnlich zusammengesetzt. Der etwas höhere relative Anteil an Pfropfprodukten bei Eicosan könnte darauf zurückzuführen sein, dass Squalan-Pfropfprodukte eine etwas bessere Löslichkeit haben und sich daher ein entsprechend höherer Anteil in Fraktion 2 befindet.

Die Produktgruppe S1 wurde in weitere Folge noch etwas näher untersucht. Dazu wurden für Squalan-Proben „korrigierte Intensitäten“ für jede einzelne Spezies nach folgender Methode ausgerechnet: Die Intensität des monoisotopen Peaks (M) der Serien mit der niedrigsten Masse (Pfropfprodukte mit zwei ungesättigten Endgruppen; z.B. Abbildung 45, $m/z_{\text{exp}} = 1652.93$ Da) wurde benutzt, um die Intensität des M+2-Isotopenpeaks zu berechnen. Diese berechnete Intensität wurde

von der gemessenen Intensität subtrahiert, um „korrigierte Intensitäten“ für den monoisotopen Peak der Spezies $[\text{Sq}-(\text{MI}')_n-\text{MI}''\cdot\text{Na}]^+$ zu bekommen, welche wieder genommen wurde, um korrigierte Intensitäten der Peaks der Spezies $[\text{Sq}-(\text{MI}')_n-\text{H}\cdot\text{Na}]^+$ zu berechnen.

Diese Prozedur wurde für alle interferierenden Isotopen-Muster bis 3000 Da durchgeführt, um korrigierte Intensitäten für die interferierenden Spezies $[\text{Sq}-(\text{MI}')_n-\text{H}\cdot\text{Na}]^+$ und $[\text{Sq}-(\text{MI}')_{n-1}-\text{MI}''\cdot\text{Na}]^+$ zu ermitteln. Die gleiche Prozedur wurde für Spektren von Eicosan-Proben angewandt, um korrigierte Intensitäten für die interferierenden Spezies $[\text{Ei}-(\text{MI}')_n-\text{H}\cdot\text{Na}]^+$ und $[\text{Ei}-(\text{MI}')_{n-1}-\text{MI}''\cdot\text{Na}]^+$ zu berechnen.

Abbildung 50 zeigt die Ergebnisse dieser Berechnungen. Für einen besseren Vergleich wurden die berechneten Intensitäten des monoisotopen Peaks der dazugehörigen Spezies normalisiert.

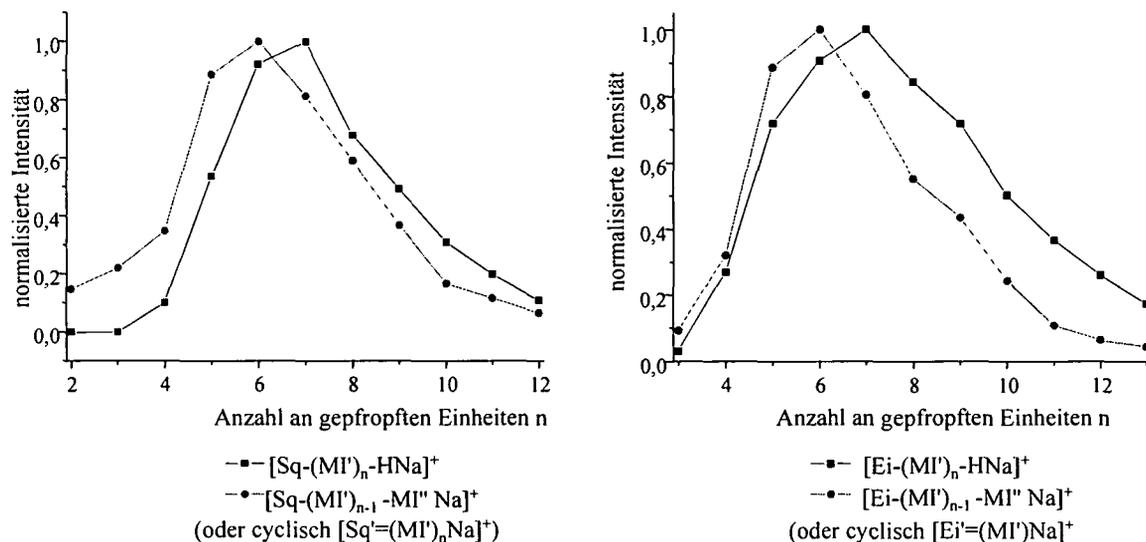


Abbildung 50: Kettenlängenverteilung der Pfropfprodukten

Es ist deutlich zu sehen dass für beide Oligomere die maximale Intensität der Pfropfprodukte $[\text{R}-(\text{MI}')_n-\text{H}\cdot\text{Na}]^+$ bei $n=7$ liegt. Für die Produkte mit ungesättigten Endgruppen $[\text{R}-(\text{MI}')_{n-1}-\text{MI}''\cdot\text{Na}]^+$ wurde ein Maximum bei $n=6$ festgestellt. In beiden Fällen wurde die ganze Molmassenverteilung der Produkte mit einer Doppelbindung zur niedrigeren Werten verschoben.

2.2.2 Pfropfen in Lösung bei unterschiedlichen Reaktionsparametern

Die bisherigen Standardversuche wurden bei 150°C mit 10 Mol% Monomer und 2 Mol% Peroxid (beides bezogen auf die eingesetzte Menge an Oligomer) und einer Reaktionsdauer von 8 h durchgeführt. Es sollte nun festgestellt werden, in wie weit eine Variation der einzelnen Reaktionsparameter die Pfropfreaktion beeinflusst.

2.2.2.1 Einfluss der Monomerkonzentration

Die Pfropfreaktionen wurden unter Standardbedingungen mit 1, 2.5, 5, 10 und 20 Mol% N-Phenylethylmaleimid (1) durchgeführt, wobei jedes Mal bei Abkühlen des Reaktionsgemisches klare Lösungen erhalten wurden. Bei jedem Ansatz wurden beide Fraktionen isoliert (die erste durch Fällung mit PE und die zweite durch Kugelrohrdestillation) und ausgewogen. Beide Fraktionen wurden mittels ¹H NMR-Spektroskopie untersucht und nach beiden Grenzmodellen (Single Units bzw. 1 lange Kette) die Anzahl an aufgepfropften Einheiten abgeschätzt. Die fällbare Fraktion 1 wurde auch mittels GPC untersucht. In Tabelle 8 sind die Ergebnisse zusammengefasst.

Tabelle 8: Ergebnisse bei der Variation der Monomerkonzentration

Oligomer	Monomer [Mol%]	Gew. Verhält. Fr 1: Fr 2	n ₁ (GPC) ⁺	n ₁ (NMR) ⁺		n ₂ (NMR) ⁺	
				E	K	E	K
Eicosan	1	0:100	-	-	-	1.8	1.8
	2.5	0:100	-	-	-	2.3	2.5
	5	14:86	**	9.1	15.5	2.8	2.8
	10	26:74	6.7	9.1	15.2	2.8	3.1
	20	52:47	9.1	10.5	20.0	2.8	3.1
Squalan	1	0:100	-	-	-	1.9	2.0
	2.5	0:100	-	-	-	2.5	2.6
	5	8:92	^{a)}	8.4	11.6	2.6	2.8
	10	23:77	6.4	9.4	13.5	2.6	3.2
	20	36:64	9.0	10.5	15.3	2.5	2.7

⁺ Anzahl der Einheiten in Fraktion 1 bzw. Fraktion 2; E = Berechnung unter der Annahme von Einzeleinheiten, K = Berechnung nach dem 1-Ketten-Modell

^{**} Messung nicht durchgeführt

Bei Konzentrationen unter 5% wurde keine fällbare Fraktion isoliert. Bei einer weiteren Erhöhung steigt der prozentuelle Anteil an fällbaren Produkten stark an. In Abbildung 51 ist dies graphisch dargestellt.

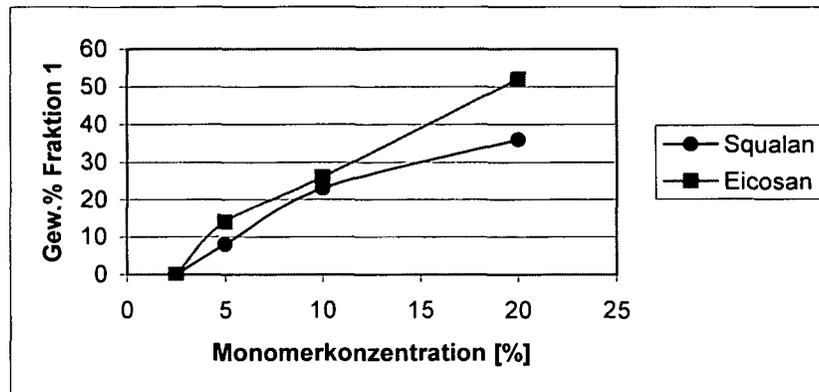


Abbildung 51: Gew.% Fraktion 1 bei unterschiedlichen Monomerkonzentrationen

Die Erhöhung der Konzentration von 1 auf 2.5% resultiert in einem Anstieg der Anzahl an aufgepfropften Einheiten von 1.8 auf ca. 2.4 bei Eicosan und von ca. 2 auf 2.5 bei Squalan. Bei einer weiteren Erhöhung der Konzentration ist in Fraktion 2 nur noch eine geringe Veränderung zu erkennen, da die höher substituierten Produkte ausgefällt werden.

In Fraktion 1 ist bei Eicosan bei den NMR-Werten bei einer Erhöhung der Konzentration von 5 auf 10% keine Veränderung der Anzahl an aufgepfropften Einheiten zu erkennen ($n = 9-15$), bei 20% Monomer steigt der Wert auf 10-20. Bei Squalan steigt n mit steigender Monomerkonzentration von 8-16 auf 10-15. Die GPC-Werte für die Fraktion 1 liegen bei beiden Oligomeren niedriger, da mittels NMR natürlich auch Homopolymer mitberechnet wird, steigen aber auch mit steigender Konzentration von ca. 6 auf 9.

Die Zusammensetzung des fällbaren Anteils wurde auch mittels MALDI TOF-MS untersucht (Abbildung 52 und Abbildung 53).

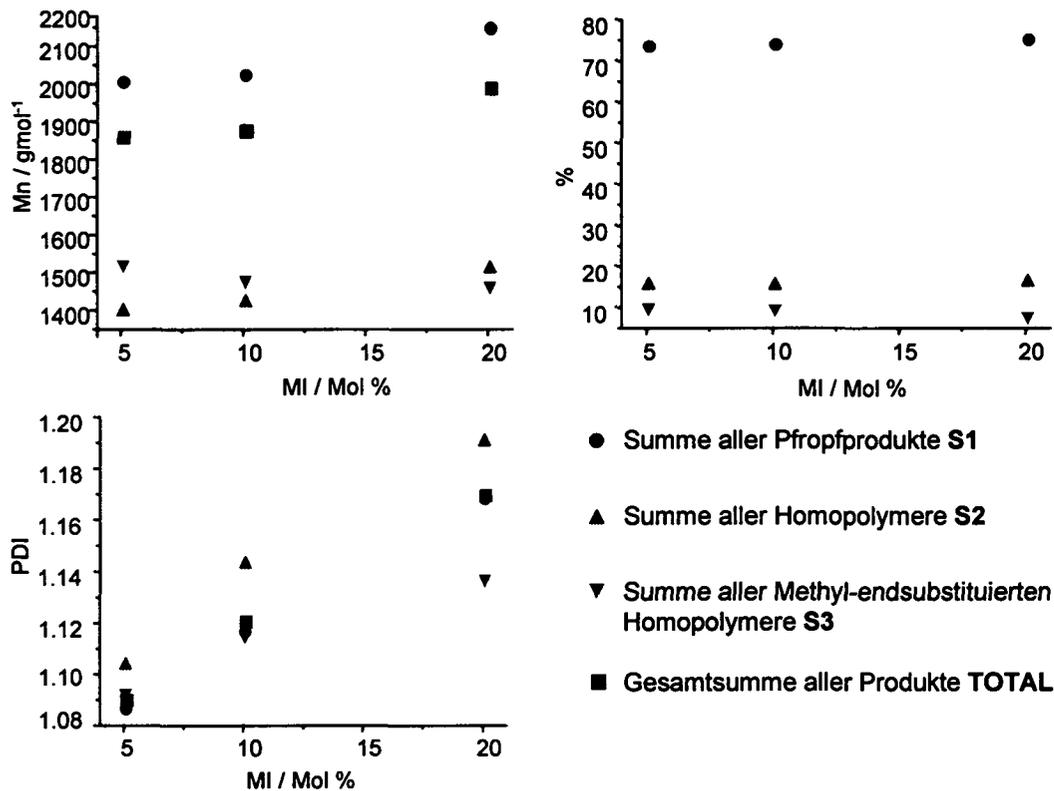


Abbildung 52: Einfluss der Monomerkonzentration auf M_n , PDI und die relative Produktverteilung bei 1-g-Eicosan

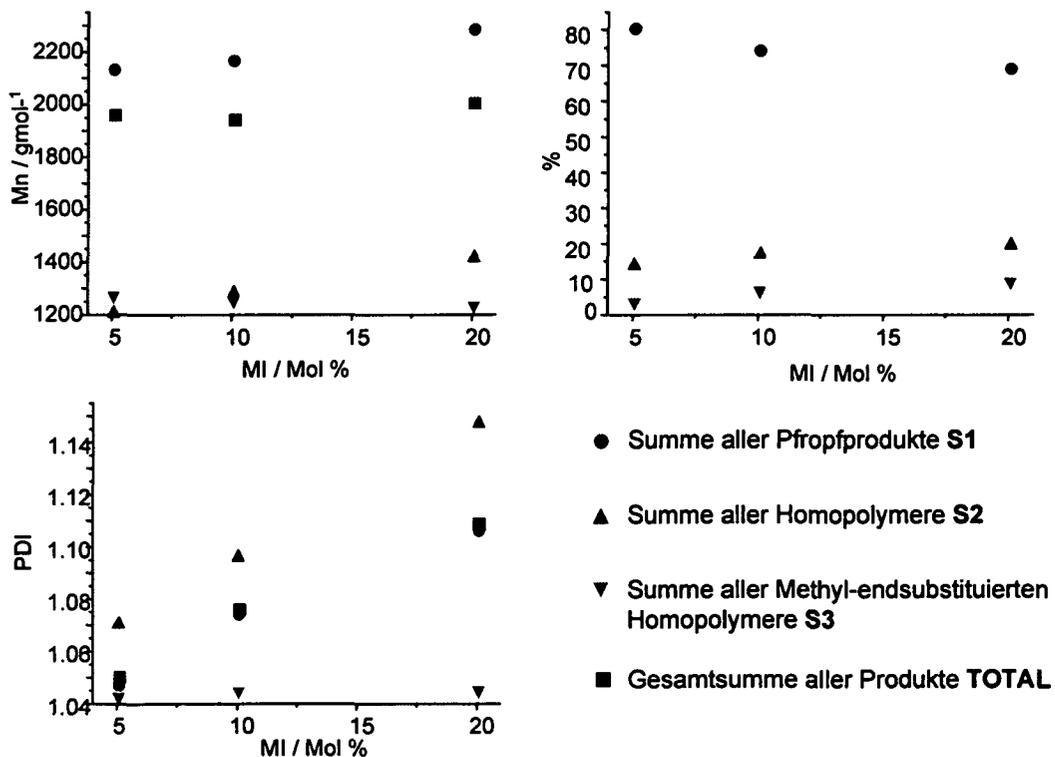


Abbildung 53: Einfluss der Monomerkonzentration auf M_n , PDI und die relative Produktverteilung bei 1-g-Squalan

Bei Eicosan ändert sich das relative Verhältnis zwischen dem Anteil an Pfropfprodukten (S1) und Homopolymeren (S2 und S3) mit steigender Monomerkonzentration kaum. Die Molmassenverteilung aller Produktgruppen wird breiter, bei den Pfropfprodukten (S1) und den Homopolymeren (S2) steigt die durchschnittliche Molmasse, wohingegen sie bei den Methyl-terminierten Homopolymeren (S3) sinkt. Der praktisch unveränderte Anteil an Pfropfprodukten (ca. 75%) mit immer höherer Molmasse kann darauf zurückzuführen sein, dass sich mehr und v.a. längere Pfropfäste bilden, da die Ceiling Temperatur bekannterweise mit steigender Monomerkonzentration ansteigt, es gleichzeitig aber auch zu einer immer stärkeren Bildung von Homopolymeren durch Übertragungsreaktionen und durch Sekundärradikale des Initiators kommt.

Bei Squalan steigt die durchschnittliche Molmasse der Pfropfprodukte und Homopolymere ebenfalls mit der Monomerkonzentration und auch die Molmassenverteilung wird breiter. Hingegen sinkt der relative Anteil an Pfropfprodukten mit steigender Monomerkonzentration deutlich (von 80 auf <70%). Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass bei Squalan das Aufwachsen längerer Ketten sterisch stark gehindert ist oder früher Kettenabbruch eintritt, sodass ein immer höherer Anteil an Monomer durch Homopolymerisation „verbraucht“ wird. Wahrscheinlich erscheint aber eine Anreicherung an schlechter löslichen Homopolymeren in der fällbaren Fraktion.

2.2.2.2 Einfluss der Peroxidkonzentration

Die Peroxidkonzentration wurde zwischen 1.0 und 4 Mol% variiert. Es wurden wiederum beide Fraktionen isoliert, ausgewogen, mittels ^1H NMR-Spektroskopie untersucht und nach beiden Grenzmodellen (Single Units bzw. 1 lange Kette) die Anzahl an aufgepfropften Einheiten abgeschätzt. Die fällbare Fraktion 1 wurde auch mittels GPC untersucht. In Tabelle 9 sind die Ergebnisse zusammengefasst.

Tabelle 9: Ergebnisse bei der Variation der Peroxidkonzentration

Oligomer	Peroxidkonz. [Mol%]	Gew. Verhält. Fr 1: Fr 2	n_1 (GPC) ⁺	n_1 (NMR) ⁺		n_2 (NMR) ⁺	
				E	K	E	K
Eicosan	1	40:60	6.6	8.2	13.0	2.9	3.3
	2	26:74	6.7	9.1	15.2	2.8	3.1
	4	21:79	7.3	6.7	9.0	2.1	2.3
Squalan	1	27:73	6.8	9.5	13.5	3.6	4.1
	2	23:77	6.4	9.4	13.5	2.6	3.2
	4	13:87	6.9	6.3	8.0	2.7	3.0

⁺ Anzahl der Einheiten in Fraktion 1 bzw. Fraktion 2; E = Berechnung unter der Annahme von Einzeleinheiten, K = Berechnung nach dem 1-Ketten-Modell

Erwartungsgemäß sinkt mit steigender Peroxidkonzentration der Anteil an fällbarer Fraktion, da mehr Radikalstellen an Substratmolekülen gebildet werden, das Monomer rascher verbraucht wird und so bevorzugt niedrigsubstituierte Pfropfprodukte gebildet werden. Die durchschnittliche Anzahl an aufgepfropften Einheiten wird in beiden Fraktionen geringer.

Fraktion 1 wurde auch mittels MALDI TOF MS untersucht (Abbildung 54 und Abbildung 55).

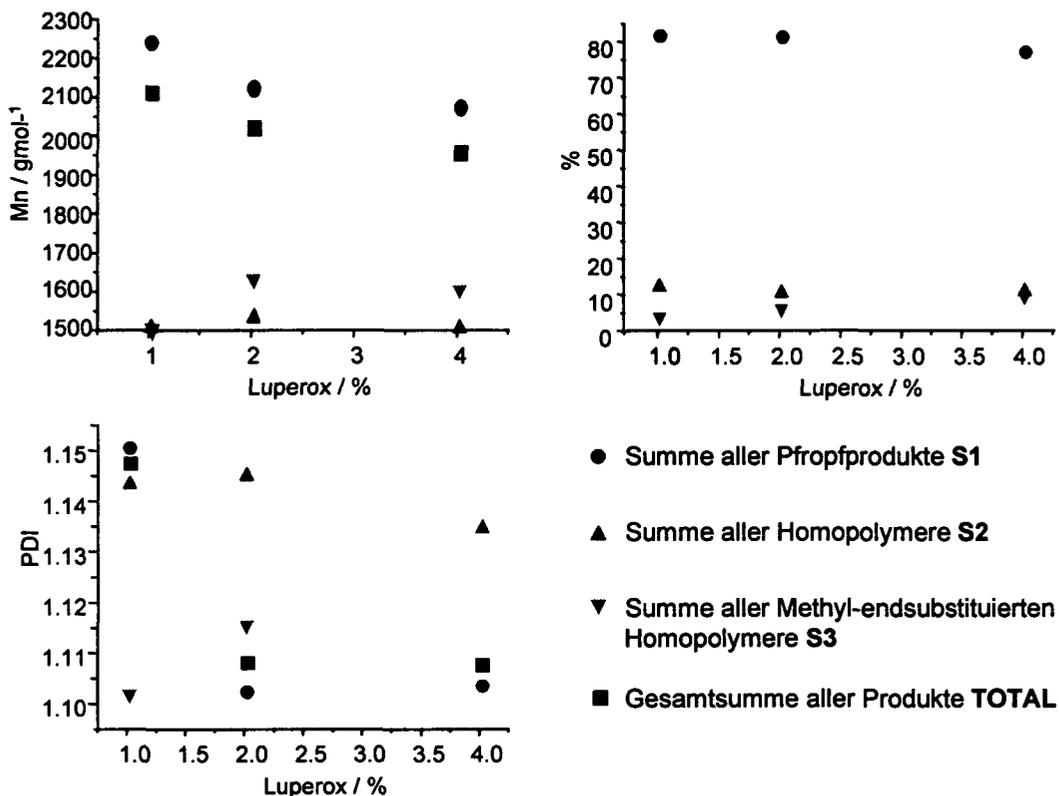


Abbildung 54. Einfluss der Peroxidkonzentration auf M_n , PDI und die relative Produktverteilung bei 1-g-Eicosan

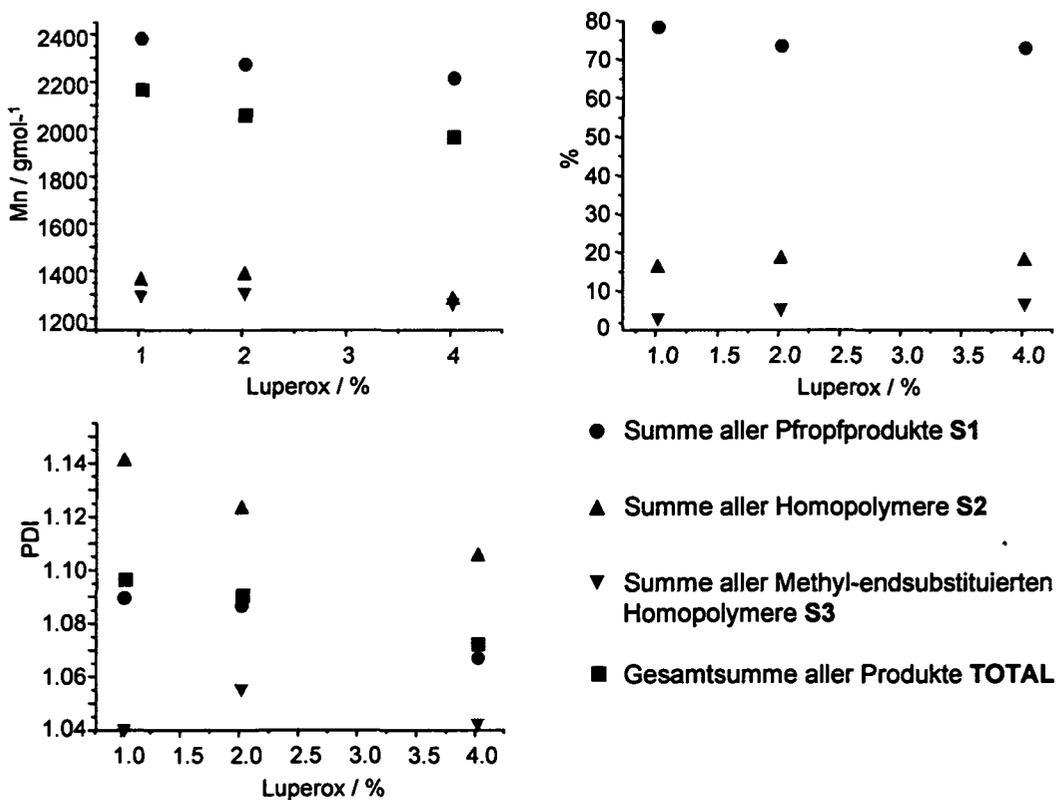


Abbildung 55: Einfluss der Peroxidkonzentration auf M_n , PDI und die relative Produktverteilung bei 1-g-Squalan

Bei beiden Oligomeren sinkt der relative Anteil an Pfropfprodukten, da es durch das Entstehen von immer mehr niedrig substituierten Produkten zu einer Anreicherung an Homopolymeren in der fällbaren Fraktion kommt.

Bei Eicosan steigt der relative Anteil an Methyl-terminierten Homopolymeren deutlich, bei Squalan hingegen kaum. Da letzteres das bezüglich H-Abstraktion reaktiver Substrat darstellt, entstehen sichtlich geringere Anteile an Sekundärradikalen des Initiators.

2.2.2.3 Einfluss der Reaktionsdauer

Zur Untersuchung des Reaktionsverlaufs über die Zeit wurden eine Reihe von Versuchen bei unterschiedlicher Reaktionsdauer durchgeführt (5, 15 bzw. 30 min, 1, 3, 5, 8, 24 h) und die fällbare Fraktion 1 mittels NMR, MALDI TOF und tw. auch mittels GPC untersucht. Die NMR- und GPC-Daten sind in Tabelle 10 zusammengefasst. Die MALDI-TOF Ergebnisse sind in Abbildung 56 und Abbildung 57 dargestellt.

Tabelle 10: Ergebnisse bei verschiedenen Reaktionszeiten

Reaktions-zeit	n Eicosan ⁺			n Squalan ⁺		
	GPC	NMR		GPC	NMR	
		E	K		E	K
5 min	a)	10.0	16.8	a)	10.6	16.0
15 min	a)	9.9	16.4	a)	10.0	15.1
30 min	a)	9.5	15.8	a)	9.7	14.6
1 h	6.4	9.6	15.9	7.1	9.8	14.8
3 h	6.5	9.9	16.4	7.1	10.3	15.0
5 h	6.6	9.7	16.1	6.9	10.3	15.0
8 h	6.3	9.8	16.2	6.8	10.3	15.0
24 h	6.4	9.9	16.4	6.9	10.6	16.0

⁺ Anzahl der Einheiten in Fraktion 1; E = Berechnung unter der Annahme von Einzeleinheiten, K = Berechnung nach dem 1-Ketten-Modell

^{**} Messung nicht durchgeführt

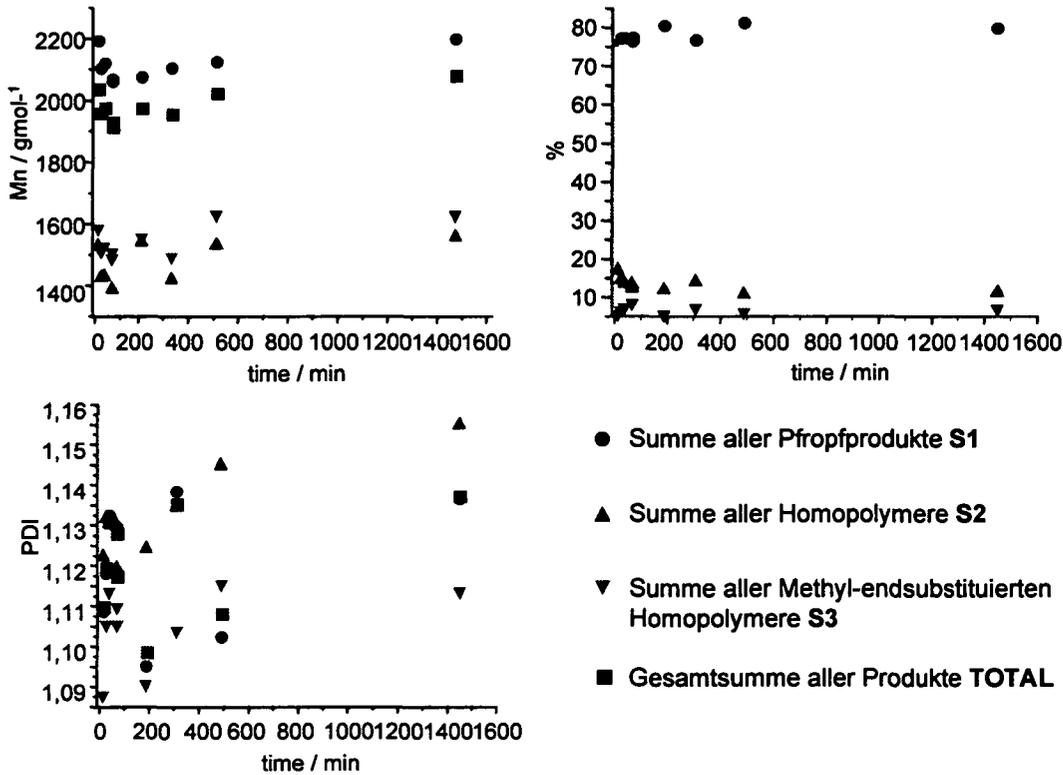


Abbildung 56: Einfluss der Reaktionsdauer auf M_n , PDI und die relative Produktverteilung bei 1-g-Eicosan

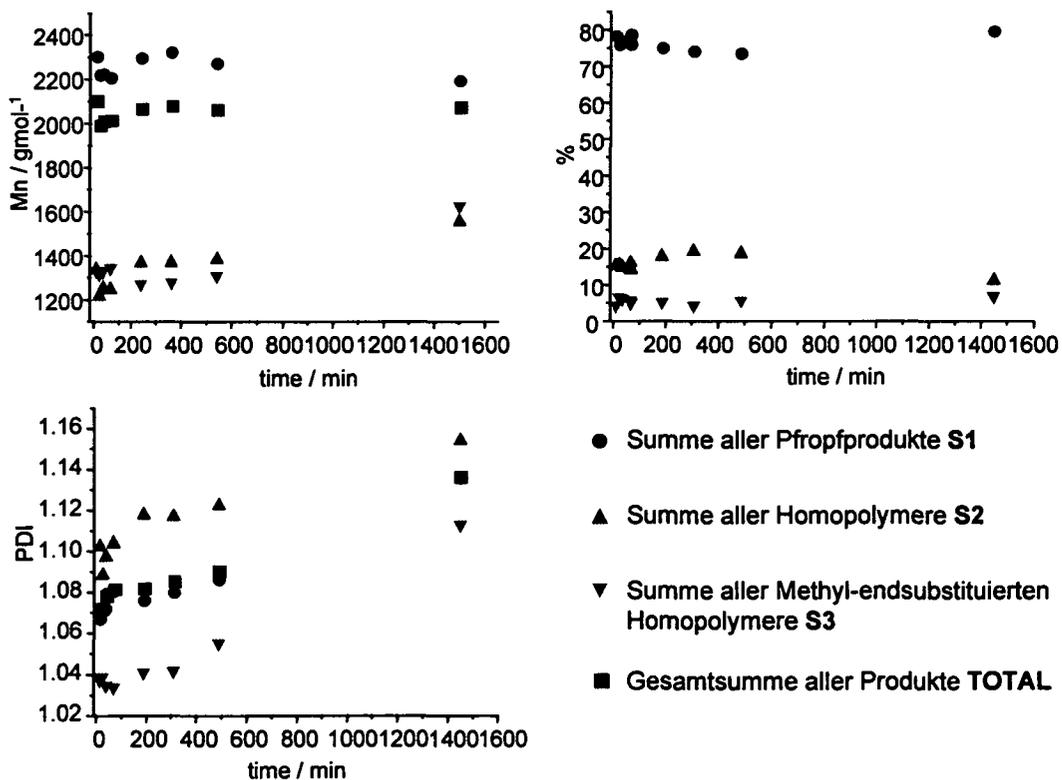


Abbildung 57: Einfluss der Reaktionsdauer auf M_n , PDI und die relative Produktverteilung bei 1-g-Squalan

Betrachtet man die relative Intensität der kein Substratmolekül enthaltenden Produktgruppen S2 und S3, so kann man sehen, dass bei Eicosan und Squalan der relative Anteil an Methyl-terminierten Homopolymeren anfangs steigt, dann aber konstant bleibt. Da aus Luperox zuerst Alkoxy-Radikale entstehen, ist die Konzentration von Sekundärradikalen am Anfang niedrig, steigt aber mit der Zeit. Nach dem Verbrauch des Monomers bzw. dem völligen Zerfall des Peroxids bleibt der Anteil natürlich konstant. Der Anteil an Homopolymer, der durch H-Übertragung gebildet wird, ist bei Eicosan bei noch hoher Monomerkonzentration relativ gesehen höher und sinkt mit der Zeit bei fortschreitendem Verbrauch an Monomer. Bei Squalan bleibt der Anteil an Homopolymer ziemlich konstant bzw. steigt sogar leicht. Dies deutet darauf hin, dass bei Squalan im Vergleich zu Eicosan mehr Übertragungsreaktionen auftreten.

2.2.2.4 Einfluss der Reaktionstemperatur

In einer weiteren Versuchsreihe wurde auch noch die Temperatur variiert. Die Anzahl der Monomereinheiten pro Oligomer wurde aus Zeitgründen nur über GPC- und NMR-Analyse grob abgeschätzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 11 zusammengefasst.

Tabelle 11: Ergebnisse bei verschiedenen Reaktionstemperaturen

Temperatur [°C]	n Eicosan ⁺			n Squalan ⁺		
	GPC	NMR		GPC	NMR	
		E	K		E	K
130	8.1	10.5	17.5	7.8	10.0	14.4
150	6.7	9.1	15.2	6.8	9.4	13.5
170	**	9.0	15.0	⁺⁾	8.1	11.6

⁺ Anzahl der Einheiten in Fraktion 1; E = Berechnung unter der Annahme von Einzeleinheiten, K = Berechnung nach dem 1-Ketten-Modell

** Versuch wurde nicht analysiert

Bei steigender Temperatur sinkt die Anzahl an Einheiten pro Oligomer bzw. die Kettenlänge der Homopolymer, da bei hohen Temperaturen bekannterweise die H-Abstraktion gefördert wird und durch den raschen Monomerverbrauch die

Kettenlänge sinkt. Dass dadurch die Menge an fällbarem Anteil drastisch sinkt, ist in Abbildung 58 veranschaulicht.

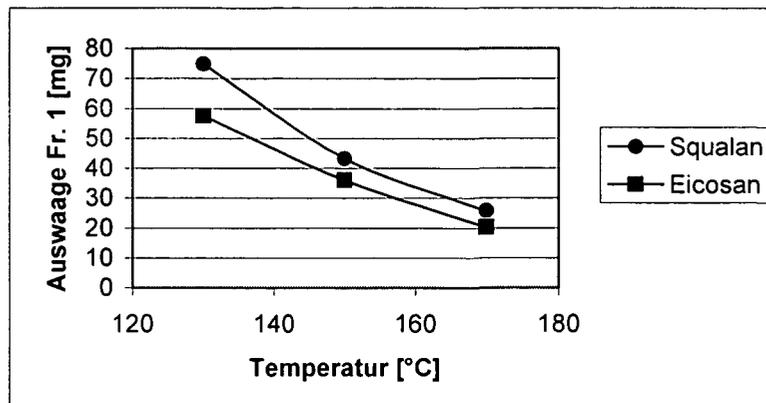


Abbildung 58: Menge an Fraktion 1 bei unterschiedlichen Temperaturen

2.2.3 Pfropfen auf Oligomere in Masse

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden auch erste Vorversuche zur Pfropfung in Masse durchgeführt. Die Pfropfversuche erfolgten wieder in verschlossenen 20 ml Penicillinfläschchen unter Argon-Atmosphäre und Rühren, wobei die Versuchsdurchführung natürlich etwas modifiziert werden musste.

Der Radikalstarter Luperox 130 wurde im jeweiligen Oligomer gelöst und darin das Monomer suspendiert. Die Suspension wurde gut mit Argon gespült und dann im Ölbad acht Stunden unter Rühren erhitzt, wobei zu beobachten war, dass bei Reaktionsbeginn ein klares Gemisch vorlag, aber schon nach kurzer Zeit eine Trübung entstand. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch in o-Dichlorbenzol aufgenommen, zum Lösen kurz auf 150°C erhitzt und abgekühlt. Aus der klaren Lösung wurde durch Fällen mit PE die 1.Fraktion abgetrennt. Die 2.Fraktion wurde bei den Masse-Pfropfungen nicht isoliert.

Es wurde eine Serie von Pfropfreaktionen durchgeführt, wobei die Monomerkonzentration, die Peroxidkonzentration und die Temperatur variiert wurden. Bei allen Reaktionen wurde eine Trübung des Reaktionsgemisches beobachtet. Ab einer bestimmten Grenze sind Pfropfprodukte bzw. Homopolymere sichtlich nicht gut genug löslich im oligomeren Substrat und es kommt zur Phasenseparation.

Die jeweils 1.Fractionen wurden mittels GPC untersucht. Außer bei einer Monomerkonzentration von 5% wurden immer auch hochmolekulare Anteile detektiert. In Abbildung 59 ist exemplarisch ein GPC-Chromatogramm eines Pfropfproduktes in Masse dargestellt.

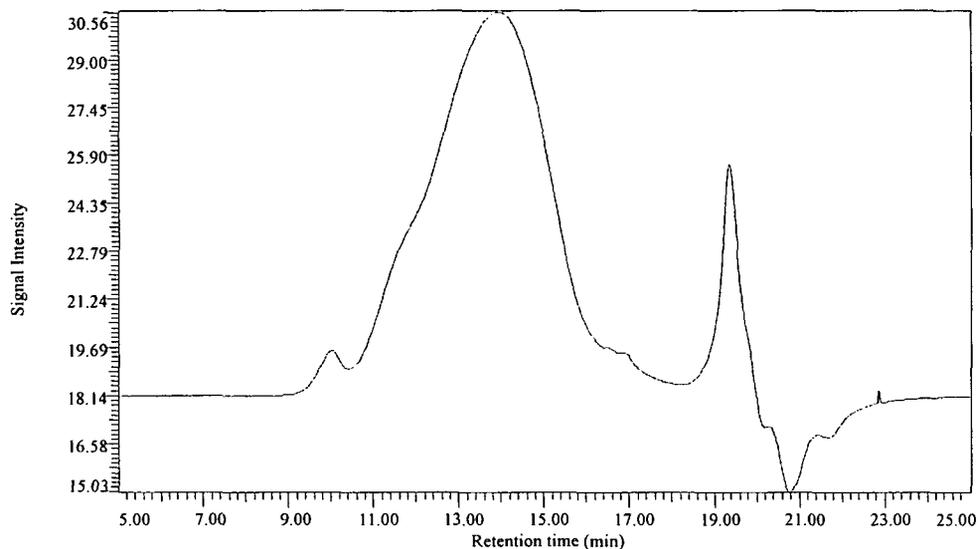


Abbildung 59: GPC-Chromatogramm von 1-g-Eicosan in Masse

Man sieht deutlich das Signal eines hochmolekularen Produktes (M_n ca. 60000 g/mol). Dabei handelt es sich wahrscheinlich um Homopolymere mit im Vergleich zu in Lösung hergestellten Produkten deutlich höherer Molmasse, da Übertragungsreaktionen auf das Lösungsmittel wegfallen und die relative Monomerkonzentration viel höher ist.

Der Peak, der Pfropfprodukten und niedrigmolekularen Homopolymeren entsprechen sollte, wurde nach der üblichen Methode ausgewertet. Die Ergebnisse und die erhaltenen Produktgemischmengen sind in Tabelle 12 wiedergegeben.

Tabelle 12: GPC-Werte und Auswaagen der Pfropfprodukte in Masse

Reaktionsbedingung	Eicosan		Squalan	
	GPC	Auswaage [mg]	GPC	Auswaage [mg]
5 Mol% 1	10.2	9.9	7.5	15.2
10 Mol% 1	12.7	35.7	12.9	82.3
20 Mol% 1	15.5	79.6	15.5	224.7
1 Mol% L130	15.5	37.8	13.9	87.9
2 Mol% L130	12.7	35.7	12.9	82.3
4 Mol% L130	12.0	29.4	12.2	75.0
130°C	13.7	37.5	12.7	100.0
150°C	12.7	35.7	11.9	82.3
170°C	10.3	24.2	8.3	42.7

Wie auch bei den Versuchen in Lösung steigen erwartungsgemäß mit steigender Monomerkonzentration die Länge der aufgepfropften Ketten bzw. natürlich auch die der Homopolymerketten und gleichzeitig auch die Menge an fällbarer Fraktion 1. Eine Erhöhung der Peroxidkonzentration oder der Temperatur hat den gegenteiligen Effekt. Insgesamt sind die durchschnittlichen Kettenlängen aus den schon genannten Gründen (Übertragungsreaktionen auf das Lösungsmittel, höhere Monomerkonzentration) höher als bei den Versuchen in Lösung.

Da Homopolymere enthalten sind, würde eine Bestimmung der Anzahl an gepfropften Einheiten mittels ^1H NMR-Spektroskopie natürlich zu hohe Werte liefern, aus den Verhältnissen der Integrale der Signale bei 3.8 bzw. 2.9 ppm könnten aber Tendenzen in Hinblick auf die Struktur der Produkte ablesbar sein. Wie schon in Kapitel 2.2.1.4.1 beschrieben, sollte das Verhältnis bei Vorliegen von aufgepfropften Einzeleinheiten bei 1:2.5, bei Langkettenverzweigungen bei <1:0.6 liegen. In Abbildung 60 ist exemplarisch ein vergrößerter Ausschnitt aus Spektren von Homopolymer 12 und einem Squalan-Pfropfprodukt dargestellt. Man kann deutlich erkennen, dass sich die relative Intensität der Signale unterscheidet, aber auch dass das Setzen der Integrationsgrenzen sehr schwierig ist, da es durch die Anwesenheit von Homopolymer in den Pfropfprodukten zu einer Signalverbreiterung kommt und die Peaks nicht mehr sehr scharf voneinander getrennt sind.

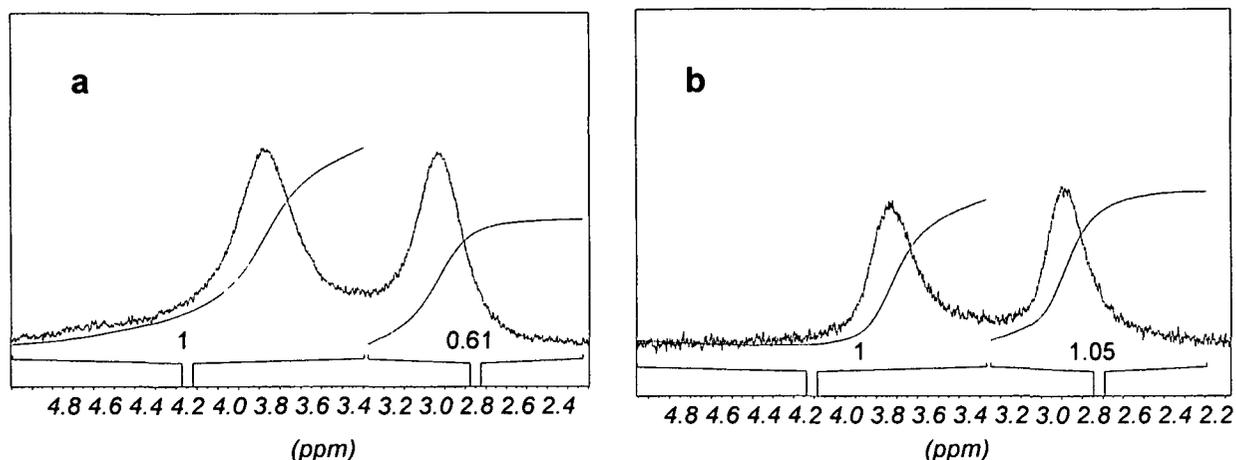


Abbildung 60: Ausschnittsvergrößerungen aus ^1H NMR-Spektren von Homopolymeren (a) und 1-g-Squalan (b)

Die Spektren wurden dennoch ausgewertet und die Integrationsgrenzen bei 3.3-5.0 (I_a) bzw. 2.2-3.3 (I_b) gesetzt. Die Ergebnisse für 1-g-Squalan sind in Tabelle 13 und für 1-g-Eicosan in Tabelle 14 zusammengefasst. Zum Vergleich ist auch das auf diese Weise erhaltene Integralverhältnis des Homopolymers angegeben.

Tabelle 13: Verhältnis der Integrale für 1-g-Squalan

Reaktionsparameter		$I_a:I_b$
Reaktionstemperatur [°C]	130	1 : 1.04
	150	1 : 1.07
	170	1 : 1.14
Monomerkonzentration [mol%]	5	1 : 1.18
	10	1 : 1.07
	20	1 : 0.95
Initiatorkonzentration [mol%]	1	1 : 1.05
	2	1 : 1.07
	4	1 : 1.24
Homopolymer		1 : 0.61

Tabelle 14. Verhältnis der Integrale für 1-g-Eicosan

Reaktionsparameter		$I_a:I_b$
Reaktionstemperatur [°C]	130	1 : 1.07
	150	1 : 1.03
	170	1 : 0.91
Monomerkonzentration [mol%]	5	1 : 0.83
	10	1 : 1.03
	20	1 : 1.06
Initiatorkonzentration [mol%]	1	1 : 1.08
	2	1 : 1.03
	4	1 : 0.95
Homopolymer		1 : 0.61

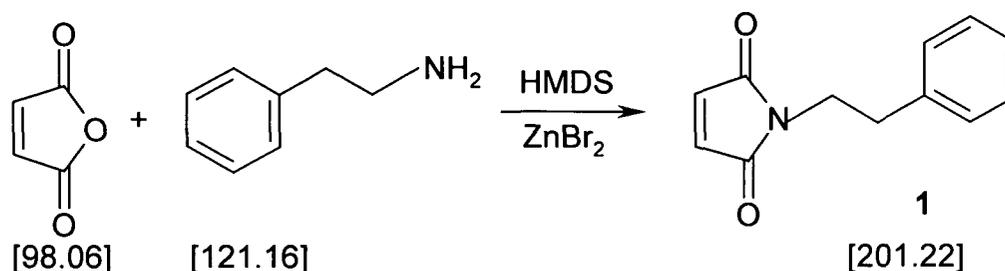
Wie man sieht, liegt das Verhältnis der Integrale bei niedriger Temperatur, hoher Monomer- und niedriger Peroxidkonzentration näher bei jenem Verhältnis, dass man bei Langkettenprodukten erwarten würde. Das sehr aufwendige und zeitintensive Isolieren der 2. Fraktion und eine detaillierte Untersuchung der Pfropfprodukte mittels ^{13}C NMR Spektroskopie werden Gegenstand zukünftiger Arbeiten auf diesem Gebiet sein.

Experimenteller Teil

1 Synthese der Monomere und Vergleichssubstanzen

1.1 Synthese der Maleimide

1.1.1 Synthese von N-Phenylethylmaleimid (1)⁹



Ansatz:	6.1 g (51 mmol)	Phenylethylamin
	5.0 g (51 mmol)	Maleinsäureanhydrid
	12.3 g (76.5 mmol)	Hexamethyldisilazan (HMDS)
	13.0 g (51 mmol)	Zinkdibromid
	300 ml	abs. Benzol

Durchführung:

Maleinsäureanhydrid wurde in 200 ml abs. Benzol gelöst und bei Raumtemperatur eine Lösung von Phenylethylamin in 60 ml abs. Benzol zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde eine Stunde gerührt und dann Zinkdibromid in einer Portion zugegeben. Danach wurde die Reaktionsmischung auf 80°C erhitzt und Hexamethyldisilazan gelöst in 40 ml abs. Benzol zugetropft und unter Rückfluß eine weitere Stunde erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, und auf 300 ml 0.5 N HCl gegossen. Nach Abtrennen der organischen Phase wurde die wäßrige Phase zweimal mit 200 ml Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel abgedampft. Das Rohprodukt **1** wurde zur Reinigung aus n-Hexan umkristallisiert und im Vakuumtrockenschrank bei 40°C getrocknet.

Ausbeute: 7.72 g gelbe Kristalle (75% d. Th.; 79% d. Lit.⁹)

$C_{12}H_{11}NO_2$

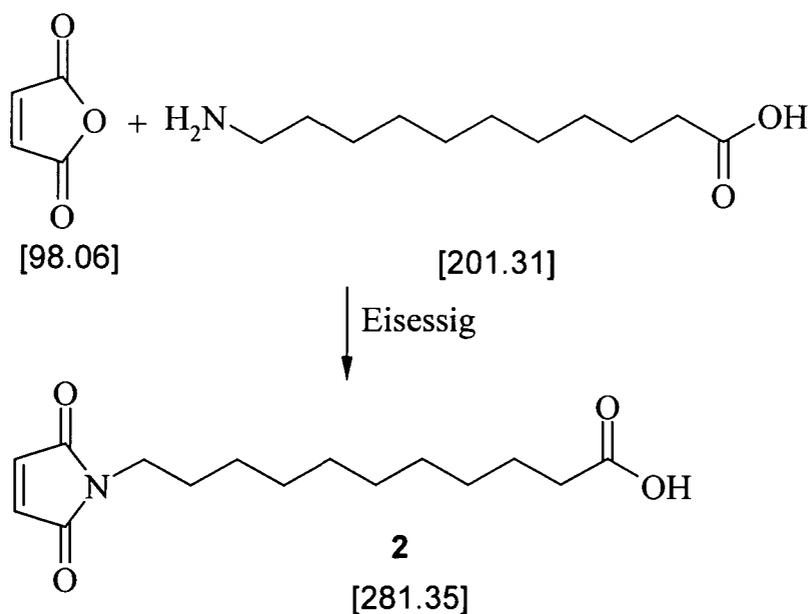
DC (Toluol/EE 1:4): $R_f = 0.88$

Fp.: 110-111°C (Lit.⁹: 111.5-112.5°C)

1H -NMR ($CDCl_3$) δ [ppm]:
 7.48 -7.05 (m, 5H, H-Ar)
 6.68 (s, 2H, -CH=CH-),
 3.78 (t, 2H, -N-CH₂-),
 2.90 (t, 2H, Ar-CH₂-)

1.1.2 Synthese von 11-(2,5-Dioxo-2,5-dihydro-pyrrol-1-yl)-undecansäure-12-acetyl-13-oxo-tetradecylester (5)

1.1.2.1 Synthese von 11-(2,5-Dioxo-2,5-dihydro-pyrrol-1-yl)-undecansäure (2) und 11-(2,5-Dioxo-2,5-dihydro-pyrrol-1-yl)-undecansäurechlorid (3)



Ansatz:	10.00 g (102 mmol)	Maleinsäureanhydrid
	10.25 g (51 mmol)	11-Aminoundecansäure
	150 ml	Eisessig

Durchführung:

11-Aminoundecansäure und Maleinsäureanhydrid wurden in Essigsäure unter Stickstoffatmosphäre in der Hitze gelöst und 12 Stunden bei Siedetemperatur gerührt. Die bräunliche Lösung wurde auf 500 ml Eiswasser gegossen und der sich bildende Niederschlag abfiltriert.

Der Feststoff wurde zur Reinigung zweimal in 200 ml Methanol gelöst und anschließend durch Gießen auf 700 mL Eiswasser gefällt. Das Produkt **2** wurde mit Wasser gewaschen und drei Tage im Vakuumtrockenschrank bei 50°C getrocknet.

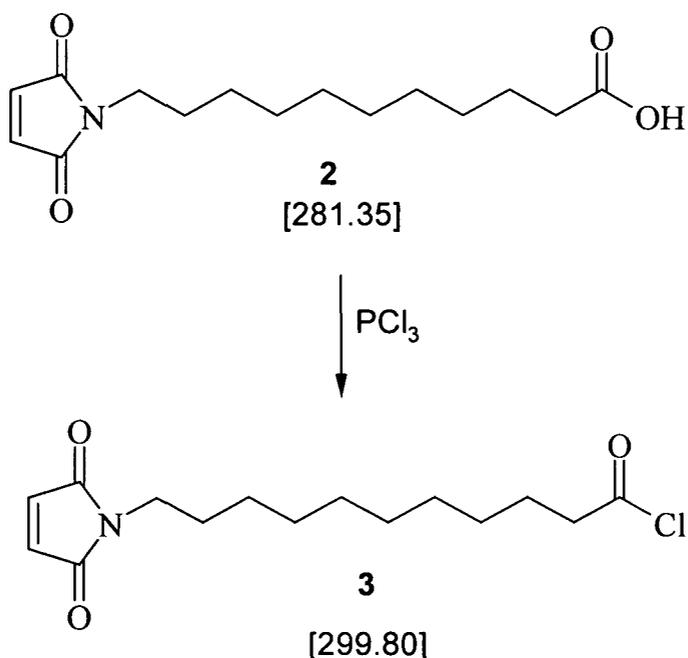
Ausbeute: 10.2 g beiger Feststoff (71% d. Th., 102% d. Lit.¹⁰)

$C_{15}H_{23}NO_4$

DC: R_f (PE/ EE 1:1) = 0.65

Fp.: 83-85°C (Lit.: 84-87°C)¹⁰

1H -NMR (DMSO- d_6) δ [ppm]:
12.01 (bs, 1H, -COOH)
6.98 (s, 2H, -CH=CH-)
3.35 (t, 2H, -N-CH₂-)
2.15 (t, 2H, -CH₂-CO)
1.45-1.20 (m, 16H, -(CH₂)₈-)



Ansatz: 9.90 g (3.5 mmol) Säure **2**
 100 ml Frisch destilliertes Phosphortrichlorid

Durchführung:

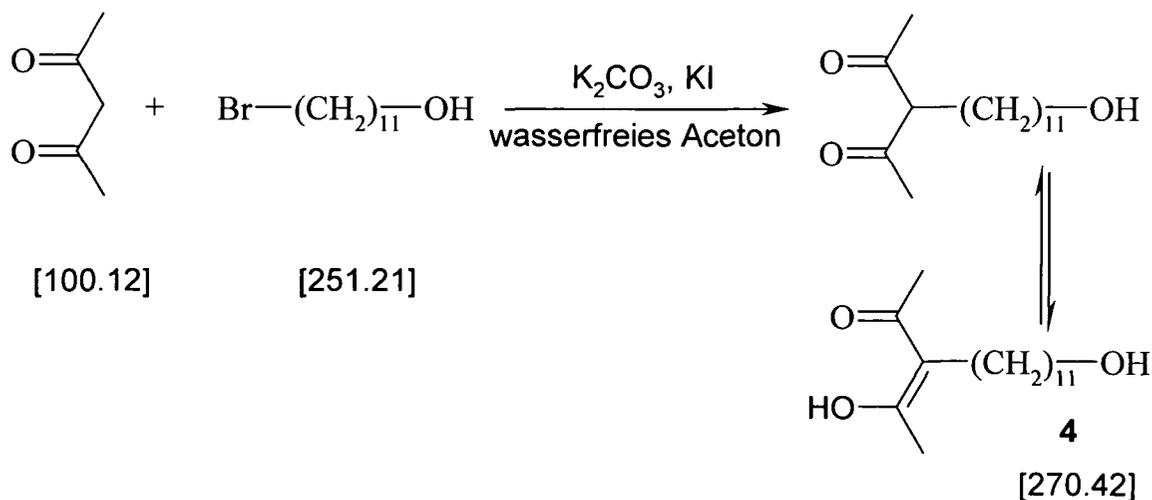
Im Dreihalskolben wurde 11-(2,5-Dioxo-2,5-dihydro-pyrrol-1-yl)-undecansäure (**2**) in Phosphortrichlorid sieben Stunden unter Stickstoffatmosphäre auf 60°C erhitzt und dann die Suspension heiß filtriert. Das überschüssige Phosphortrichlorid wurde abdestilliert und das Produkt **3** mehrere Tage im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 10.50 g braunrotes Öl (100% d. Th., 100% d. Lit.¹⁰)

$C_{15}H_{22}NO_3Cl$

¹H-NMR (DMSO-d₆) δ [ppm]: 6.68 (s, 2H, -CH=CH-)
 3.47 (t, 2H, -N-CH₂-)
 2.86 (t, 2H, -CH₂-CO)
 1.71-1.25 (m, 16H, -(CH₂)₈-)

1.1.2.2 Synthese von 3-(11-Hydroxy-undecyl)-pentan-2,4-dion (4**)¹¹**



Ansatz: 20.00 g (79.6 mmol) 11-Brom-1-undecanol
 18.40 g (184 mmol) Acetylaceton
 23.20 g (168 mmol) Kaliumcarbonat getrocknet
 2.56 g (20.00 mmol) Kaliumiodid
 400 ml Aceton über P₂O₅

Durchführung:

Alle Reaktionspartner wurden im Dreihalskolben in Aceton vorgelegt, die Suspension für 24 Stunden auf Rückfluß gebracht, anschließend das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen, der Rückstand mit 2N Salzsäure bis zur vollständigen Lösung versetzt, die wäßrige Phase drei Mal mit 160 ml Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen zwei Mal mit 200 ml Wasser und ein Mal mit 200 ml ges. NaCl-Lösung rückgeschüttelt, mit Natriumsulfat getrocknet und der Ether am Rotationsverdampfer abgedampft. Die verbleibende gelbe Flüssigkeit wurde in 350 ml Petrolether aufgenommen und bis zur vollständigen Mischung mit Ethylacetat versetzt. Nach der Zugabe von weiteren 50 ml Ethylacetat wurde das Produkt **4** durch Kristallisation bei -20°C gewonnen.

Ausbeute: 10.3g weißer, nadelförmiger Feststoff (48% d. Th.)

$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_3$

DC: $R_f(\text{PE}/\text{EE } 2:1) = 0.23$

F.p.: $34-35^{\circ}\text{C}$ (Lit¹¹: $34-35^{\circ}\text{C}$)

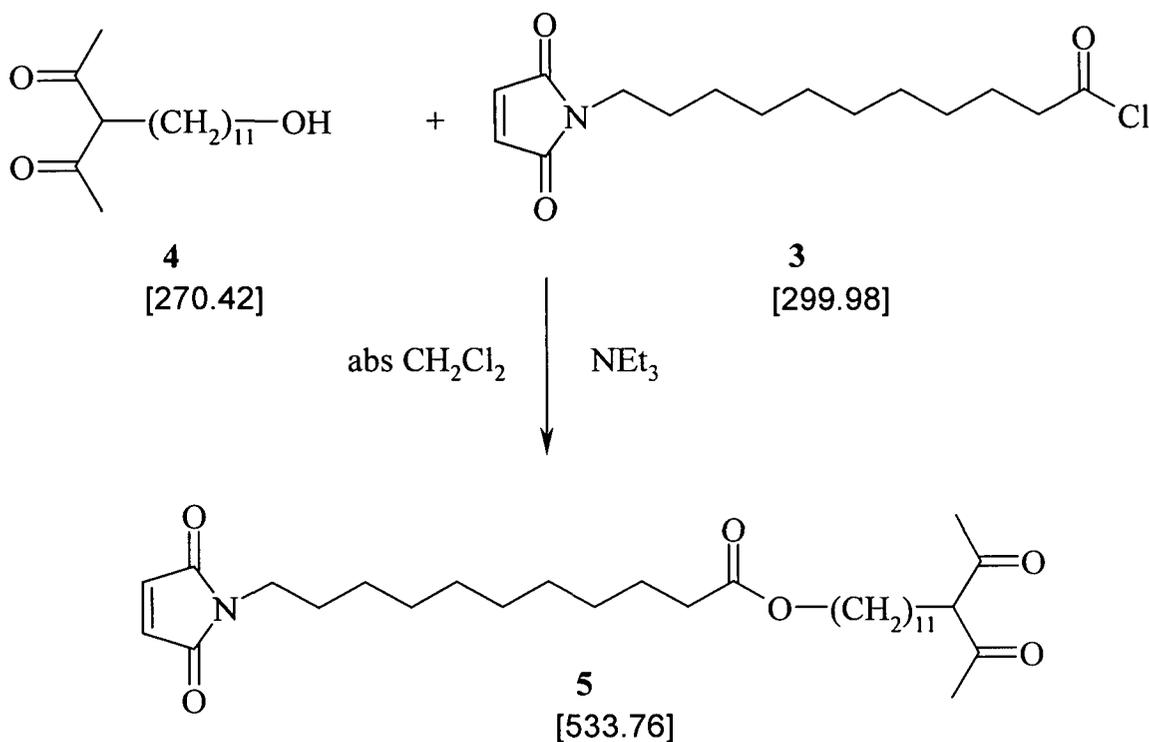
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]:
16.70 (s, 1H, C-OH)¹
3.63 (t, 2H, $-\text{CH}_2\text{OH}$)
3.50 (t, 1H, $-\text{CH}-$)²
2.30 (t, 2H, $-\text{CH}_2\text{-C}$)¹
2.15(s, 6H, $-\text{CH}_3$)
1.85 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{-CH}-$)²
1.60-1.23 (m, 18H, $-\text{CH}_2-$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]:
204.66 (C=O)²
190.96 (=C-OH)¹
110.60 (-C=C-OH)¹
69.01 ($-\text{CH}_2\text{-OH}$)
62.96 ($-\text{CH}-$)²
33-22 ($-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$)

¹)Enolform

²)Ketoform

1.1.2.3 Herstellung von 5 über das Säurechlorid 3



Ansatz:	0.51 g (1.89 mmol)	Alkohol 4
	0.67 g (2.26 mmol)	Säurechlorid 3
	0.23 g (2.26 mmol)	Triethylamin
	20 ml	abs. Methylenchlorid

Durchführung:

Der Alkohol 4 wurde in abs. Methylenchlorid unter Stickstoffatmosphäre gelöst, das Säurechlorid 3 in abs. Methylenchlorid innerhalb von 30 Minuten zu der Lösung zugetropft, anschließend Triethylamin innerhalb von 15 Minuten zur Reaktion zugetropft. Die Reaktionslösung wurde für weitere fünf Stunden gerührt, das Lösungsmittel abgedampft, der Rückstand in Ethylacetat aufgenommen, drei Mal mit 50 ml ges. Natriumhydrogencarbonatlösung und ein Mal mit 50 ml ges. Natriumchloridlösung ausgeschüttelt, mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Das so erhaltene rot-braune Öl wurde säulenchromatographisch (PE:EE 2:1) getrennt und so das gewünschte Produkt als

durchsichtiger wachsartiger Feststoff erhalten. Das Produkt **5** wandelte sich bei der Trocknung für die Elementaranalyse zu einem weißen Feststoff um.

Ausbeute: 0.74 g weißer Feststoff (74% d.Th.)

$C_{31}H_{51}NO_6$

DC: R_f (PE:EE 2:1) = 0.58

Fp.: 34°C

1H -NMR ($CDCl_3$) δ [ppm]:

16.71 (s, 1H, C-OH) ¹
6.65 (s, 2H, -HC=CH-)
4.05 (t, 2H, -CH ₂ O)
3.55 (m, 3H, -N-CH ₂ , -CH-) ²
2.26 (t, 2H, -CH ₂ -COO)
2.17 (s, 6H, CH ₃ -CO)
1.81-1.19 (m, 38H, -CH ₂ -)

^{13}C -NMR ($CDCl_3$) δ [ppm]:

204.60 (C=O) ²
190.89 (=C-OH) ¹
173.99 (-COO-)
170.87 (-CO-N-)
133.98 (HC=CH)
110.55 (C=C-OH) ¹
69.07 (O-CH ₂ -)
64.36 (-CH-) ²
38-22 (-CH ₃ , -CH ₂ -)

¹)Enolform

²)Ketoform

Ausbeute: 7.87 g gelber Feststoff (70% d.Th.)

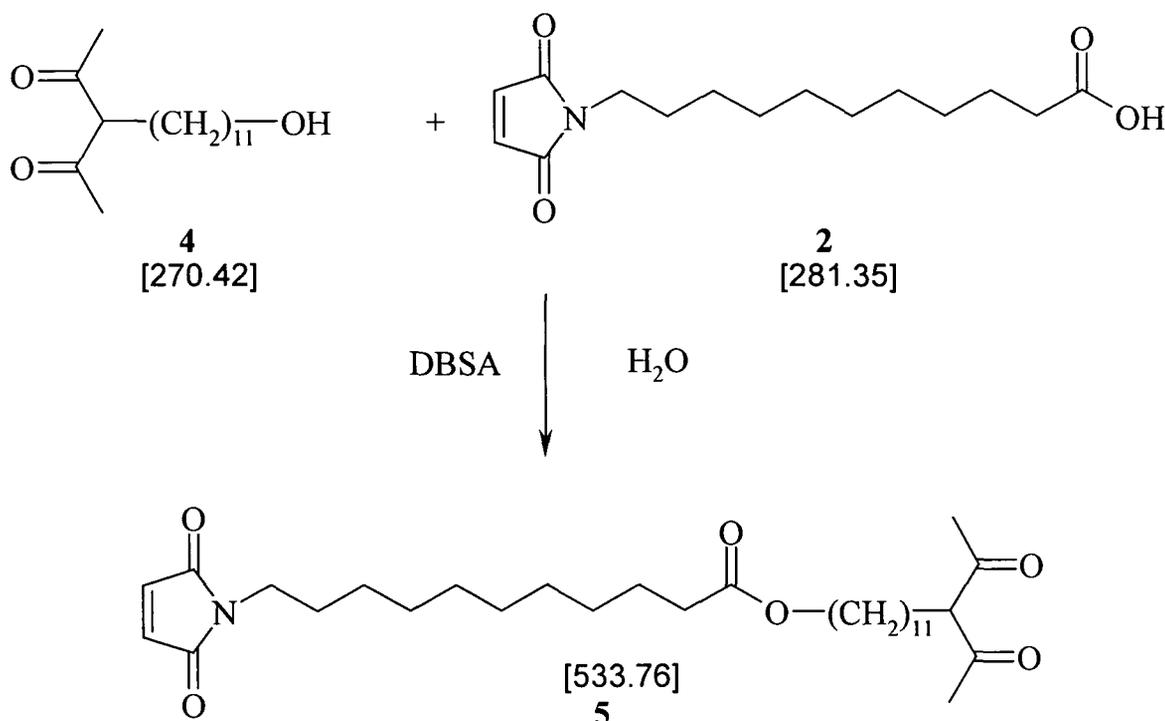
$C_{27}H_{47}NO_4$

DC: R_f (PE/ EE 3:1) = 0.77

1H -NMR ($CDCl_3$) δ [ppm]:

- 6.65 (s, 2H, -HC=CH-)
- 4.06 (t, 2H, -CH₂O)
- 3.55 (t, 2H, -N-CH₂-)
- 2.26 (t, 2H, -CH₂-COO)
- 1.54-1.00 (m, 36H, -CH₂-)
- 0.86 (t, 3H, -CH₃)

1.1.2.4.2 Veresterung von 2 mit 3-(11-Hydroxy-undecyl)-pentan-2,4-dion (4)



Ansatz:	2.37 g (8.4 mmol)	Säure 2
	1.90 g (7.0 mmol)	Alkohol 4
	0.31 g (0.7 mmol)	DBSA in Isopropanol (70 Gew.%)
	42 ml	Wasser

Durchführung:

Zum Alkohol 4 in Wasser wurde DBSA als Katalysator zugegeben. Danach wurde unter Rühren portionsweise Maleimidoundecansäure 2 zugegeben und 48 Stunden

Portion zugegeben. Danach wurde die Reaktionsmischung auf 80°C erhitzt und Hexamethyldisilazan gelöst in 40 ml abs. Benzol zugetropft und unter Rückfluß eine weitere Stunde erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und auf 300 ml 0.5 N HCl gegossen. Nach Abtrennen der organischen Phase wurde die wäßrige Phase zweimal mit 200 ml Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel abgedampft. Das Rohprodukt wurde aus n-Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 8.0 g farblose Kristalle (78% d. Th.)

$C_{12}H_{13}NO_2$

DC (Tol/EE 1:4): $R_f = 0.65$

Fp.: 135°C (Lit⁹: 134-135°C)

¹H-NMR (CDCl₃) δ [ppm]:

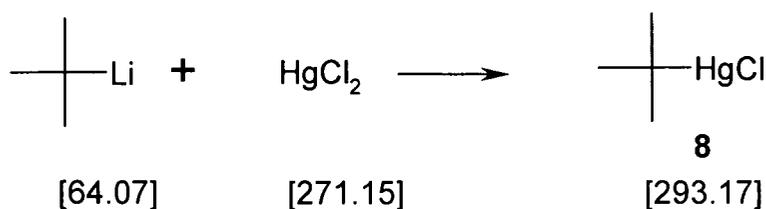
7.43-7.10 (m, 5H, H-Ar)
3.77 (t, 2H, -N-CH ₂ -)
2.90 (t, 2H, Ar-CH ₂ -)
2.68 (s, 4H, -CH ₂ -CH ₂ -)

¹³C-NMR (CDCl₃) δ [ppm]:

176.99 (C=O)
137.92 (C-Ar)
128.80 (C-Ar)
128.50 (C-Ar)
126.64 (C-Ar)
40.35 (-N-CH ₂ -)
33.28 (Ar-CH ₂ -)
28.30 (-CH ₂ -succ)

1.2.2 Synthese von tert-Butyl-N-phenylsuccinimid (9)

1.2.2.1 Synthese von tert-Butylquecksilberchlorid (8)¹³



Ansatz: 29.0 g (107 mmol) Quecksilberchlorid
 55 ml (93 mmol) t-Butyllithium (1.7 M Lsg. in Pentan)
 180 ml abs. Tetrahydrofuran

Durchführung:

Das Quecksilberchlorid wurde unter Stickstoffatmosphäre in THF gelöst, mittels Eisbad auf 0°C gekühlt und langsam t-Butyllithium zugetropft. Dann wurde eine Stunde bei 0°C gerührt, 5 ml Wasser zugegeben, eine Stunde stehen gelassen und schließlich filtriert. Das Filtrat wurde im Vakuum bis Trockene eingedampft. Der Rückstand wurde in 300 ml Toluol und 200 ml Wasser aufgenommen und die Phasen getrennt. Die organische Phase wurde fünfmal mit 200 ml Wasser gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und Toluol abgedampft. Der Rückstand wurde aus Methanol umkristallisiert.

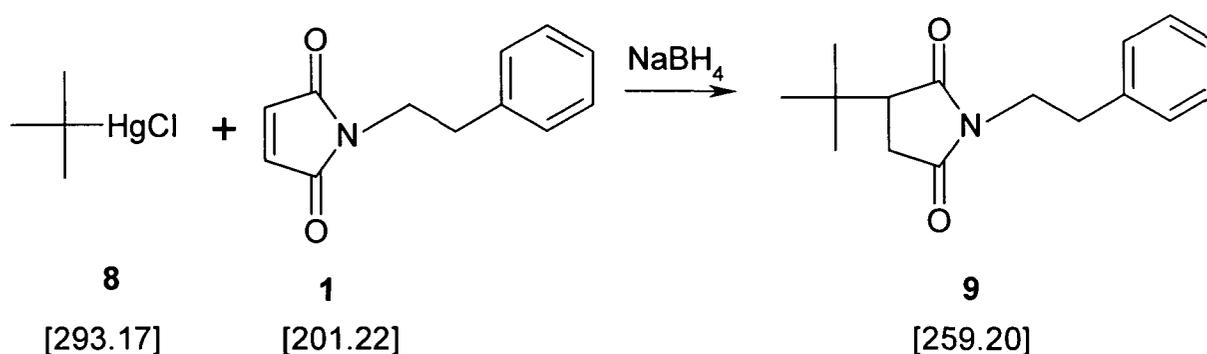
Ausbeute: 6.2 g weiße Kristalle (16% d. Th.; 65% d. Lit.¹³)

C₄H₉HgCl

Fp.: 114-116°C (Lit.¹³: 105.5-108°C)

¹H-NMR (CDCl₃) δ [ppm]: 1.54 (s, 9H, -CH₃)

1.2.2.2 Umsetzung von 8 mit N-Phenylethylmaleimid (1)



Ansatz: 0.91 g (3.1 mmol) t-Butylquecksilberchlorid (**8**)
 0.48 g (2.4 mmol) N-Phenylethylmaleimid (**1**)
 10 ml Methylenchlorid
 0.19 g (5 mmol) Natriumborhydrid
 0.5 ml Wasser

Durchführung:

t-Butylquecksilberchlorid (**8**) und N-Phenylethylmaleimid (**1**) wurden in Methylencchlorid gelöst und Natriumborhydrid zugegeben. Nach 10 Minuten wurde rasch mittels Spritze Wasser zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde noch 10 Minuten gerührt, über Florasil filtriert, über Na₂SO₄ getrocknet und Lösungsmittel abgedampft. Das Rohprodukt **9** wurde säulenchromatographisch (PE/EE 3:1) gereinigt.

Ausbeute: 0.35 g weiße Kristalle (56% d. Th)

C₁₆H₂₁NO₂

DC (PE/EE 4:1): R_f= 0.50

Fp.: 74-75°C

Elementaranalyse	C	H	N
	[%]	[%]	[%]
Berechnet	74.09	8.17	5.39
Gefunden	73.88	8.04	5.32

¹H-NMR (CDCl₃) δ [ppm]:

- 7.38-7.09 (m, 5H, H-Ar)
- 3.77 (t, 2H, -N-CH₂-)
- 2.90 (t, 2H, Ar-CH₂-)
- 2.68 (t, 1H, -CH-)
- 2.64-2.37 (m, 2H, -CH₂-)
- 1.00 (s, 9H, -CH₃)

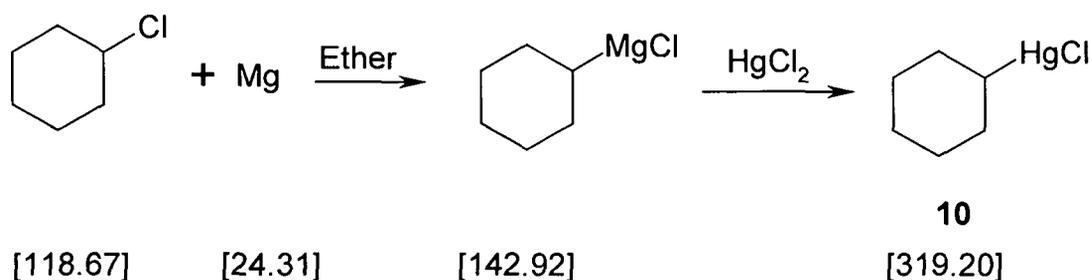
¹³C-NMR (CDCl₃) δ [ppm]:

- 178.41 (C=O)
- 176.47 (C=O)
- 137.79 (C-Ar)
- 128.77 (C-Ar)
- 128.38 (C-Ar)
- 126.54 (C-Ar)
- 49.36 (-CH-succ)
- 39.47 (-N-CH₂-)
- 33.38 (Ar-CH₂-)
- 33.09 (-C-CH₃)
- 31.48 (-CH₂-succ)
- 26.99 (-CH₃)

IR (KBr) $\bar{\nu}$ [cm ⁻¹]	2945: t-Butyl symmetrische Streckschwingung
	1765, 1696: C=O Valenz
	1349, 1026, 753: C-N Streckschwingung
	1255 t-Butyl Gerüstschwingung
	880, 701 aromatische C-H Streckschwingung

1.2.3 Synthese von Cyclohexyl-N-phenylethylsuccinimid (11)

1.2.3.1 Synthese von Cyclohexylquecksilberchlorid (10)¹⁷



Ansatz:	11.8 g (0.1 mol)	Cyclohexylchlorid
	2.4 g (0.1 mol)	Magnesiumspäne
	150 ml	abs. Diethylether
	30.0 g (0.11 mol)	Quecksilberchlorid

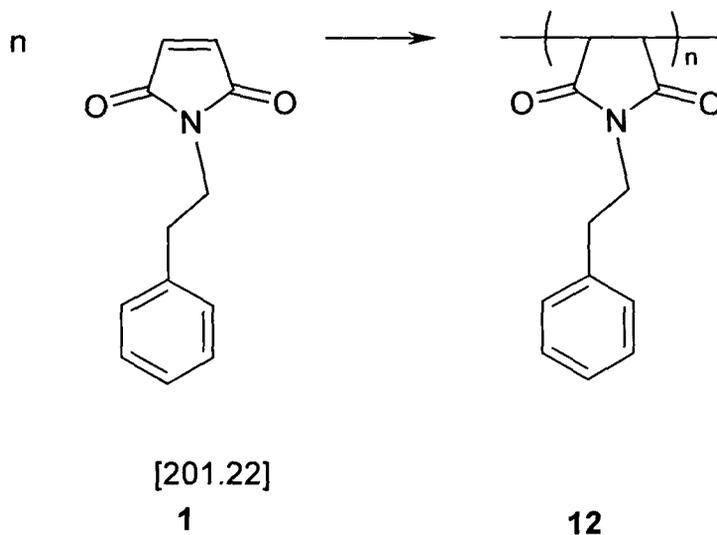
Durchführung:

4 g des Cyclohexylchlorid und Magnesiumspäne wurden unter Stickstoffatmosphäre in abs. Diethylether auf Siedetemperatur erhitzt. Nach einer halben Stunde war beginnende Trübung festzustellen und die nun einsetzende Reaktion wurde unter schwachem Rückfluß gehalten. Nach dem Abklingen der Reaktion wurde, durch tropfenweise Zugabe des restlichen Cyclohexylchlorids, gelöst in Diethylether, das Gemisch auf Siedetemperatur gehalten.

Nach Ende der Zugabe wurde noch eine Stunde auf Siedetemperatur erhitzt und dann unter Stickstoffatmosphäre filtriert. Zum Filtrat wurde portionsweise Quecksilberchlorid gegeben. Nach Abklingen der exothermen Reaktion wurde noch 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt und sodann mit 2 N HCl angesäuert. Das Rohprodukt **10** wurde abfiltriert, mit heißem Wasser gewaschen und getrocknet. Zur Reinigung wurde noch aus Ethanol umkristallisiert.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]:	7.38-7.15 (m, 5H, H-Ar) 3.76 (t, 2H, -N-CH ₂ -) 2.91 (t, 2H, Ar-CH ₂ -) 2.69 (m, 1H, -CH-) 2.63-2.33 (m, 2H, -CH ₂ -) 2.03-1.47 (m, 5H, -CH ₂ -, -CH-) 1.41-0.86 (m, 6H, -CH ₂ -)
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]:	179.06 (C=O) 176.77 (C=O) 137.62 (C-Ar) 128.80 (C-Ar) 128.39 (C-Ar) 126.51 (C-Ar) 45.16 (-CH-succ) 39.58 (-N-CH ₂ -) 38.52 (-CH-) 33.41 (Ar-CH ₂ -) 30.83 (-CH ₂ -succ) 30.27 (-CH ₂ -) 27.38 (-CH ₂ -) 26.05 (-CH ₂ -) 25.85 (-CH ₂ -) 25.73 (-CH ₂ -)
IR (KBr) $\bar{\nu}$ [cm^{-1}]	2927, 2886: C-H aliph. Valenzschwingung 1765, 1699: C=O Valenzschwingung 1340, 1026, 745: C-N Streckschwingung 894, 698 aromatische C-H Streckschwingung

1.2.4 Synthese von Poly-N-phenylethylmaleimid (12)



Ansatz:	a	b	c
1	1.0041 g (4.99 mmol)	1.0011 g (4.99 mmol)	1.0003 g (4.99 mmol)
Luperox	2.5 mg (0.0087 mmol)	16.4 mg (0.057 mmol)	142.2 mg (0.496 mmol)
o-DCB	15 ml	15 ml	15 ml

Durchführung:

1 g N-Phenylethylmaleimid (**1**) wurden in 10 ml abs. o-Dichlorbenzol gelöst und mit Luperox 130 versetzt. Die Lösung wurde durch Einleiten von Argon von Sauerstoff befreit und acht Stunden bei 150°C gerührt. Nach Ende der Reaktion wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. Die klare Lösung wurde mit 50 ml Petrolether in Zentrifugenröhrchen versetzt, zentrifugiert, zweimal mit je 15 ml Petrolether gewaschen und im Vakuumtrockenschrank bei 40°C getrocknet und auf dieser Weise ein beiger Feststoff erhalten.

	a	b	c
Ausbeute	436.4 mg / 44%	861.4 mg / 86%	805.2 mg / 85%
F _{pDsc} [°C]	430.1	436.7	439.4

¹H-NMR (CDCl₃) δ [ppm]: 7.70-6.65 (bs, Ar-H)
 4.93-3.36 (bs, -N-CH₂- + -CH-)
 3.16-2.23 (bs, Ar-CH₂- + -CH-)

Analog dazu wurden auch Homopolymere mit 1% und 10% AIBN hergestellt.

Ansatz:	a	b
1	1.0045 g (4.99 mmol)	1.0093 g (4.99 mmol)
AIBN	9.1 mg (0.055 mmol)	82.4 mg (0.501 mmol)
o-DCB	15 ml	15 ml
Ausbeute [mg]	546.0	793.6
Ausbeute %	54	78 ml

2 Pfropfung auf oligomere Modellverbindungen

2.2 Pfropfen von Maleimiden

2.2.1 Pfropfen der Oligomere in Lösung

Standardbedingungen bedeuten:

Reaktionstemperatur: 150°C
 Monomerkonzentration: 10 Mol% bezogen auf die Oligomere
 Peroxidkonzentration: 2 Mol% bezogen auf die Oligomere
 Reaktionszeit: 8 h

2.2.1.1 Durchführung der Pfropfversuche

Die jeweilige Testverbindung wurde in einem 20 ml Penicillinfläschchen in zuvor destilliertem abs. o-Dichlorbenzol gelöst, mit einem Magnetührstäbchen versehen und das Reaktionsgefäß mit einem Teflonseptum verschlossen. Die Einwaage an Testverbindung betrug wie folgt:

- **Squalan:** 3 g (7.08 mmol) in 10 ml o-Dichlorbenzol
- **Eicosan:** 1000 mg (3.50 mmol) in 5.2 ml o-Dichlorbenzol

Dann wurde 3 Minuten intensiv Argon mittels Spritzenadel unter die Flüssigkeitsoberfläche eingeleitet. Die Ableitung des Argons erfolgte auch über eine Spritze.

Die von Sauerstoff befreite Lösung wurde auf Reaktionstemperatur erhitzt und Luperox 130 (**L130**) gelöst in 0.2 ml o-Dichlorbenzol über eine Spritze zugegeben. Nach 10 Minuten wurde N-Phenylethylmaleimid (**1**) gelöst in o-Dichlorbenzol (2 ml bei Squalan und 0.5 ml bei Eicosan) unter gutem Rühren ebenfalls mittels Spritze über einen Zeitraum von 10 Minuten zugetropft und anschließend bei Reaktionstemperatur acht Stunden gerührt.

Die Reaktionslösung wurde abgekühlt. Die Lösung wurde im tarierten Zentrifugenröhrchen mit dem achtfachen Volumen dest. Petrolether versetzt und das ausgefällte Pfcopolymer abzentrifugiert, dreimal mit dest. Petrolether gewaschen (**Fraktion 1**) und im Trockenschrank unter Vakuum über Nacht bei 40°C getrocknet. Von den übrigen Lösung wurden PE und o-Dichlorbenzol abdestilliert und nicht modifiziertes Oligomer durch Kugelrohrdestillation in Hochvakuum abgetrennt (**Fraktion 2**).

Reaktionsbedingungen, Ansätze und Ausbeuten sind in Tabelle 15 für Eicosan und Squalan zusammengefaßt.

Tabelle 15: Reaktionsbedingungen, Ansätze und Ausbeuten unter Standardbedingungen

Oligomer	MI	L130	Ausbeute [mg]	
	[mg]/ [mmol]	[mg]/[mmol]	Fr 1	Fr 2
Eicosan	77.6 (0.38)	22.1 (0.07)	28.0	81.1
Squalan	144.8 (0.72)	39.4 (0.14)	47.5	162.2

2.2.1.2 GC-Analytik

Die Spektren wurden auf einem Perkin-Elmer 8500 GC unter Verwendung einer gepackten Säule (OV-1 80/100) aufgenommen. Die Programmparameter wurden dabei wie folgt gewählt:

Squalan und Eicosan:

Temperatur 1: 180°C
Haltezeit 1: 3 Minuten
Heizrate: 5°C/ Minute
Temperatur 2: 280°C
Haltezeit 2: 3 Minuten
Injektor: 350°C
Detektor: 350°C
Gasfluß: 110 kPa; kein Split

Retentionszeiten:	o-Dichlorbenzol:	1.47 min
	Squalan:	24.34 min
	Eicosan:	12.66 min
	N-Phenylethylmaleimid:	5.39 min

Zur Messung wurde direkt aus der Reaktionslösung eine Probe gezogen und in den GC eingespritzt.

Zur Auswertung wurde der Lösungsmittelpeak jeweils mit dem zu quantifizierenden Peak ins Verhältnis gesetzt, um auf diese Art und Weise Fehler durch unterschiedliche Einspritzmengen auszugleichen.

2.2.1.3 IR-Analytik

IR-Spektren wurden an einem FT-IR Spektrometer des Typs FTS 135 der Firma Biorad aufgenommen. Von den festen Proben wurden KBr-Preßlinge angefertigt (3 mg Probe auf 300 mg KBr) und lösliche Materialien wurden als Film zwischen KBr-Plättchen im Durchlicht gemessen. Die Spektren befinden sich im Allgemeinen Teil.

2.2.1.4 NMR Analytik

Die $^1\text{H-NMR}$ Spektren wurden auf einem Bruker AC-E-200 FT-NMR-Spektrometer aufgenommen. Als Lösungsmittel wurden Chloroform (CDCl_3) und DMSO-d_6 verwendet.

Die ^{13}C -NMR Spektren wurden auf einem Bruker AC-E-200 bzw. einem Bruker DRX-400 (400 MHz) FT-NMR-Spektrometer aufgenommen. Als Lösungsmittel wurde Chloroform (CDCl_3) verwendet.

Alle Spektren befinden sich im Allg. Teil.

2.2.1.5 UV-Analytik

UV-Spektren wurden auf einem Spektrometer der Firma Hitachi (U-2001) aufgenommen. Aus Lösungen bekannter Konzentration von N-Phenylethylsuccinimid (7) in Acetonitril wurde eine Eichgerade erstellt.

2.2.1.6 GPC-Analytik

Die Bestimmung der Molmassenverteilung wurde auf einem Gerät der Firma Hewlett Packard mit einem Brechungsindexdetektor der Firma Waters durchgeführt.

Zur Trennung der Produktgemische wurden Styragel-Säulen der Firma Waters verwendet. Die Säulen HR1 und HR3 im Molekulargewichtsbereich von 500 bis 5000 bzw. von 500 bis 30000 g/Mol waren für die Trennung optimal und wurden mit Vorsäule eingesetzt. Das Gerät wurde mit Polystyrolstandards kalibriert.

2.2.1.7 MALDI-TOF Massenspektrometrie

2.2.1.7.1 Grundlagen und Messprinzip

Wie bereits erwähnt wurde, handelt es sich bei der eingesetzten Matrix um kleine organische Verbindungen, die im Wellenlängenbereich des verwendeten Lasers gut absorbieren und im Vakuum eine sehr geringe Verdampfbarkeit besitzen. Weitere Voraussetzungen sind eine gute Löslichkeit mit dem Analyten im Matrixlösungsmittel und auch eine gute Mischbarkeit mit dem Analyten im festen Zustand. Nur so ist eine gute Isolierung der Analytmoleküle voneinander gewährleistet, da es zu einer Reduzierung der intermolekularen Kräfte kommt. Leider lassen sich noch keine genaueren Aussagen treffen, welcher Analyt mit welcher Matrix am besten desorbiert. Deswegen ist es notwendig, für jede neue Substanz nach einem „trial-and-error“-Verfahren eine neue Probenvorbereitung zu entwickeln, bei der auch das molare Verhältnis der Komponenten zueinander, sowie die Wahl des Lösungsmittels

eine wichtige Rolle spielen. In Abbildung 61 sind die für Polymere häufig verwendeten Matrixsubstanzen aufgelistet:

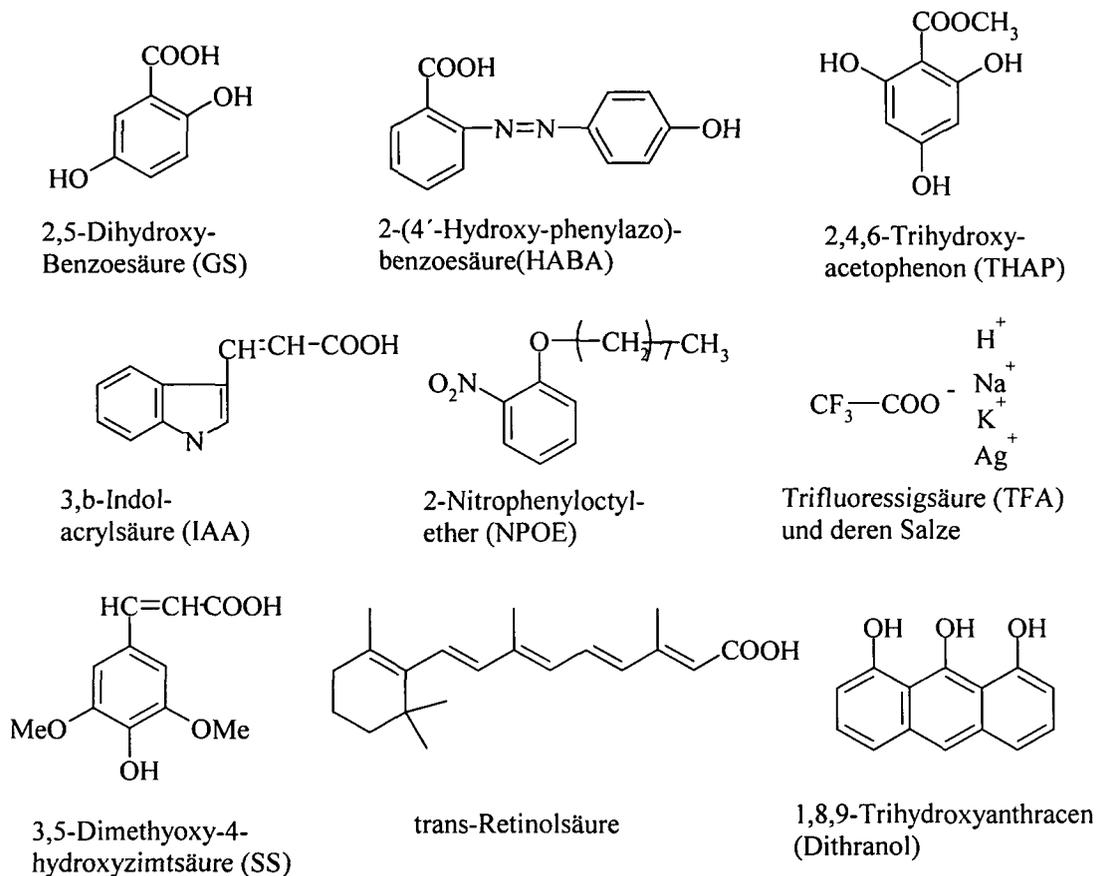


Abbildung 61: Matrixsubstanzen für Polymere

Die durch den Laserpuls erzeugten Ionen werden in einem anliegenden starken elektrischen Feld beschleunigt und in einem Flugzeitmassenspektrometer (TOF-MS) nach ihrer Flugzeit getrennt. Die ionisierten Moleküle haben nach Durchlaufen des Spannungsgefälles die gleiche, definierte kinetische Energie:

E_k	kinetische Energie
U	Beschleunigungsspannung
z	Elementarladung
m	Ionenmasse
v	Ionengeschwindigkeit

$$E_k = U \cdot z = \frac{m \cdot v^2}{2}$$

Dies bedingt in der nachfolgenden Driftstrecke (Flugrohr des Massenspektrometers) unterschiedliche Flugzeiten in Abhängigkeit vom Masse-zu-Ladungsverhältnis. Nach

dieser definierten Flugstrecke treffen die Ionen auf einen Detektor. Die Aufnahme des Detektorsignals in Relation zur Flugzeit ergibt das TOF-Massenspektrum, wobei sich die Zeitachse in ein Masse-zu-Ladungsverhältnis (m/z) umrechnen lässt. Nach obiger Gleichung ergibt sich durch Substitution von $v = \frac{L}{t}$:

$$\frac{m}{z} = \frac{2 \cdot U}{L^2} \cdot t^2$$

L	Länge der Driftstrecke
t	Flugzeit des Ions

In der Praxis wird das Massenspektrometer mit Hilfe von Standards kalibriert, indem die gemessenen Flugzeiten den bekannten Masse-zu-Ladungsverhältnissen zugeordnet werden. Flugzeitgeräte arbeiten gepulst, d.h. dass die Folge „Ionenerzeugung / Beschleunigung / Trennung“ in kurzen Zeitabständen wiederholt wird. Aufgrund dieses diskontinuierlichen Betriebsmodus lässt sich das TOF-Massenspektrometer besonders vorteilhaft mit dem ebenfalls gepulsten MALDI-Ionisierungsverfahren koppeln. Die weiteren Vorteile der MALDI-TOF-Methode liegen in der sehr hohen Transmission des Flugzeitmassenspektrometers (bis 100%) und in einem theoretisch nicht begrenzten Massenbereich. In Abbildung 62 ist der schematische Aufbau eines MALDI-TOF-Massenspektrometers dargestellt.

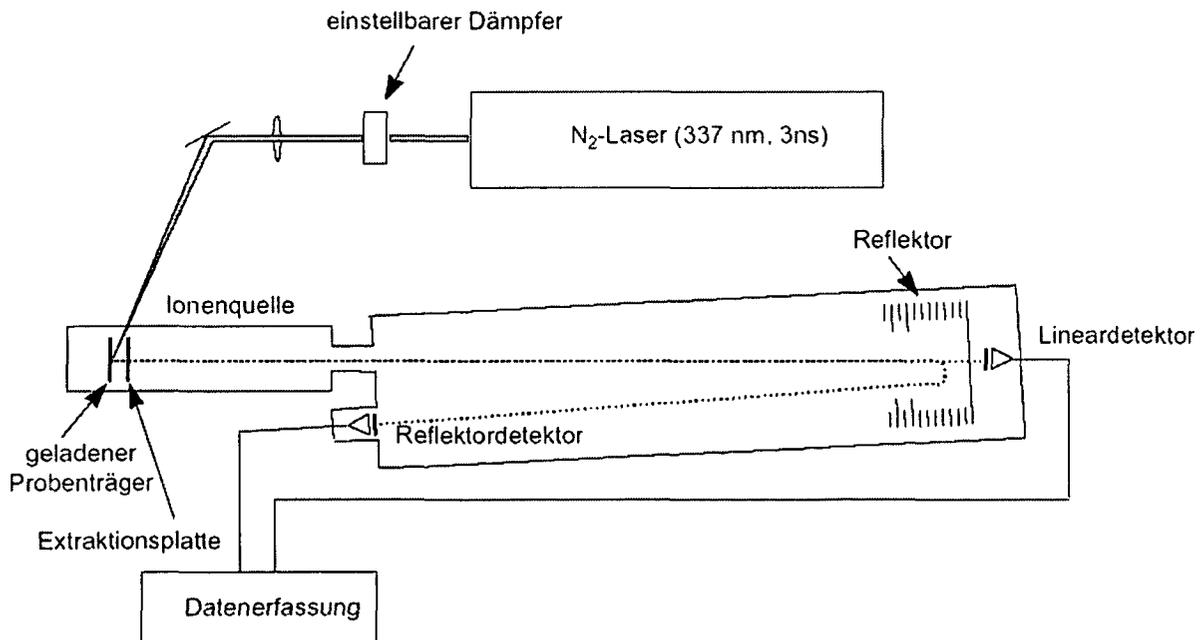


Abbildung 62: Schematischer Aufbau eines MALDI-TOF-Massenspektrometers

Flugzeitmassenspektrometer können im Linear- oder im Reflektorbetrieb eingesetzt werden. Der lineare Messmodus ist die einfachste Konfiguration eines Flugzeitmassenspektrometers. Dabei treffen die Ionen nach ihrer Beschleunigung und Durchlaufen der Driftstrecke auf einen am Ende des Flugrohrs befindlichen Detektor. Der Vorteil des Linearmodus besteht darin, dass ein Zerfall von Ionen nach der Beschleunigung keinen Einfluss auf das erhaltene Massenspektrum hat, da sich die Geschwindigkeit der Bruchstücke nach dem Zerfall nicht wesentlich ändert und sie so zum gleichen Zeitpunkt am Detektor ankommen, an dem auch das intakte Mutterion angekommen wäre. Die praktische Beschränkung des Linearmodus ist die relativ niedrige Auflösung, wofür eine Kombination experimenteller Faktoren wie z.B. der Zeitpunkt der Ionenerzeugung, die anfängliche Energieverteilung und die Coulombabstoßung verantwortlich sind.

Die durch die Energieverteilung der Ionen bedingte Auflösung kann durch die Anwendung eines Ionenreflektrons deutlich verbessert werden. Der vor dem Lineardetektor angeordnete Reflektor besteht aus einem entgegengerichteten, leicht gewinkelten elektrischen Feld, das etwas höher als das Beschleunigungspotential eingestellt ist. Die Ionen dringen in den Reflektor ein, bis sie ihre kinetische Energie vollständig abgebaut haben, werden anschließend umgelenkt und auf dem Reflektordetektor weiter beschleunigt. Ionen mit gleichem Masse-zu-Ladungsverhältnis, aber größerer kinetischer Energie dringen tiefer in das Reflektionsfeld ein und verzögern ihre Ankunft auf dem Reflektordetektor im Vergleich zu Ionen, die eine kleinere kinetische Energie besitzen. Dadurch werden die Ionen auf dem Reflektordetektor fokussiert und die Auflösung sowie die Massengenauigkeit gesteigert. Bei dieser Messanordnung geht aber der Vorteil der hohen Empfindlichkeit der Flugzeitmassenspektrometer verloren, da die vor dem Reflektor zerfallenen Ionen nicht detektiert werden können.

Mit der MALDI-TOF-Methode wurden mittlerweile Polymere im Molmassenbereich bis zu knapp 1.500.000 g/mol charakterisiert³⁹. In der Regel ist die MALDI-TOF-Massenspektrometrie im Bereich der kleinen Molekulargewichte ($< 10^4$ g/mol) in der Lage, die genauen Massen der einzelnen Polymerketten innerhalb ihrer Massenverteilung nachzuweisen. Dies gestattet eine direkte Charakterisierung der Wiederholungseinheit und der Endgruppen. Zusätzlich ermöglicht die Auswertung der Spektren in diesem Bereich sowie in dem höheren, unaufgelösten Bereich die Bestimmung der Molekulargewichtsmittelwerte M_n und M_w . Mehrere klassische

Polymere wie Polystyrol,^{40,41} Polyethylenglykol^{41,42} Polymethylmethacrylat^{41,43} wurden mittels MALDI-TOF-Massenspektrometrie systematisch untersucht, und die daraus berechneten Molekulargewichte zeigen im Falle von engen Verteilungen eine gute Übereinstimmung mit den durch konventionelle Methoden erhaltenen Werte.⁴⁴ Wenn die Polydispersität einen Wert von ca. 1.2 erreicht, unterscheiden sich die mit MALDI und GPC gemessenen Molmassenmittelwerte jedoch um bis zu 20%. Bei breiteren Verteilungen liefern MALDI-Spektren unzuverlässige M_n - und M_w -Werte, welche viel kleiner als die durch konventionelle Methoden erhaltenen Werte sind.

Trotz dieser Einschränkung bei der Ermittlung von Molekulargewichtsmittelwerten ist die MALDI-Methode eine wertvolle und notwendige Ergänzung zu etablierten Methoden der Polymeranalytik geworden. Da der Desorptions- und Ionisierungsprozess aber noch weitgehend ungeklärt ist, stellt jedes neue Polymersystem ein neues Problem dar. Daher kann von einer Routineanwendung der MALDI-MS in der Polymeranalytik noch keine Rede sein.

2.2.1.7.2 Durchführung der Messungen

MALDI-TOF MS Untersuchungen wurden an der TU-Graz unter der Leitung von Prof. Robert Saf an einem Micromass TofSpec2E Time of Flight-Spektrometer, ausgestattet mit einem Stickstofflaser ($\lambda=337$ nm, 5 Hz) durchgeführt. Die Spektren wurden im Reflexionsmodus bei einer Beschleunigungsspannung von 20 kV aufgenommen. Kalibriert wurde mittels einer externen Polyethylenglykolstandardmischung. Probelösungen wurden durch eine 7:2:2 Mischung aus einer Dithranolösung (10 mg/ml in THF), einer Analytlösung (5 mg/ml in THF) und einer CF_3COONa -Lösung (1 mg/ml in THF) hergestellt. 0.5 μ l dieser Mischungen wurden auf die Probenplatte aufgebracht, an der Luft getrocknet und gemessen.

Die Spektren der in dieser Arbeit gemessenen Proben befinden sich im Allgemeinem Teil und im Anhang.

2.2.2 Pfropfen in Lösung bei unterschiedlichen Reaktionsparametern

Die Durchführung der Reaktionen erfolgte wie in Kapitel 2.2.1 beschrieben.

Nach dem Zudosieren des Maleimids **1** mittels Spritze wurde bei Reaktionstemperatur bis zum Ende der jeweiligen Reaktionszeit gerührt.

2.2.2.1 Einfluss der Monomerkonzentration

Die Reaktion wurde analog zu 2.2.1 durchgeführt. Reaktionsbedingungen, Ansätze und Ausbeuten sind in Tabelle 16 zusammengefaßt.

Tabelle 16: Reaktionsbedingungen, Ansätze und Ausbeuten

Oligomer	Monomerkonzentration	MI [mg]/ [mmol]	L130 [mg]/[mmol]	Ausbeute Fr 1 [mg]	Ausbeute Fr 2 [mg]
Eicosan	1 Mol%	9.6 (0.05)	20.1 (0.07)	0	25.1
	2.5 Mol%	22.1 (0.11)	19.2 (0.07)	0	42.9
	5 Mol%	38.4 (0.19)	21.6 (0.07)	10.0	63.5
	10 Mol%	77.6 (0.38)	22.1 (0.07)	28.0	81.1
	20 Mol%	150.0 (0.74)	20.6 (0.07)	90.5	82.0
Squalan	1 Mol%	16.1 (0.08)	39.1 (0.14)	0	69.3
	2.5 Mol%	40.8 (0.20)	40.8 (0.14)	0	90.0
	5 Mol%	77.4 (0.38)	39.7 (0.14)	10.0	121.8
	10 Mol%	144.7 (0.72)	39.4 (0.14)	47.8	162.2
	20 Mol%	285.5 (1.41)	40.8 (0.14)	128.9	228.1

2.2.2.2 Einfluß der Peroxidkonzentration

Die Reaktion wurde analog zu 2.2.1 durchgeführt. Reaktionsbedingungen, Ansätze und Ausbeuten sind in Tabelle 17 zusammengefaßt.

Tabelle 17: Reaktionsbedingungen, Ansätze und Ausbeuten

Oligomer	Peroxid- konzentration	MI [mg]/ [mmol]	L130 [mg]/[mmol]	Ausbeute Fr 1[mg]	Ausbeute Fr 2 [mg]
Eicosan	1 Mol%	75.6 (0.37)	10.8 (0.037)	43.3	63.8
	2 Mol%	77.6 (0.37)	22.1 (0.067)	28.0	81.1
	4 Mol%	73.2 (0.37)	38.5 (0.134)	28.8	107.4
Squalan	1 Mol%	142.5 (0.72)	20.6 (0.07)	58.2	158.6
	2 Mol%	144.7 (0.72)	39.4 (0.14)	47.8	162.2
	4 Mol%	145.6 (0.72)	80.7 (0.28)	31.7	208.7

2.2.2.3 Einfluß der Reaktionsdauer

Die Reaktion wurde analog zu 2.2.1 durchgeführt. Reaktionsbedingungen, Ansätze und Ausbeuten sind in Tabelle 18 zusammengefaßt.

Tabelle 18: Reaktionsbedingungen, Ansätze und Ausbeuten

Oligomer	Reaktions- dauer	Mi [mg]/ [mmol]	L130 [mg]/[mmol]	Ausbeute [mg]
Eicosan	5 min	74.7 (0.37)	18.0 (0.07)	20.7
	15 min	75.6 (0.37)	18.4 (0.07)	34.3
	30 min	77.0 (0.37)	19.5 (0.07)	34.5
	1 h	73.7 (0.37)	20.0 (0.07)	35.0
	3 h	75.8 (0.37)	20.7 (0.07)	35.9
	5 h	74.6 (0.37)	21.7 (0.07)	33.9
	8 h	76.8 (0.37)	19.2 (0.07)	38.9
	24 h	76.5 (0.37)	21.4 (0.07)	36.7
Squalan	5 min	147.3 (0.72)	40.5 (0.14)	29.2
	15 min	142.3 (0.72)	40.1 (0.14)	50.0
	30 min	147.3 (0.72)	42.3 (0.14)	43.7
	1 h	143.3 (0.72)	40.2 (0.14)	40.3
	3 h	146.6 (0.72)	40.7 (0.14)	50.0
	5 h	145.0 (0.72)	41.9 (0.14)	40.3
	8 h	146.4 (0.72)	40.1 (0.14)	47.5
	24 h	144.7 (0.72)	40.8 (0.14)	53.4

2.2.2.4 Einfluß der Reaktionstemperatur

Die Reaktion wurde analog zu 2.2.1 durchgeführt. Reaktionsbedingungen, Ansätze und Ausbeuten sind in Tabelle 19 zusammengefaßt.

Tabelle 19: Reaktionsbedingungen, Ansätze und Ausbeuten

Oligomer	Reaktions- temperatur	MI [mg]/ [mmol]	L130 [mg]/[mmol]	Auswaage [mg]
Eicosan	130°C	75.2 (0.37)	20.0 (0.07)	57.6
	150°C	74.8 (0.37)	20.2 (0.07)	36.0
	170°C	78.2 (0.37)	20.4 (0.07)	20.4
Squalan	130°C	145.7 (0.72)	40.8 (0.14)	74.9
	150°C	140.3 (0.72)	39.7 (0.14)	43.3
	170°C	146.0 (0.72)	40.8 (0.14)	25.8

2.2.3 Pfropfen auf Oligomere in Masse

Die jeweilige Testverbindung wurde in einem 20 ml Penicillinfläschchen mit Luperox 130 (L130) und N-Phenyethylmaleimid (1) vermischt, mit einem Magnetrührstäbchen versehen und das Reaktionsgefäß mit einem Teflonseptum verschlossen. Die Einwaage an Testverbindung betrug wie folgt:

-) **Squalan:** 3 g (7.08 mmol)
-) **Eicosan :** 500 mg (1.77 mmol)

Dann wurde 3 Minuten intensiv Argon mittels Spritzennadel unter die Flüssigkeitsoberfläche eingeleitet. Die Ableitung des Argons erfolgte über eine mit Calciumchlorid gefüllte Spritze.

Anschließend wurden die Reaktionsgefäße auf die jeweilige Reaktionstemperatur gebracht und bis zum Ende der Reaktionszeit bei dieser Temperatur gerührt.

Die Reaktionsmischung wurde abgekühlt, mit o-Dichlorbenzol versetzt (bei Squalan 10 ml und bei Eicosan 2.6 ml). Die Lösung wurde mit dem achtfachen Volumen an dest. Petrolether versetzt und das ausgefällte Pfropfcopolymer abzentrifugiert, dann dreimal mit dest. Petrolether gewaschen. Das Produkt wurde zuerst im Trockenschrank bei 40°C vorgetrocknet, dann im Vakuumtrockenschrank bei 40°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Reaktionsbedingungen, Ansätze und Ausbeuten sind in Tabelle 20 für **Eicosan** und in Tabelle 21 für **Squalan** zusammengefaßt.

Tabelle 20: Reaktionsbedingungen, Ansätze und Ausbeuten für Eicosan

Reaktionsparameter	Reaktionsbedingungen	MI [mg]/[mmol]	L130 [mg]/[mmol]	Ausbeute [mg]
Standard	-	37.5 (0.18)	10.5 (0.036)	35.7
Monomerkonz.	5 Mol%	18.7 (0.09)	10.5(0.036)	9.9
	20 Mol%	72.4 (0.36)	10.5(0.036)	79.6
Peroxidkonz.	1 Mol%	37.5 (0.18)	5.2 (0.018)	37.8
	4 Mol%	37.5 (0.18)	20.4 (0.072)	29.4
Temperatur	130°C	37.5 (0.18)	10.5 (0.036)	37.5
	170°C	37.5 (0.18)	10.5 (0.036)	24.2

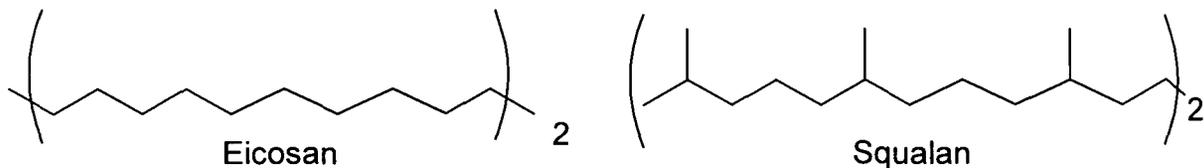
Tabelle 21: Reaktionsbedingungen, Ansätze und Ausbeuten für Squalan

Reaktionsparameter	Reaktionsbedingungen	MI [mg]/[mmol]	L130 [mg]/[mmol]	Ausbeute [mg]
Standard	-	144.7 (0.72)	40.8 (0.14)	82.3
Monomerkonz.	5 Mol%	75.2 (0.37)	40.8 (0.14)	15.2
	20 Mol%	289.4 (1.44)	40.8 (0.14)	224.7
Peroxidkonz.	1 Mol%	144.7 (0.72)	20.8 (0.07)	87.9
	4 Mol%	144.7 (0.72)	82.0 (0.28)	75.0
Temperatur	130°C	144.7 (0.72)	40.8 (0.14)	100.0
	170°C	144.7 (0.72)	40.8 (0.14)	42.7

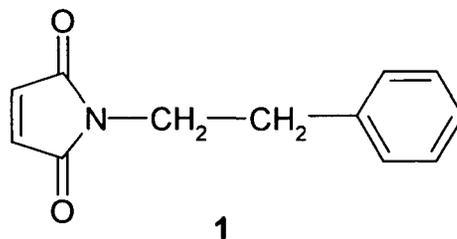
Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der radikalischen Pfropfung von aliphatischen Maleimiden auf oligomere Modellverbindungen für Polyolefine. Über den Mechanismus des Pfropfens von Maleimiden und die Struktur der Pfropfcopolymere ist bisher praktisch nichts bekannt. Ziel der vorliegenden Arbeit war es, zu untersuchen, ob ähnlich wie bei der Pfropfung von Maleinsäureanhydrid (MA) bevorzugt Einzeleinheiten oder längere Seitenketten aufgepfropft werden. Außerdem sollte der Einfluss einiger Reaktionsparameter untersucht werden.

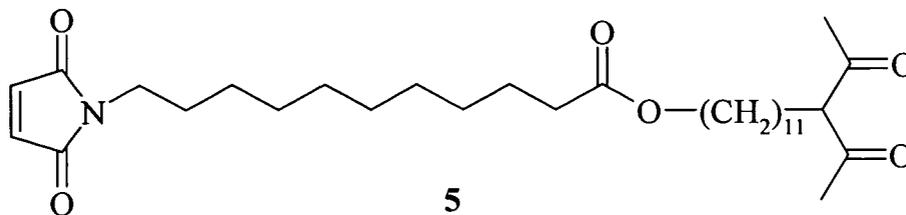
Als oligomere Substrate wurden Squalan und Eicosan verwendet. Beide Substanzen werden auch in der Literatur häufig für Modelluntersuchungen eingesetzt und sind kommerziell erhältlich.



Als Monomer für die Grundlagenuntersuchungen wurde N-Phenylethylmaleimid (**1**) hergestellt, da durch die Phenylgruppe eine Bestimmung der Anzahl an aufgepfropften Monomereinheiten sowohl mittels UV- als auch mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie möglich sein sollte.

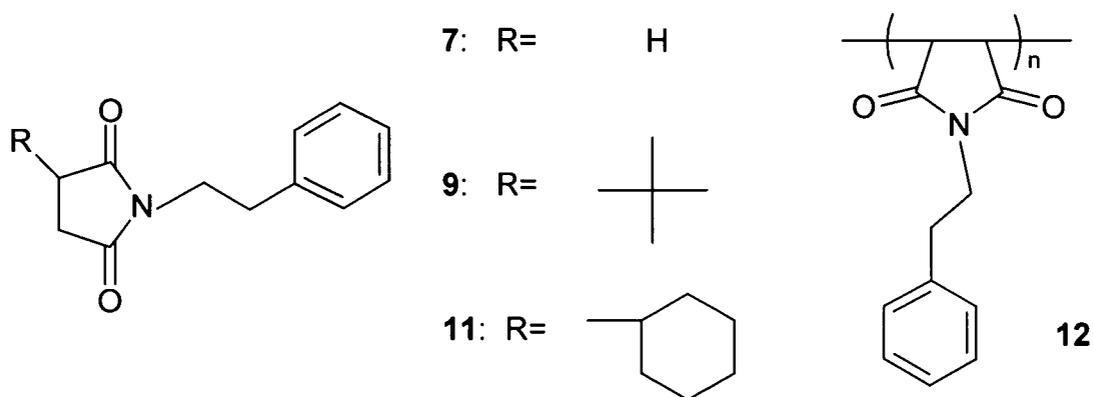


Maleimid **1** wurde ausgehend von Maleinsäureanhydrid (MA) durch Umsetzung mit dem N-Phenylethylamin in einer „Eintopfreaktion“ in einer 75%igen Ausbeute erhalten. Zusätzlich wurde für im Rahmen von Folgearbeiten geplante Pfropfungen von metallbindenden Maleimiden das in Hinblick auf eine gute Löslichkeit in Polyolefinen und einer hohen Kompatibilität von aufgepfropften Seitenketten „maßgeschneiderte“ chelatgruppenhaltige Maleimid **5** hergestellt.



Für die Synthese von **5** wurde zuerst durch Umsetzung von MA und 11-Aminoundecansäure in 71%iger Ausbeute Maleimidoundecansäure (**2**) und aus Acetylaceton und Bromundecanol der eine 1,3-Diketongruppe enthaltende Alkohol **4** (Ausbeute 48% d.Th.) hergestellt. Die Synthese von **5** erfolgte dann durch Überführung von **2** in das entsprechende Säurechlorid und Veresterung in abs. Methylchlorid (Ausbeute 74% d.Th.). Durch Umsetzung von **2** und **4** in wässriger Emulsion gelang die Herstellung von **5** auch ohne Umweg über das Säurechlorid in einer Ausbeute von 65% d.Th.

Als Vergleichsubstanzen für die Spektroskopie wurden sowohl Homopolymere (**12**) als auch die Succinimide **7**, **9** und **11** synthetisiert.



7 wurde analog zu **1** in 88%iger Ausbeute hergestellt, **9** durch Umsetzung von t-Butylquecksilberchlorid mit **1** (Ausbeute 56%) und **11** aus Cyclohexylquecksilberchlorid und **1** in 65%iger Ausbeute. **12** wurde in o-Dichlorbenzol (DCB) mit 2,5-Dimethyl-2,5-bis-(tert-butylperoxy)-hex-(3)-in (Luperox 130) bzw. AIBN als Initiatoren synthetisiert.

Die erste Serie von **Pfropfreaktionen** wurden in DCB bei 150°C mit 2 Mol% Luperox und 10 Mol% **1** (bezogen auf Eicosan bzw. Squalan) und einer Reaktionsdauer von 8

h durchgeführt. Es wurden 2 Produktfraktionen isoliert: die **1.Fraktion** durch Fällung mit PE und eine **2.Fraktion** durch Kugelrohrdestillation.

Durch **GC-Untersuchungen** wurde festgestellt, dass **1** vollständig abreagierte und dass von der eingesetzten Menge nur 1.8 Gew% Squalan bzw. 2.9 Gew% Eicosan tatsächlich gepfropft wurden. Die sehr geringe Menge an modifiziertem Substrat war ein erster Hinweis auf den Mechanismus der Pfropfung (Propagation über intramolekulare H-Abstraktion).

Mittels **IR-Spektroskopie** wurde bei den Pfropfprodukten im Bereich der C=O-Absorption ein sehr deutlicher Unterschied zwischen den Fraktionen 1 und 2 festgestellt. Bei den fällbaren Fraktionen wurden wie auch bei den Homopolymeren breite Banden mit 2 Maxima gefunden, die destillativ isolierten Fraktionen zeigten wie die Modellsuccinimide sehr scharfe Banden mit nur je einem deutlich erkennbaren Maximum. Dies deutet darauf hin, dass in der 2.Fraktion, die ca. 75% der Gesamtauswaage darstellte, v.a. Oligomere enthalten sind, auf die nur Single Units aufgepfropft wurden. In den durch Fällung isolierten Fraktionen scheinen hingegen Produkte mit längeren Seitenketten vorzuliegen, worauf ja auch die schlechtere Löslichkeit dieser Fraktion schon hindeutet. Eine Quantifizierung der Anzahl an aufgepfropften Einheiten gelang nicht, da die Löslichkeit der Modellsuccinimide in den Oligomeren für die Erstellung einer Eichgerade nicht ausreichend hoch war und auch keine geeignete Referenzbande des Pfropfsubstrats vorhanden war.

Die Produktfraktionen wurden mittels ^1H und ^{13}C **NMR Spektroskopie** analysiert. In ^1H NMR Spektren wurde kein Hinweis auf Homopolymere oder langkettige Pfropfäste gefunden. Aus dem Verhältnis der Protonen der Phenylgruppe und jenem der aliphatischen Substrate wurde die Anzahl der aufgepfropften Monomereinheiten berechnet. Sowohl bei Squalan als auch bei Eicosan wurde festgestellt, dass die Produkte der 2.Fraktion 2-3 Einheiten pro Substratmolekül enthalten. Auch der fällbare Anteil enthielt bei beiden Oligomeren ähnlich viele Einheiten (je nach Berechnungsmodell 9-15). Es wurde auch versucht, aus dem Verhältnis der Signale im Bereich der CH-Gruppen der Succinimideinheiten und der Signale im Bereich der CH_2 -Gruppen der Ringe eindeutige Aussagen über die Länge der aufgepfropften

Ketten zu treffen. Dies war durch eine zu starke Überlappung verschiedener Resonanzen nicht möglich.

Auch in ^{13}C NMR Spektren wurden keine Hinweise auf hochmolekulare Homopolymere gefunden, sehr wohl jedoch auf Langkettenverzweigungen in den fällbaren Fraktionen beider Oligomere. In den jeweils 2. Fraktionen konnte eindeutig festgestellt werden, dass vorwiegend Einzeleinheiten aufgepfropft worden waren. In Spektren der 1. Fraktion von Squalan wurden überraschenderweise keine Signale im typischen Resonanzbereich von an tert. C-Atomen gepfropften Methinkohlenstoffen gefunden. Langkettenverzweigungen scheinen v.a. an sekundären C-Atomen des Substrates stattzufinden, obwohl tert. C-Atome bzgl. H-Abstraktion 3-4 Mal reaktiver sind als sekundäre C-Atome. Dies könnte auf sterische Hinderungen beim Aufpfropfen längerer Ketten zurückzuführen sein. In der niedrig substituierten 2. Fraktion hingegen wurde Pfropfung v.a. an tert. C-Atomen festgestellt.

Mittels **UV-Spektroskopie** sollte über die Absorption der Phenylgruppe die Anzahl an gepfropften Succinimid-Einheiten bestimmt werden. Dazu wurde mit **7** eine Eichgerade erstellt und beim Absorptionsmaximum der Modellverbindung die Absorption der Pfropfprodukte gemessen. Es zeigte sich, dass in den Produktgemischen stark im gleichen Bereich absorbierende Komponenten enthalten sein müssen, die eine Quantifizierung unmöglich machen. Eine grobe Abschätzung der Anzahl an Monomereinheiten pro Molekül Oligomer in der fällbaren Fraktion erfolgte auch mittels **GPC-Analytik**. Die erhaltenen Werte waren deutlich niedriger die aus NMR-Spektren berechneten.

Die 1. Fraktionen wurden auch mittels **MALDI TOF-MS** untersucht. Die zweite Fraktion konnte mit dieser Methode nicht analysiert werden, da die Massen der Produkte in Bereich der Massen der Matrix liegen. Es wurde festgestellt, dass neben Langketten-Pfropfprodukten (ca. 75%) auch immer Homopolymere (ca. 25%) entstanden waren. Die durchschnittliche Kettenlänge lag bei 6-7 Einheiten. Abgesehen von den erwarteten „normalen“ Produkten mit gesättigten Endgruppen wurden sowohl bei den Pfropfprodukten als auch bei den Homopolymeren geringe Anteile an Produkten mit endständig ungesättigten Einheiten gefunden. Dies deutet darauf hin, dass Kettenabbruch auch über Disproportionierung stattfindet. Die Konzentration an ungesättigten Endgruppen ist zu niedrig, um sie mittels NMR-Spektroskopie

nachzuweisen, könnte aber der Grund für die Probleme bei der Quantifizierung mittels UV-Spektroskopie, die eine viel empfindlichere Methode darstellt, sein. Bei den Homopolymeren wurde ausserdem festgestellt, dass ein geringer Anteil mit Methylgruppen terminiert ist. Dies ist darauf zurückzuführen, dass beim Zerfall von Luperox als Sekundärradikale Methylradikale entstehen, die kaum zur H-Abstraktion neigen, sondern bevorzugt an Monomere addieren.

Im weitere Folge wurden der **Einfluss der Reaktionsparameter** beim Pfropfen in Lösung untersucht.

Die **Monomerkonzentration** wurde zwischen 1 und 20% variiert und die Produkte mittels ^1H NMR-Spektroskopie untersucht. Die fällbaren Fraktionen wurden auch mittels GPC und MALDI TOF analysiert. Bei Konzentrationen unter 5% wurde keine fällbare Fraktion erhalten. Die Erhöhung der Konzentration von 1 auf 2.5% resultiert in einem Anstieg der Anzahl an aufgepfropften Einheiten von 1.8 auf ca. 2.4 bei Eicosan und von ca. 2 auf 2.5 bei Squalan. Bei einer weiteren Erhöhung der Konzentration war in Fraktion 2 nur noch eine geringe Veränderung zu erkennen, da die höher substituierten Produkte ausgefällt werden. Bei den fällbaren Fraktionen stieg erwartungsgemäß die durchschnittliche Molmasse der Produkte, das relative Verhältnis zwischen Pfropfprodukten und Homopolymeren änderte sich nur wenig.

Die **Peroxidkonzentration** wurde zwischen 1.0 und 4 Mol% variiert. Es wurden wiederum beide Fraktionen isoliert und mittels ^1H NMR-Spektroskopie, GPC und MALDI TOF MS untersucht. Erwartungsgemäß sank mit steigender Peroxidkonzentration der Anteil an fällbarer Fraktion, da mehr Radikalstellen an Substratmolekülen gebildet werden, das Monomer rascher verbraucht wird und so bevorzugt niedrigsubstituierte Pfropfprodukte gebildet werden. Die durchschnittliche Anzahl an aufgepfropften Einheiten wurde in beiden Fraktionen geringer. Der relative Anteil an Pfropfprodukten in der fällbaren Fraktion sank, da es durch das Entstehen von mehr niedrig substituierten Pfropfprodukten zu einer Anreicherung an Homopolymeren kommt.

Zur **Untersuchung des Reaktionsverlaufs über die Zeit** wurden eine Reihe von Versuchen bei unterschiedlicher Reaktionsdauer durchgeführt und die fällbare

Fraktion 1 mittels NMR, MALDI TOF und tw. auch mittels GPC untersucht. Es wurde festgestellt, dass auch nach nur 5 Minuten schon Homopolymerisat zu finden ist, wobei dieses durch H-Übertragung gebildet wird. Mit fortschreitender Reaktionsdauer steigt der relative Anteil an durch Sekundärradikale des Initiators gebildeten Produkten.

In einer weiteren Serie wurde auch noch die **Temperatur** variiert. Bei steigender Temperatur sank die Anzahl an Einheiten pro Oligomer bzw. die Kettenlänge der Homopolymere, da bei hohen Temperaturen bekannterweise die H-Abstraktion gefördert wird und durch den rascheren Monomerverbrauch die Kettenlänge sinkt. Dadurch sank auch die Menge an fällbarem Anteil drastisch.

Zum Abschluss wurden auch erste Vorversuche zur **Pfropfung der Oligomere in Masse** durchgeführt. Es wurde jeweils nur die erste Fraktion durch Fällung mit PE isoliert. Variiert wurden die Monomerkonzentration, die Peroxidkonzentration und die Temperatur. Bei allen Reaktionen wurde eine Trübung des Reaktionsgemisches beobachtet, da ab einer bestimmten Grenze Pfropfprodukte bzw. Homopolymere im oligomeren Substrat nicht mehr gut genug löslich sind. GPC-Untersuchungen zeigten, dass es außer bei einer Monomerkonzentration von 5% immer auch zur Bildung hochmolekulare Anteile kommt. Wie auch bei den Versuchen in Lösung wurde mit steigender Monomerkonzentration die Bildung längerer Ketten beobachtet und ein höherer Anteil an fällbarer Fraktion 1. Eine Erhöhung der Peroxidkonzentration oder der Temperatur hatte den gegenteiligen Effekt. Insgesamt waren die durchschnittlichen Kettenlängen höher als bei den Pfropfungen in Lösung, da Übertragungsreaktionen auf das Lösungsmittel wegfallen und die relative Monomerkonzentration höher ist als bei den Versuchen in Lösung.

Material, Geräte, Analysen

Die Schmelzpunktbestimmungen erfolgten mittels DSC. DSC-Analysen wurden auf einem Shimadzu DSC-50 Differential Scanning Calorimeter durchgeführt. Die Aufheizrate wurde mit 20°C / min festgelegt. DSC-Peaks wurden über ihre Onset-Temperatur angegeben.

Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Labor am Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien unter der Leitung von Mag. Theiner durchgeführt.

Reagenzien und Lösungsmittel wurden in der für organische Synthesen üblichen Qualität eingesetzt, Lösungsmittel vor ihrem Einsatz destilliert.

Wasserfreie Lösungsmittel wurden nach den Vorschriften im Organikum-Reagenzienanhang absolutiert und der Wasserwert mittels Titration nach Karl Fischer bestimmt.

Dünnschichtchromatographie wurde auf Alugram Sil G/UV 254 – Platten der Fa. Macherey-Nagel durchgeführt. Zum Sichtbarmachen der Produkte wurde eine UV-Lampe verwendet.

Literaturverzeichnis

- 1 Internet-Publikation; Verband Kunststoffherzeugende Industrie, VKE-Wirtschaftskonferenz im Oktober **2004**
- 2 Sherrington, D. C. "*Reactions of polymers*"; Encyclopaedia of Polymer Science and Engineering; 1988, **14**, 101-169
- 3 Hu, G.-H.; Flat, J.-J.; Lambla, M. „*Free-radical grafting of monomers onto polymers by reactive extrusion: principles and applications*“; Reactive modifiers for polymers (Ed: S. Al-Malaika); Blackie A&P;Weinheim; **1997**, 1-83
- 4 ^a Lazar, M.; Hrczkova, L.; Friedlerova, A.; Borsig, E.; Rätzsch, M.; Hesse, A. „*Functionalization of isotactic polypropylene with maleic anhydride in the solid phase*“; Die angewandte makromolekulare Chemie; 1996, **243**, 57-67
^b Sathe, S. N.; Rao, G. S.; Devi, S. „*Grafting of maleic anhydride onto polypropylene: Synthesis and characterisation*“; J. Appl. Polym. Sci.; 1994, **53**, 239-45
^c Gaylord, N. G.; Mishra, M. K. „*Nondegradative reaction of maleic anhydride and molten polypropylene in the presence of peroxides*“; J. Polym. Sci., Lett. Ed.; 1983, **21**, 23-30
- 5 Suchentrunk, R. „*Grundlagen der Kunststoff-Metallhaftung*“ in Kunststoff-Metallisierung; Galvanotechnik und Oberflächenbehandlung; Bd 22; pp 19 ff; Eugen F. Leuzen Verlag; **1991**; ISBN 3-87480-081-4
- 6 Knaus, S; Liska, A; Sulek, P.; „*Metalization of polypropylene. I. Synthesis and melt free-radical grafting of novel maleimides and methacrylates containing chelating moieties*“, J. Polym Sci. Part A; 2003, **41**, 3400-3413
- 7 Schultz, E. M.; Bolhofer, W. A; Augenblick, A; Bicking, J. B.; Harbecker, C. N.; Horner, J. K.; Kwong, S. F.; Pietruszkiewicz, A. M. „*Maleamic acids that affect plasma cholesterol and penicillin extraction*“; J. Med. Chem.; 1967, **10**, 717-724
- 8 Rangnekar, V. M; Bhamaria, R. P.; Khadse, B. G.; „*Synthesis of N-aryl(heteroaryl)-substituted-methyl- α -(p-substituted anilino)succinimides as antituberculosis agents*“; Indian J. Chem.; 1986, **25**, 342-344
- 9 Reddy, P. Y.; Satoru, K.; Takeshi, T.; Yoshio, U. „*Lewis acid and hexamethyl-disalazane-promoted efficient synthesis of N-alkyl- and N-arylimide derivatives*“; J. Org. Chem.; 1997, **62(8)**, 2652-2654

- 10 Sulek, P.; „*Modifikation von Polyolefinen durch Pfropfcopolymerisation zur Erhöhung der Haftfestigkeit von Metallbeschichtungen*“; Ph.D. Thesis; Institute of Chemical Technology of Organic materials, Vienna University of Technology, Vienna, Austria; **2000**
- 11 Liska, A.; „*Modifizierung von Polypropylen zur Verbesserung der Haftung von Metallschichten*“; Diplomarbeit; Institut für Angewandte Synthesechemie, Technische Universität Wien, Wien, Österreich; **2002**
- 12 Manabe, K; Sun, X-M; Kobayashi, S. „*Dehydration reactions in water. Surfactant-type Bronsted acid-catalyzed direct esterification of carboxylic acids with alcohols in an emulsion system*“; J. Am. Chem. Soc.; 2001, **123**, 10101-10102; Manabe, K; Limura, S; Sun, X-M; Kobayashi, S. „*Dehydration reactions in water. Bronsted acid-surfactant-combined catalyst for ester, ether, thioether and dithioacetal formation in water*“; *ibid.*; 2002, **124**, 11971-11978
- 13 Harris, D. C; Nissan, R. A; Higa, K. T. „*Synthesis and characterization of tert-Butyl(tert-butyltellurio)mercury(II)*“; Inorg. Chem.; 1987, **26**, 765-768
- 14 Giese, B; Kretzschmar, G; Meixner, J. „*Zur Selektivität prim., sek. und tert. Alkyl-Radikale und Additionsreaktionen*“; Chem. Ber.; 1980, **113**, 2787-2795; Giese, B; Meixner, J. „*Polare Substitutionseffekte bei der Addition von Alkyl-Radikalen an Alkene*“; *ibid.*; 1981, **114**, 2138-2145; Giese, B; Kretzschmar, G. „*Radikalische Addition an cyclische Derivate der Maleinsäure*“; *ibid.*; 1982, **115**, 2012-2014
- 15 Curran, D. P.; Geib, S; DeMello, N. „*Rotational features of carbon-nitrogen bonds on N-aryl maleimides. Atroposelective reactions of o-terty-butylphenylmaleimides*“; Tetrahedron.; 1999, **55**, 5681-5704
- 16 Giese, B; Meister, J. „*Die Addition von Kohlenwasserstoffen an Olefine. Eine neue synthehtische Methode*“; Chem. Ber.; 1977, **110**, 2588-2600
- 17 Grüttner, G. „*Quecksilber-Derivate des Cyclohexans*“; Chem. Ber.; 1914, **47**, 1651-1656
- 18 van Duin, M. „*Grafting of polyolefins with maleic anhydride: Alchemy or technology?*“; Macromol. Symp.; 2003, **202**, 1-10
- 19 Russel, K. E. „*Free radical graft polymersiation and copolymerisation at higher temperatures*“; Prog. Polym. Sci.; 2002, **27**, 1007-1038

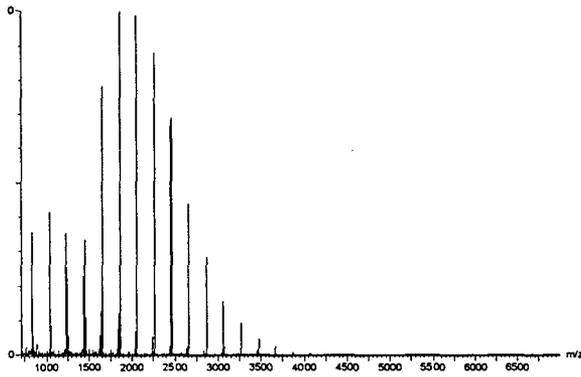
- 20 Heinen, W.; Erkens, S.W.; van Duin, M; Lugtenburg, J. „ *Model compounds and ^{13}C NMR increments for the characterization of maleic anhydride-grafted polyolefins*“; J. Polym. Sci. Part A:Polym Chem.; 1999, **37**, 4368-4385
- 21 van Duin, M; „ *Struktur von Maleinsäureanhydrid gepfropftem EPR-Kautschuk*“; Gummi, Fasern, Kunststoffe; 2004, **57**, 89-92
- 22 Yang, L.; Zhang, F.; Endo, T.; Hirotsu, T. „*Microstructure of maleic anhydride grafted polyethylene by high-resolution solution-state NMR and FTIR spectroscopy*“; Macromolecules; 2003, **36**, 4709-4718
- 23 Russell, K. E. „*Grafting of maleic anhydride to hydrocarbons below the ceiling temperature*“; J. Polym. Sci. Part A; 1995, **33**, 555-561
- 24 Sipos, A; McCarthy, J; Russell, K. E. „*Kinetic studies of grafting of maleic anhydride to hydrocarbon substrates*“; J. Polym Sci. Part A; 1989, **27**, 3353-3362
- 25 Ranganathan, S.; Baker, W. E.; Russel, K. E; Whitney, R. A.; „*Peroxide – initiated grafting of maleic anhydride onto linear and branched hydrocarbons*“; J. Polym. Sci. Part A:Polym Chem.; 1999, **37**, 3817-3825
- 26 Camberlin, Y.; Hauviller, G. S.; „*Polyolefines grafted by maleimides having reactive groups on the nitrogen*“; Eur. Pat Appl. **1998**, EP 848018
- 27 Marczinke, B. L.; Müller, H.-J.; „*Propene copolymers grafted with monomaleimides*“; Ger. Offen. **1995**, DE 4333670
- 28 Marczinke, B. L.; Müller, H.-J.; „*Propene copolymers grafted with maleimide derivatives*“; Ger. Offen. **1995**, DE 4332734
- 29 Senuma, A.; Nagai, T.; Tsukada, K.; Hayashi, A.; „*Modified ethylene copolymers for moldings*“; Eur. Pat Appl. **1990**, EP 363870
- 30 Boutevin, B.; Lusinchi, J.-M.; Pietrasanta, Y.; Robin, J.-J.; „*Grafting of fluorinated oligomers on to high-density polyethylene (HPDE) in the molten state*“; J. Fluorine Chem.; 1995, **73**, 79-82
- 31 Al-Malaika, S.; „*Reactive antioxidants for polymers* „ in Reactive Modifiers for polymers, **1997**, 266-302, Blackie A&P;Weinheim, London
- 32 Mokhtar, S. M.; Sabaa, M. W.; „*Gama-radiation induced graft copolymerization of N-phenylmaleimide onto polypropylene films*“ Polymer International; 1997, **42**, 340-344

- 33 Lee, N.; Russell, K. E. "Free radical grafting of N-methylmaleimide to hydrocarbons and polyethylene", *Eur. Polym. J.*; 1989, **25 (7/8)**, 709-712
- 34 Sulek, P.; Knaus, S., Liska, R.; "Grafting of functional maleimides onto oligo- and polyolefines"; *Macromol. Symp.*; 2001, **176**, 155-165
- 35 Moad, G. "The Synthesis of polyolefin graft copolymers by reactive extrusion"; *Prog. Polym. Sci.*; 1999, **24**, 81-142
- 36 Drillieres, S.; Mestanza, R.; Graebing, D.; „Squalane as model for free radical reactivity of PP“; *Intern. Polmer Processing XIII*, 1998, **13(2)**, 149-153
- 37 De Roover, B.; Sclavons, M; Carlier, V; Devaux, J; Legras, R; Momatz, A. "Molecular characterization of maleic anhydride-functionalized polypropylene"; *J. Polym. Sci. Part A*; 1995, **33**, 829-842
- 38 Pasch, H.; Schrepp, W. *MALDI-TOF Mass Spectrometry of Synthetic Polymers*, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, **2003**, ISBN 3-540-44259-6
- 39 Schriemer, D. C.; Li, L. „Detection of high molecular weight narrow polydisperse polymers up to 1,5 million Daltons by MALDI mass spetrometry“; *Anal. Chem.*; 1996, **68**, 2721-2725
- 40 Montaudo, G.; Montaudo, M. S.; Puglisi, C.; Samperi, F. "2-(4-hydroxyphenylazo)benzoic acid: a solid matrix for matrix-assisted laser desorption/ionization of polystyrene"; *Rapid Commun. Mass. Spectrom.*; 1994, **8**, 1011-1015
- 41 Montaudo, G.; Montaudo, M. S.; Puglisi, C.; Samperi, F. „Characterization of polymers by matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry: molecular weight estimates in samples of varying polydispersity“; *Rapid Commun. Mass. Spectrom.*; 1995, **9**, 453-460
- 42 Montaudo, G.; Montaudo, M. S.; Puglisi, C.; Samperi, F. „Characterization of polymers by matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry: End group determination and molecular weight estimates in poly(ethylene glycols“; *Macromolecules*; 1995, **28**, 4562-4569
- 43 Pasch, H.; Gores, F. „Matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry of synthetic polymers: 2. Analysis of poly(methyl methachrylate)“; *Polymer*; 1995, **36**, 1999-2005

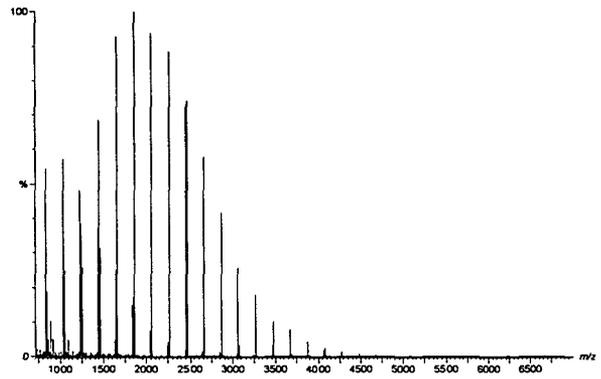
- ⁴⁴ Kim, Y. L.; Hercules, D.M. „*Structural characterization of polyesters by transesterification and time-of-flight secondary ion mass spectrometry*“; *Macromolecules*; 1994, **27**, 7855-7871

Anhang

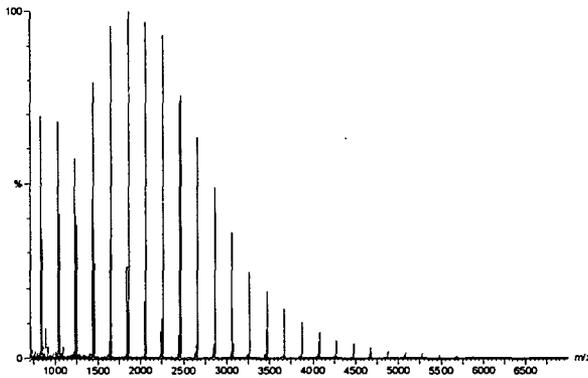
MALDI TOF-MS Spektren



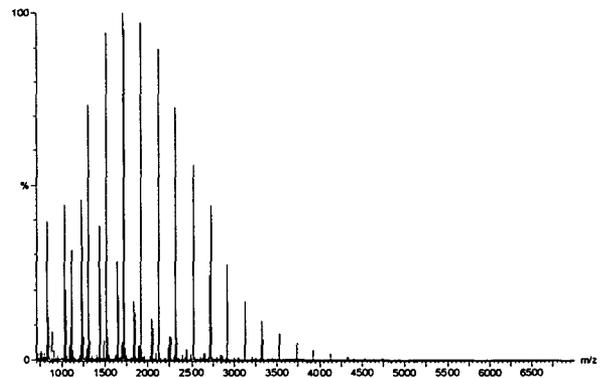
Squalan, 5% MI, 2% Luperox, 8 St



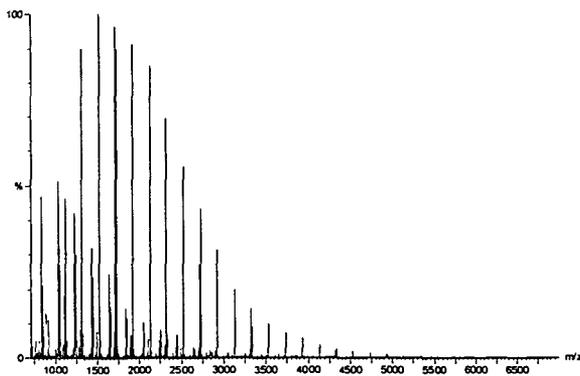
Squalan, 10% MI, 2% Luperox, 8 St



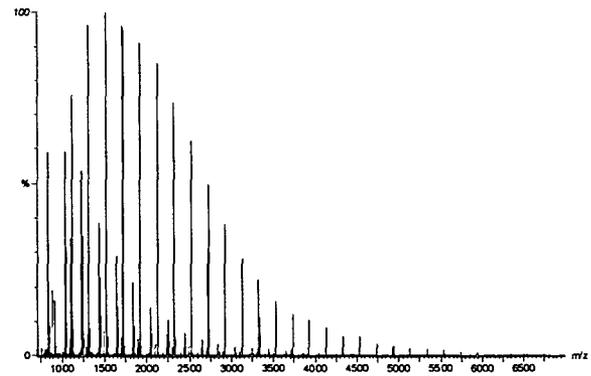
Squalan, 20% MI, 2% Luperox, 8 St



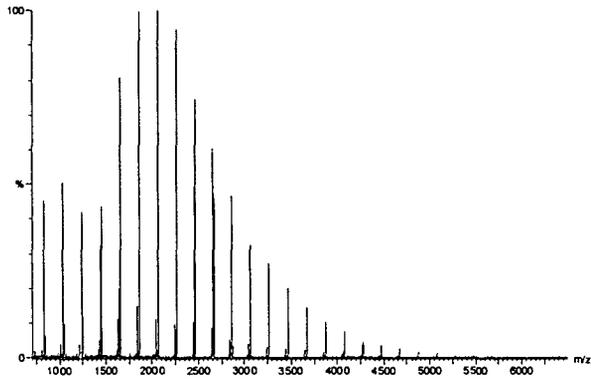
Eicosan, 5% MI, 2% Luperox, 8 St



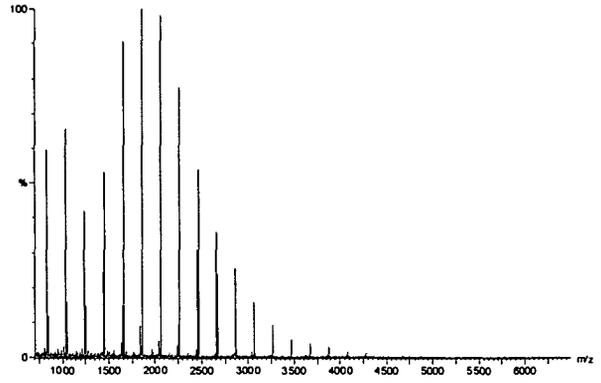
Eicosan, 10% MI, 2% Luperox, 8 St



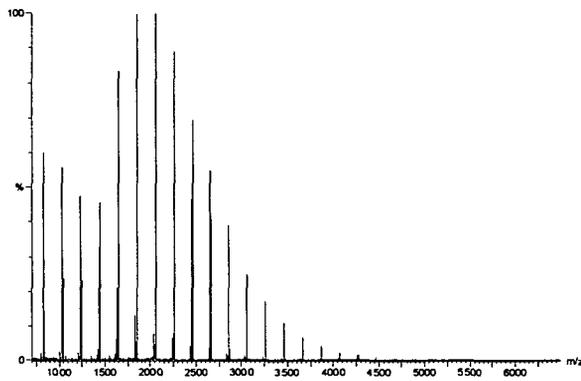
Eicosan, 20% MI, 2% Luperox, 8 St



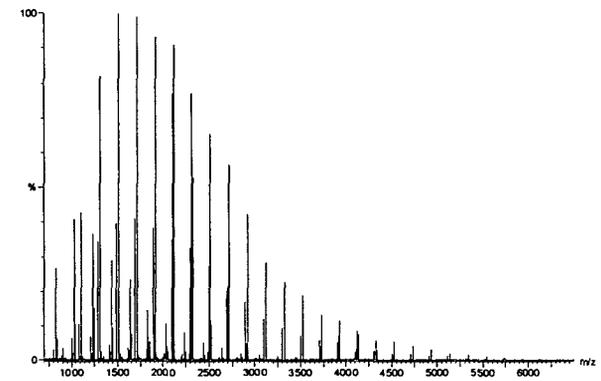
Squalan, 10% MI, 1% Luperox, 8 St



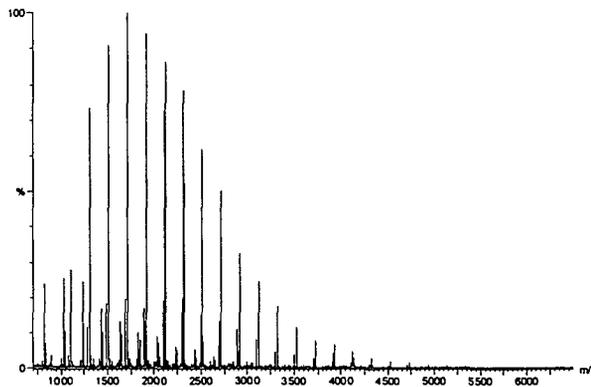
Squalan, 10% MI, 2% Luperox, 8 St



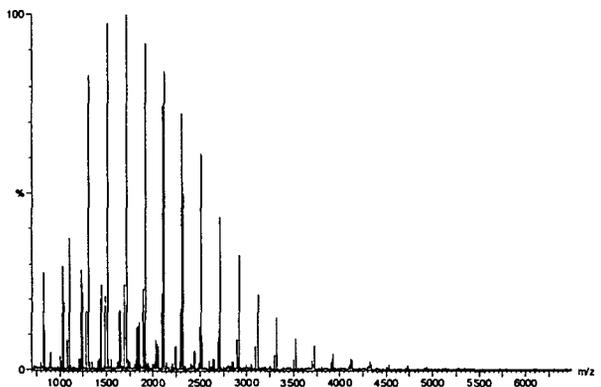
Squalan, 10% MI, 4% Luperox, 8 St



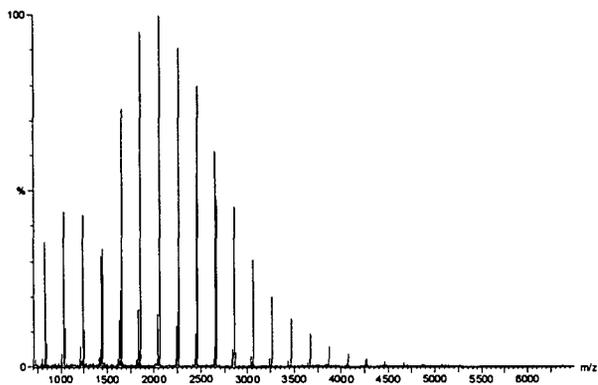
Eicosan, 10% MI, 1% Luperox, 8 St



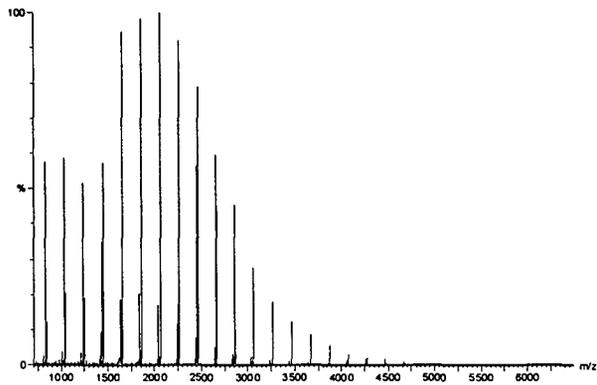
Eicosan, 10% MI, 2% Luperox, 8 St



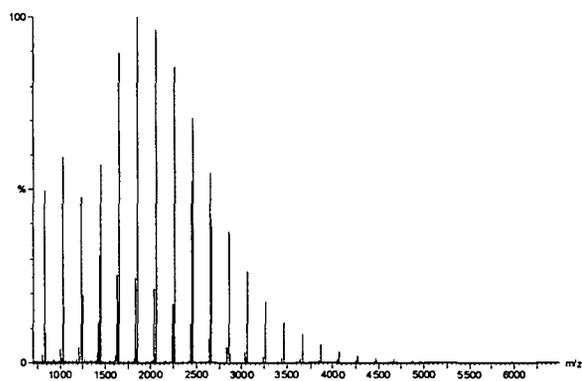
Eicosan, 10% MI, 4% Luperox, 8 St



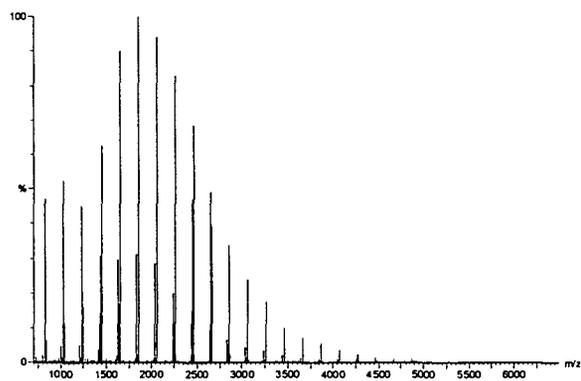
Squalan, 10% MI, 2% Luperox, 5 min



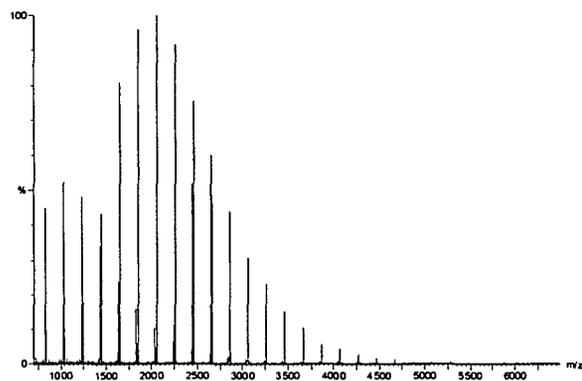
Squalan, 10% MI, 2% Luperox, 15 min



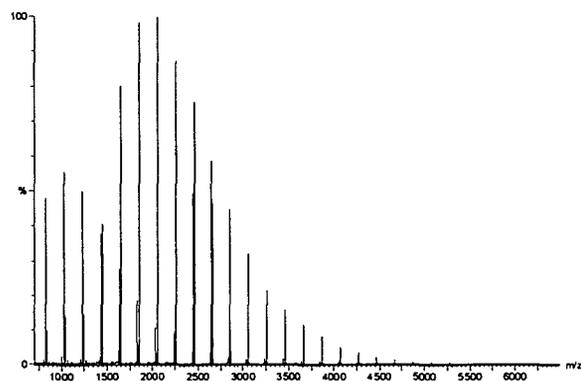
Squalan, 10% MI, 2% Luperox, 30 min



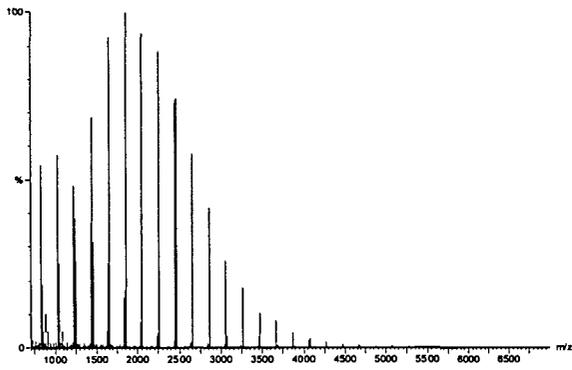
Squalan, 10% MI, 2% Luperox, 1 St



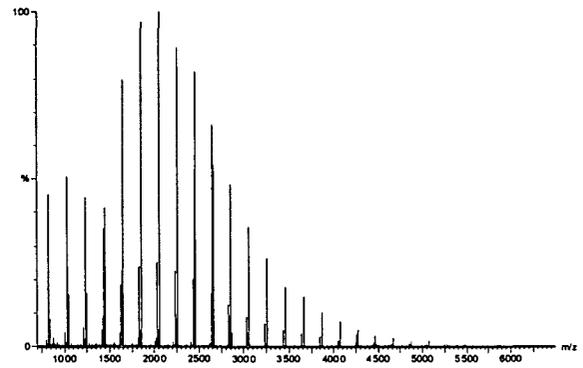
Squalan, 10% MI, 2% Luperox, 3 St



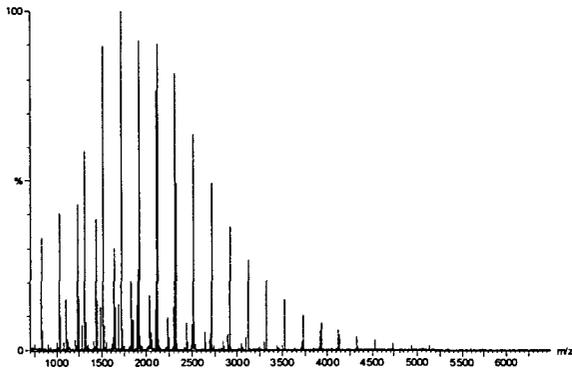
Squalan, 10% MI, 2% Luperox, 5 St



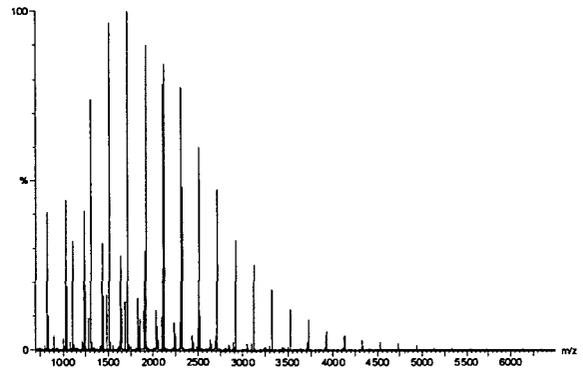
Squalan, 10% MI, 2% Luperox, 8 St



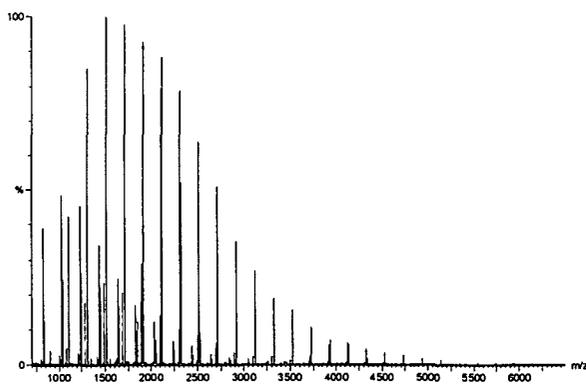
Squalan, 10% MI, 2% Luperox, 24 St



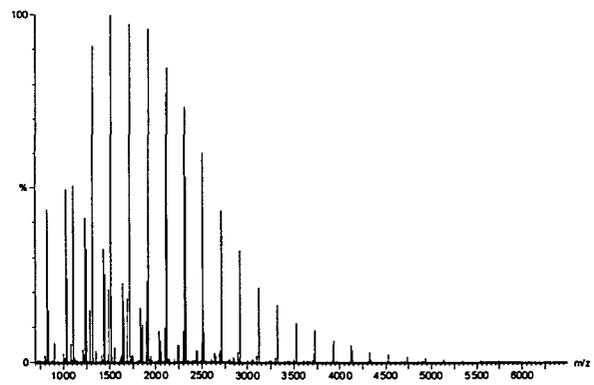
Eicosan, 10% MI, 2% Luperox, 5 min



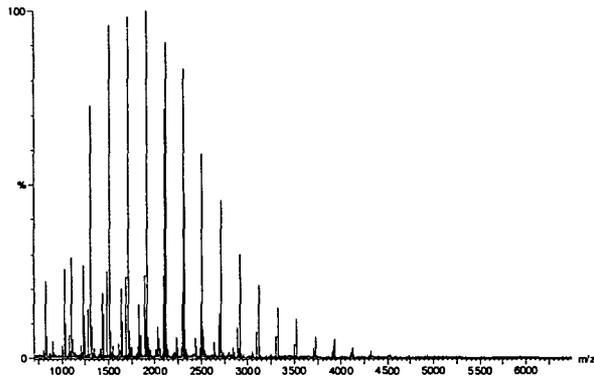
Eicosan, 10% MI, 2% Luperox, 15 min



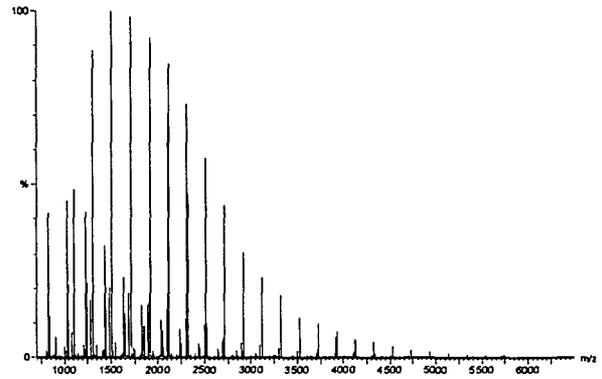
Eicosan, 10% MI, 2% Luperox, 30 min



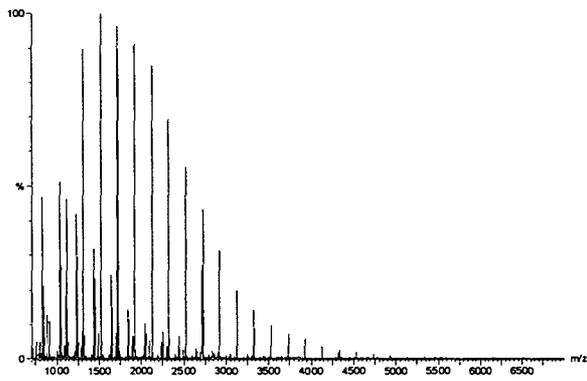
Eicosan, 10% MI, 2% Luperox, 1 St



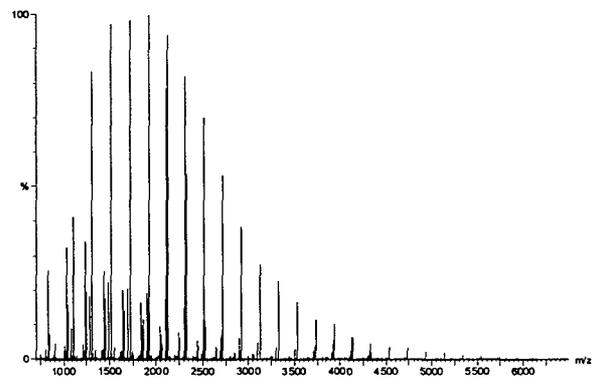
Eicosan, 10% MI, 2% Luperox, 3 St



Eicosan, 10% MI, 2% Luperox, 5 St



Eicosan, 10% MI, 2% Luperox, 8 St



Eicosan, 10% MI, 2% Luperox, 24 St

LEBENS LAUF
DIPL.-ING. LIDIJA SPOLJARIC-LUKACIC

Persönliche Daten

Adresse	Am Schöpfwerk 31/3/50 1120 Wien
Telefon / Fax	01/971 59 61
Geburtstag	30. Juni 1965
Geburtsort	Zagreb, Republik Kroatien
Familienstand	verheiratet, 2 Kinder (1994, 1998)
Staatsangehörigkeit	Österreich

Ausbildung

1972-1980	Volksschule, Zagreb
1980-1982	Vorbereitungsstufe, Zagreb
1982-1984	Chemisch-technologisches Ausbildungszentrum, Zagreb
1984-1989	Technologische Fakultät Universität Zagreb Fachrichtung: organisch-synthetische Verfahren Diplomarbeit: „Synthese und intramolekulare Cycloadditionen β -Furylsubstituierter o-Divinylnbenzole“
1989	Abschluss: Dipl.-Ing. für chemische Technologie
1989-1993	Nachdiplomstudium (Magisterium) an der Naturwissenschaftlichen Fakultät in Zagreb Fachrichtung: Organische Chemie („ Master of Science “)
2001-2004	Technische Universität Wien Doktoratstudium am Institut für Angewandte Synthesechemie, Bereich makromolekulare Chemie mit dem Thema: „Radikalisches Pfropfen aliphatischer Maleimide auf niedermolekulare Modellverbindungen für Polyolefine“

Berufspraxis

1989-1992	Mitarbeiterin im Laboratorium für organische Synthesen bei der Verbesserung der Produktion im Bereich „Synthese“ bei der Firma „Pliva“ in Zagreb
1992-1996	Mitarbeiterin im Forschungsinstitut bei der gleichen Firma
2001-	Vertragsassistentin an der Technische Universität Wien/ Institut für Angewandte Synthesechemie, Bereich Makromolekulare Chemie

Sprachkenntnisse

Englisch (im Wort und Schrift)
Kroatisch (Muttersprache)