

Kontrollierte radikalische Polymerisation

von polaren Monomeren

Dissertation zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“
am Fachbereich Chemie und Pharmazie
der Johannes Gutenberg-Universität in Mainz

Vorgelegt von

Nawel Souad Khelfallah

geb. in Algier

Mainz 2003

Dekan:	Herr Prof. Dr. R.Zentel
1. Berichterstatter:	Herr Prof. Dr. K. Müllen
2. Berichterstatter:	Herr Prof. Dr. R. Zentel

Tag der mündlichen Prüfung: 03.02.2004

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 1999 bis November 2003 am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz unter der Betreuung von Herrn Prof. Dr. K. Müllen angefertigt.

Herrn Prof. Müllen danke ich sehr für die Überlassung des Themas dieser Arbeit, für seine anregende Diskussionsbereitschaft sowie für eine stete persönliche Unterstützung.

A mes parents

Inhaltsverzeichnis

ABBILDUNGSVERZEICHNIS.....	3
TABELLENVERZEICHNIS	8
I EINLEITUNG.....	12
I.1 Grundlagen der kontrollierten radikalischen Polymerisation.....	12
I.1.1 Initiierungsreaktion	14
I.1.2 Gleichgewichtsaustausch	14
I.1.3 Terminierungsreaktion	15
I.2 Methoden der kontrollierten radikalischen Polymerisation.....	15
I.3 Deaktivierung der wachsenden Polymerradikale durch Verwendung von stabilen Radikalen	18
I.4 Limitierende Faktoren der kontrollierten radikalischen Polymerisation	20
I.5 1,3,5,5-Tetraphenyl-Δ^3-1,2,4-triazolin-2-yl in der kontrollierten radikalischen Polymerisation	22
I.6 Kinetische Betrachtung der kontrollierten radikalischen Polymerisation.....	24
I.6.1 Theorie des stationären Zustands	25
I.6.2 Persistent radical effect (PRE).....	27
II ZIELSETZUNG UND MOTIVATION	30
III DIE TRIAZOLINYL RADIKALE	31
III.1 Allgemeine Synthese	33
III.2 UV-VIS-Spektroskopie.....	34
III.3 ESR Spektroskopie	35
III.4 Zusammenfassung	39
IV KONTROLLIERTE RADIKALISCHE POLYMERISATION VON STYROL UND 2-VINYLPYRIDIN	40
IV.1 Polymerisation von Styrol.....	40
IV.1.1 Triazoliny-kontrollierte radikalische Polymerisation.....	40
IV.1.2 Kinetische Untersuchung	41
IV.1.3 Simulation der Polymerisation	59
IV.1.4 Endgruppenanalyse	68
IV.1.5 Blockcopolymerisation.....	72
IV.2 Polymerisation von 2-Vinylpyridin	74
IV.2.1 Kinetische Untersuchung	75
IV.2.2 Analyse der Endgruppen	87
IV.2.3 Reinitiiierung und Bildung von Blockcopolymeren.....	92
IV.3 Zusammenfassung des Kapitels.....	94

V	KONTROLLIERTE RADIKALISCHE POLYMERISATION VON METHACRYLATEN	97
V.1	Polymerisation von Methylmethacrylat.....	98
V.1.1	Literatur	98
V.1.2	Untersuchung der Kinetik	99
V.1.3	Simulation der Polymerisationen von MMA	113
V.1.4	Analyse der Endgruppen	116
V.1.5	Reinitiiierung und Bildung von Blockcopolymeren.....	128
V.2	Polymerisation von Ethylmethacrylat.....	138
V.2.1	Kinetische Untersuchung	138
V.2.2	Endgruppenanalyse	154
V.2.3	Reinitiiierung und Bildung von Blockcopolymeren.....	161
V.3	Polymerisation von N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat	164
V.3.1	Kinetische Untersuchung	164
V.3.2	Endgruppenanalyse	176
V.3.3	Reinitiiierung und Bildung von Blockcopolymeren.....	180
V.4	Zusammenfassung des Kapitels.....	186
VI	VINYLACETAT UND ACRYLNITRIL.....	189
VI.1	Vinylacetat.....	189
	Zusammenfassung.....	192
VI.2	Acrylnitril.....	193
	Zusammenfassung.....	197
VII	NATRIUM-STYROLSULFONAT	198
	Triazoliny- β -Cyclodextrin-Komplex	199
VIII	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	203
IX	EXPERIMENTELLER TEIL.....	208
IX.1	Geräte	208
IX.2	Durchföhrung der Polymerisation	208
IX.3	Methoden zur Charakterisierung von Polymeren	209
IX.3.1	Kernresonanzspektroskopie (NMR).....	209
IX.3.2	Gelpermeationschromatographie (GPC)	209
IX.3.3	MALDI-TOF-MS.....	210
IX.4	Synthese der Triazolinyne <u>1-3</u>.....	211
IX.4.1	1,3,5,5-Tetraphenyl- Δ^3 -1,2,4-triazolin-2-yl (<u>1</u>)	211
IX.4.2	3-(4-Biphenyl)-1,5,5-triphenyl- Δ^3 -1,2,4-triazolin-2-yl (<u>2</u>).....	215
IX.4.3	3-(4-Cyanophenyl)- 1,5,5-triphenyl- Δ^3 -1,2,4-triazolin-2-yl (<u>3</u>)	219
X	BIBLIOGRAPHIE.....	223

Abbildungsverzeichnis

Abbildung I-1: Prinzip der kontrollierten radikalischen Polymerisation.	13
Abbildung I-2: Methoden der kontrollierten radikalischen Polymerisation.	16
Abbildung I-3: Degeneratives Transfer-Agens.	17
Abbildung I-4: Typische in der ATRP verwendete Übergangsmetall-Komplexe.	17
Abbildung I-5: Stabile Radikale.	18
Abbildung I-6: Literaturbekannte Nitroxid-Radikale.	19
Abbildung I-7: Problem mit der durch Nitroxid kontrollierten radikalischen Polymerisation. .	21
Abbildung I-8: Unimolekulare Zerfallsreaktion des Triazolinyls <i>1</i>	22
Abbildung I-9: „Selbstregulierungsmechanismus“ bei der Verwendung von Triazolinylnyl.	23
Abbildung III-1: Unimolekulare Zerfallsreaktion des Triazolinyls.	31
Abbildung III-2: Syntheseroute der beide Triazolinylnyl Derivate <i>2</i> und <i>3</i>	33
Abbildung III-3: UV-VIS Spektren von Triazolinylen <i>1-3</i> gemessen in Dioxan.	35
Abbildung III-4: Zeitabhängigkeit der Intensitäten der ESR-Signale der Zerfallsreaktionen von Triazolinylnyl-Radikalen bei 95 °C.	36
Abbildung III-5: Temperaturabhängigkeit der thermischen Zersetzungskonstanten von Triazolinylnyl <i>1-3</i>	37
Abbildung IV-1: Substanz-Polymerisation von Styrol bei 120 °C mit drei Initiierungsarten. .	43
Abbildung IV-2: Mechanismus der kontrollierten radikalischen Polymerisation von Styrol unter Zusatz von Triazolinylnyl.	44
Abbildung IV-3: Auftragung der Molekulargewichtsentwicklung mit dem Umsatz für die Polymerisation von Styrol bei 120 °C.	45
Abbildung IV-4: Experimentelle und berechnete Molekulargewichte der Styrol-Polymerisation in Gegenwart von Triazolinylnyl <i>1</i>	46
Abbildung IV-5: Entwicklung der Molekulargewichtsverteilung gegen den Umsatz in der Substanz-Polymerisation von Styrol unter verschiedenen Bedingungen bei 120 °C.	49
Abbildung IV-6: Polymerisation von Styrol in Gegenwart von Triazolinylnyl-Radikalen.	52
Abbildung IV-7: „Persistent Radical Effect“ bei der Styrol-Polymerisation unter Zusatz von Triazolinylnyl <i>1-3</i>	55
Abbildung IV-8: Entwicklung des Molekulargewichts mit dem Umsatz.	57

Abbildung IV-9: Polydispersität der Polymerisationen von Styrol bei 120 °C unter Zugabe der Triazolinyne 1-3.	58
Abbildung IV-10: Elementarreaktionen der kontrollierten radikalischen Polymerisation von Styrol.	61
Abbildung IV-11: Terminierungsreaktionen der Triazolinyll-kontrollierten radikalischen Polymerisation.	62
Abbildung IV-12: Simulierte und experimentelle Polymerisation von Styrol mit Triazolinyll 1.	64
Abbildung IV-13: Simulierte und experimentelle Polymerisation von Styrol mit Triazolinyll 2.	64
Abbildung IV-14: Simulierte und experimentelle Polymerisation von Styrol mit Triazolinyll 3.	65
Abbildung IV-15: Strukturen verschiedener Nitroxid-Addukte.	67
Abbildung IV-16: Ausschnitt des MALDI-TOF-MS einer Polystyrol-Probe erhalten aus der Polymerisation in Gegenwart von Biphenyl-Triazolinyll 2.	69
Abbildung IV-17: UV-VIS-Spektren der mit Triazolinyllen endfunktionalisierten Polystyrole.	71
Abbildung IV-18: Bildung von Blockcopolymeren durch Reinitiierung von Triazolinyll 1- endfunktionalisiertem PS in Gegenwart von 2-Vinylpyridin.	74
Abbildung IV-19: Polymerisation von 2-Vinylpyridin in Substanz bei 120 °C.	76
Abbildung IV-20: GPC-Elugramm des Poly(2-vinylpyridin)s ohne und mit Zusatz von Triazolinyll 1 hergestellt.	78
Abbildung IV-21: Molekulargewichtsentwicklung mit dem Umsatz der 2-Vinylpyridin-Polymerisationen bei unterschiedlichen Bedingungen.	78
Abbildung IV-22: Polymerisation von 2-Vinylpyridin in Gegenwart von Triazolinyll 1 sowie dessen Derivaten 2 und 3.	82
Abbildung IV-23: Auftragung der Molekulargewichtsentwicklung gegen des Umsatzes der Polymerisationen von 2-VP unter Zusatz von verschiedenen „Gegenradikalen“	83
Abbildung IV-24: Theoretisch und experimentell bestimmte Umsätze der Polymerisation von 2-VP unter Zusatz von Triazolinyll 1 bei 120 °C.	85
Abbildung IV-25: Theoretisch und experimentell bestimmte Molekulargewichte der Polymerisation von 2-Vinylpyridin bei 120 °C.	85
Abbildung IV-26: MALDI-TOF-MS des Poly(2-vinylpyridin)s gemessen in Dithranol und Natrium als Kation.	87
Abbildung IV-27: MALDI-TOF-MS-Ausschnitt des Poly(2-vinylpyridin)-Triazolinylls 1 gemessen mit Lithium-Salz.	88

Abbildung IV-28: MALDI-TOF-MS-Ausschnitt des Poly(2-vinylpyridin)-Triazolinyls <i>1</i> gemessen mit Natrium-Salz.	89
Abbildung IV-29: MALDI-TOF-MS-Ausschnitt des Poly(2-vinylpyridin)-Triazolinyls <i>1</i> gemessen mit Kalium-Salz.	89
Abbildung IV-30: MALDI-TOF-MS-Ausschnitt des Poly(2-vinylpyridin)-Triazolinyls <i>1</i> gemessen mit Silber-Salz.	90
Abbildung V-1: Polymerisation von MMA in Substanz unter Einsatz von Triazolinyll <i>1</i> und BPO bei 70 °C.	101
Abbildung V-2: Molekulargewichtsentwicklung der Substanz-Polymerisation von MMA bei 70 °C unter Zusatz von Triazolinyll <i>1</i> und BPO als Initiator.	102
Abbildung V-3: GPC-Elugramme der einer mit <i>1</i> kontrollierten und der konventionellen Polymerisation von MMA isolierten Polymere.	103
Abbildung V-4: Experimentell und theoretisch bestimmte Molekulargewichte der Polymerisation von MMA mit Triazolinyll <i>1</i>	103
Abbildung V-5: Auftragung der Polydispersität gegen den Umsatz der Polymerisation von MMA mit <i>1</i>	105
Abbildung V-6: Substanz-Polymerisation von MMA bei 70 °C unter Zusatz von Triazolinyll <i>1-3</i> und BPO als Initiator.	108
Abbildung V-7: Auftragung des Umsatz gegen der Zeit $t^{2/3}$: Anwendung des „persistent radical effect“	110
Abbildung V-8: Entwicklung des M_n mit dem Umsatz für die Polymerisation unter Zusatz der Triazolinyll <i>1-3</i>	111
Abbildung V-9: Entwicklung der Polydispersität M_w/M_n mit dem Umsatz für die Polymerisation von MMA bei 70 °C in Gegenwart der Triazolinyll <i>1-3</i>	112
Abbildung V-10: Zeitliche Entwicklung des Umsatzes sowie die Entwicklung des M_n mit dem Umsatz der Polymerisation von MMA in Gegenwart von <i>1</i>	114
Abbildung V-11: Vergleich der simulierten und experimentellen Polymerisation von MMA unter Zusatz von Triazolinyll <i>2</i>	115
Abbildung V-12: Vergleich der simulierten und experimentellen Polymerisation von MMA unter Zusatz von Cyano-Triazolinyll <i>3</i>	115
Abbildung V-13: Normierte Molekulargewichtsverteilungen von Triazolinyll <i>1</i> -terminierten PMMA in der RI- und UV-Detektion.	117
Abbildung V-14: MALDI-TOF-MS des PMMA-Triazolinyll <i>1</i> mit Dithranol als Matrix und Lithiumtrifluoroacetat als Kationisierungsgens.	118
Abbildung V-15: Detailausschnitt des MALDI-Spektrums des PMMA- <i>1</i> mit Lithium als Kation.	119

Abbildung V-16: Detailausschnitt des MALDI-Spektrums des PMMA- <i>I</i> mit Natrium als Kation.....	119
Abbildung V-17: Detailausschnitt des MALDI-Spektrums des PMMA- <i>I</i> mit Kalium als Kation.....	120
Abbildung V-18: Detailausschnitt des MALDI-Spektrums von PMMA-Triazolinyll 2 gemessen in Dithranol als Matrix und Kalium als Kation.....	122
Abbildung V-19: Detailausschnitt des MALDI-Spektrums von PMMA-Triazolinyll 2 gemessen mit Natrium als Kation.....	123
Abbildung V-20: Detailausschnitt des MALDI-Spektrums von PMMA-Triazolinyll 2 gemessen mit Lithium als Kation.	123
Abbildung V-21: Schematische Darstellung der Polymerisation von MMA unter Zusatz von Triazolinyll.....	125
Abbildung V-22: Normierte Absorptionsspektren der unter Zusatz der Triazolinyll <i>I-3</i> dargestellten PMMA in Dichlormethan gemessen.....	126
Abbildung V-23: Entwicklung des Endfunktionalisierungsgrades mit dem Umsatz für Triazolinyll-terminiertes PMMA-Proben.....	127
Abbildung V-24: ¹ H-NMR-Spektrum (300 MHz) von PMMA- <i>b</i> -PDMAEMA in CD ₂ Cl ₂	131
Abbildung V-25: Reinitiierung von PMMA- <i>I</i> mit Acrylnitril bei 70 °C.	134
Abbildung V-26: Verteilungskurven der Reinitiierung der PMMA- <i>I</i> in Gegenwart von 2-Vinylpyridin bei 120 °C.....	135
Abbildung V-27: FTIR-Spektrum von PMMA- <i>b</i> -P2VP im Bereich von 2000-500 cm ⁻¹	136
Abbildung V-28: ¹ H-NMR-Spektrum von PMMA-block-P2VP in CD ₂ Cl ₂	137
Abbildung V-29: Vergleich der zeitlichen Entwicklung von ln([M] ₀ /[M]) der Polymerisation von EMA und MMA unter Verwendung von Triazolinyll <i>I</i> bei 70 °C.....	140
Abbildung V-30: Simulierte und experimentelle Polymerisation von EMA unter Zusatz von Triazolinyll <i>I</i> bei 70 °C.....	142
Abbildung V-31: Molekulargewichtsentwicklung der EMA-Polymerisation in Gegenwart von Triazolinyll <i>I</i> im Vergleich zu MMA.	143
Abbildung V-32: Theoretische und experimentelle Molekulargewichte der Polymerisation von EMA bei 70 °C.....	144
Abbildung V-33: Molekulargewichtsverteilung bei der kontrollierten radikalischen Polymerisation von EMA und MMA in Gegenwart von Triazolinyll <i>I</i>	145
Abbildung V-34: Vergleich der zeitlichen Entwicklung von ln([M] ₀ /[M]) der Substanz-Polymerisation von EMA unter Zusatz der Triazolinyll <i>I-3</i>	148

Abbildung V-35: Anwendung des „persistent radical effect“ in der Polymerisation von EMA mit Triazolinyll <i>I-3</i> .	149
Abbildung V-36: Molekulargewichtsentwicklung als Funktion des Umsatzes in der Polymerisation von EMA in Gegenwart der Triazolinyll <i>I-3</i> .	150
Abbildung V-37: Entwicklung der Polydispersität mit dem Umsatz in der Polymerisation von EMA unter Zusatz der Triazolinyll <i>I-3</i> .	151
Abbildung V-38: Einsatz von Triazolinyll 2 in der Polymerisation von EMA. Simulation und Experiment.	152
Abbildung V-39: Polymerisation von Ethylmethacrylat unter Zusatz von Triazolinyll 3. Simulation und Experiment.	153
Abbildung V-40: GPC-Elugramm mit RI- und UV-Detektor gemessen von Poly(ethylmethacrylat)-Triazolinyll <i>I</i> .	155
Abbildung V-41: Normierte UV-VIS-Spektren der Triazolinyll <i>I</i> -, 2- und 3-terminierten Polyethylmethacrylate gemessen in Dichlormethan bei einer Konzentration von 1 g / l.	156
Abbildung V-42: Detailausschnitt des MALDI-Spektrums des PEMA-Triazolinyll <i>I</i> gemessen mit Silber als Kationisierungsagens.	157
Abbildung V-43: Detailausschnitt des MALDI-Spektrums des PEMA-Triazolinyll <i>I</i> gemessen mit Kalium als Kationisierungsagens.	158
Abbildung V-44: Detailausschnitt aus dem MALDI-Spektrum des PEMA-Triazolinyll <i>I</i> gemessen mit Lithium als Kationisierungsagens.	158
Abbildung V-45: Schematische Darstellung der Triazolinyll-kontrollierten Polymerisation von EMA.	160
Abbildung V-46: Auftragung von $\ln([M]_0/[M])$ gegen die Zeit der Substanz-Polymerisation von DMAEMA bei 70 °C mit und ohne Gegenradikal.	166
Abbildung V-47: Auftragung der Molekulargewichtsentwicklung mit dem Umsatz in der Polymerisation von DMAEMA mit und ohne Triazolinyll <i>I</i> .	168
Abbildung V-48: Experimentell und theoretisch ermittelte Molekulargewichte der Polymerisation von DMAEMA unter Zusatz von Triazolinyll <i>I</i> bei 70 °C.	168
Abbildung V-49: Entwicklung der Polydispersität mit dem Umsatz in der konventionellen und der kontrollierten radikalischen Polymerisation von DMAEMA.	170
Abbildung V-50: Vergleich der Polymerisation von DMAEMA unter Zusatz der Triazolinyll <i>I-3</i> und AIBN als Initiator bei 70 °C.	172
Abbildung V-51: Anwendung der PRE in der Polymerisation von DMAEMA mit den Triazolinyll <i>I-3</i> .	174
Abbildung V-52: Vergleich der Molekulargewichtsentwicklung der Polymerisation von DMAEMA mit der Triazolinyll <i>I-3</i> .	175

Abbildung V-53: Vergleich der Polydispersität der Polymerisationen von DMAEMA unter Zusatz der Triazolinyne 1-3.	175
Abbildung V-54: Normiertes Gelpermeationschromatogramm des PDMAEMA in DMF bei Detektionswellenlänge $\lambda=280$ nm.	177
Abbildung V-55: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eines mit Triazolinylnyl-endfunktionalisierten PDMAEMA. (Lösungsmittel: CD_2Cl_2 , 300 MHz).	178
Abbildung V-56: Absorptionsspektren von Poly(N,N-dimethylaminoethylmethacrylat) in Dichlormethan.	179
Abbildung V-57: GPC-Kurve des PDMAEMA-b-PMMA-Blockcopolymeren.	182
Abbildung V-58: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum (300 MHz) des PDMAEMA-PMMA-Blockcopolymeren gemessen in CD_2Cl_2	183
Abbildung V-59: GPC-Nachweis der Bildung des PDMAEMA-b-PS-Blockcopolymeren durch Reinitiiierung mit PDMAEMA-Triazolinylnyl 1.	184
Abbildung V-60: FTIR-Absorptionsspektrum von PDMAEMA-block-PS.	185
Abbildung VI-1: Zeitliche Entwicklung des Umsatzes in der Polymerisation von Vinylacetat unter Zusatz von AIBN und Triazolinylnyl 1 bei 70°C	190
Abbildung VI-2: Auftragung des Molekulargewichts und der Polydispersität gegen den Umsatz in der Polymerisation von Vinylacetat in Gegenwart von Triazolinylnyl 1 und AIBN.	191
Abbildung VI-3: Lösungspolymerisation von Acrylnitril in DMF bei 70°C . Zeitliche Entwicklung des Umsatzes.	194
Abbildung VI-4: Lösungspolymerisation von Acrylnitril in DMF bei 70°C . Entwicklung des Molekulargewichts mit zunehmendem Umsatz.	196
Abbildung VII-1: Komplexbildung der Triazolinylnyl-Derivate mit Cyclodextrin.	199
Abbildung VII-2: Polymerisation von Natrium-Styrolsulfonat in Gegenwart von Cyclodextrin-Triazolinylnyl 3-Komplex und V501 als Initiator bei 70°C	201

Tabellenverzeichnis

Tabelle III-1: Ermittelte Extinktionskoeffizienten ϵ der Triazolinyne (1c, 2c, 3c) bei $\lambda = 305$ nm.	34
Tabelle III-2: Halbwertzeiten, Zerfallskonstante und Aktivierungsenergie der Triazolinylnyl-Derivate 1, 2 und 3.	37
Tabelle III-3: <i>Hammett</i> -Konstante und Dipolmoment der Triazolinylnyl-Radikale 1, 2 und 3.	38
Tabelle IV-1: Substanz-Polymerisation von Styrol unter Zusatz von Triazolinylnyl und AIBN als Initiator bei 120°C	42

Tabelle IV-2: Konzentration der Polymerketten (mol l^{-1}) der Polymerisation von Styrol in Gegenwart von <i>I</i> bei 120 °C.....	48
Tabelle IV-3: Substanz-Polymerisation von Styrol in Gegenwart von Biphenyl-Triazolinyll 2 und AIBN bei 120 °C.....	51
Tabelle IV-4: Substanz-Polymerisation von Styrol in Gegenwart von Cyano-Triazolinyll 3 und AIBN bei 120 °C.....	51
Tabelle IV-5: Kinetische Parameter der Polymerisation von Styrol in Gegenwart von Triazolinyll 1-3 bei 120 °C.....	53
Tabelle IV-6: Ermittelte Gleichgewichtskonstante aus dem Modell der „persistent radical effect“.....	56
Tabelle IV-7: Konstanten der Polymerisation von Styrol bei 120 °C.....	63
Tabelle IV-8: Ermittelte Aktivierungs-, k_{akt} , Deaktivierungs-, k_{deak} , Gleichgewichtskonstanten und Frequenz der Aktivierung.....	66
Tabelle IV-9: Literatur bekannte Aktivierungs- und Gleichgewichtskonstanten der Styrol Polymerisation bei 120 °C.....	67
Tabelle IV-10: Die identifizierten Strukturen in der MALDI-TOF-MS des Polystyrols PS-2..	70
Tabelle IV-11: Endfunktionalisierungsgrad des Triazolinyll-terminierten Polystyrols.....	72
Tabelle IV-12: Polymerisation von 2-Vinylpyridin in Substanz mit AIBN als Initiator unter Zusatz von Triazolinyll 1.....	76
Tabelle IV-13: Konzentration der Polymerketten (mol l^{-1}) der Polymerisation von 2-Vinylpyridin in Gegenwart von <i>I</i> bei 120 °C.....	79
Tabelle IV-14: Polymerisation von 2-Vinylpyridin in Gegenwart von Biphenyl-Triazolinyll 2 und AIBN bei 120 °C.....	81
Tabelle IV-15: Polymerisation von 2-Vinylpyridin in Gegenwart von Cyano-Triazolinyll 3 und AIBN bei 120 °C.....	81
Tabelle IV-16: Parameter für die Simulation der Polymerisation von 2-Vinylpyridin bei 120 °C.....	84
Tabelle IV-17: Ermittelten Aktivierungs-, Deaktivierungs- und Gleichgewichtskonstante für die Simulation der Polymerisation von 2-Vinylpyridin und Styrol mit <i>I</i>	86
Tabelle IV-18: Die identifizierten Strukturen aus den MALDI-TOF-MS-Spektren.....	91
Tabelle IV-19: Endfunktionalisierungsgrad des Triazolinyll-terminierten Poly(2-vinylpyridin).	92
Tabelle IV-20: Reinitiiierungsexperiment unter Zusatz von Poly(2-vinylpyridin)-Triazolinyll 1 als Makroinitiator.....	93

Tabelle IV-21: Vergleich der Polymerisation von Styrol mit der von 2-Vinylpyridin unter Zusatz der Triazolinylyle 1-3	95
Tabelle V-1: Substanz-Polymerisation von Methylmethacrylat unter Zusatz von BPO bei 70 °C.....	100
Tabelle V-2: Substanz-Polymerisation von Methylmethacrylat unter Zusatz von Triazolinylyl 1 und BPO als Initiator.....	100
Tabelle V-3: Konzentration der Polymerketten (mol l ⁻¹) der Polymerisation von MMA in Gegenwart von 1 bei 70 °C.....	104
Tabelle V-4: Substanz-Polymerisation von MMA bei 70 °C in Gegenwart von Biphenyl-Triazolinylyl 2 und BPO.....	107
Tabelle V-5: Substanz-Polymerisation von MMA bei 70 °C in Gegenwart von Cyano-Triazolinylyl 3 und BPO	107
Tabelle V-6: Ermittelte kinetische Parameter der Polymerisation von MMA in Gegenwart der Triazolinylyle 1, 2 und 3 mit BPO als Initiator.....	109
Tabelle V-7: Verwendete Konstanten für die Simulation der Polymerisation von MMA in Gegenwart von Triazolinylylen 1-3 bei 70 °C.....	114
Tabelle V-8: Ermittelte Konstanten der Aktivierung k_{akt} , Deaktivierung k_{deak} und des Gleichgewichts der Polymerisation von MMA bei 70 °C.....	116
Tabelle V-9: Mittels MALDI-TOF-MS ermittelte Polymerstrukturen der unter Zusatz von 1 hergestellten PMMA-Proben.....	121
Tabelle V-10: Die aus dem MALDI-TOF-Spektrum identifizierten Strukturen.....	124
Tabelle V-11: Reinitiierungsexperiment von Polymethylmethacrylat bei 70 °C.....	128
Tabelle V-12: Substanz-Polymerisation von Ethylmethacrylat unter Zusatz von Triazolinylyl 1 und BPO als Initiator.....	139
Tabelle V-13: Polymerisationsgeschwindigkeit und Konzentration der aktiven Ketten in der Polymerisation von MMA bzw. EMA mit 1 bei 70 °C.....	140
Tabelle V-14: Verwendete Konstante für die Simulation der Polymerisation von EMA mit 1 bei 70 °C.....	141
Tabelle V-15: Ermittelte Aktivierungs- k_{akt} und Deaktivierungskonstant k_{deak} der Polymerisation von EMA bzw. MMA mit 1.....	142
Tabelle V-16: Konzentration der Polymerketten (mol l ⁻¹) für die Polymerisation von EMA in Gegenwart von 1 bei 70 °C.....	144
Tabelle V-17: Substanz-Polymerisation von Ethylmethacrylat unter Zusatz von Triazolinylyl 2 und BPO als Initiator bei 70 °C.....	146
Tabelle V-18: Substanz-Polymerisation von Ethylmethacrylat unter Zusatz von Triazolinylyl 3 und BPO als Initiator bei 70 °C.....	147

Tabelle V-19: Polymerisationsgeschwindigkeit und Konzentration der aktiven Ketten bei der Polymerisation von EMA mit den Triazolinylen 1-3.....	148
Tabelle V-20: Die aus der Simulation ermittelten Aktivierungs-, Deaktivierungs- und Gleichgewichtskonstanten der Polymerisation von EMA unter Zusatz der Triazolinyne 1-3.	153
Tabelle V-21: Endfunktionalisierungsgrad des Triazolinyl-terminierten PEMAs.	156
Tabelle V-22: Strukturbestimmung des PEMA-Triazolinyls 1 durch MALDI-TOF-MS.	159
Tabelle V-23: Reinitiierung von Triazolinyl-terminiertem PEMA bei 70 °C.	161
Tabelle V-24: Substanz-Polymerisation von N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat unter Zusatz von Triazolinyl 1 und AIBN als Initiator.	165
Tabelle V-25 Substanz-Polymerisation von N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat unter Zusatz von AIBN bei 70 °C.	165
Tabelle V-26: Polymerisationsgeschwindigkeit V_p in der Polymerisation von EMA und DMAEMA mit Triazolinyl 1 bei 70 °C.	167
Tabelle V-27: Konzentration der Polymerketten (mol l^{-1}) der Polymerisation von DMAEMA in Gegenwart von 1 bei 70 °C.	169
Tabelle V-28: Polymerisation von DMAEMA unter Zusatz von Triazolinyl 2 und AIBN als Initiator.	171
Tabelle V-29: Polymerisation von DMAEMA unter Zusatz von Triazolinyl 3 und AIBN als Initiator.	172
Tabelle V-30: Polymerisationsgeschwindigkeit der Polymerisation von DMAEMA mit 1, 2 und 3.	173
Tabelle V-31: Endfunktionalisierungsgrade des Triazolinyl-terminierten PDMAEMAs.	179
Tabelle V-32: Kettenverlängerung von Poly(N,N-dimethylaminoethylmethacrylat) durch Reinitiierung von Triazolinyl-endfunktionalisiertem PDMAEMA.	180
Tabelle V-33: Vergleich der Polymerisationen von MMA, EMA und DMAEMA unter Zusatz der Triazolinyne 1-3.	187
Tabelle VI-1: Substanz-Polymerisation von Vinylacetat bei 70 °C unter Zusatz von AIBN und Triazolinyl 1.	190
Tabelle VI-2: Polymerisation von Acrylnitril bei 70 °C in DMF unter Zusatz von AIBN und Triazolinyl 1.	194
Tabelle VII-1: Triazolinyne- β -Cyclodextrin Komplexe.	200
Tabelle VII-2: Lösungspolymerisation von Natrium-Styrolsulfonat (NaSS) unter Zusatz eines Cyclodextrin-Komplexes.	201

I Einleitung

1.1 Grundlagen der kontrollierten radikalischen Polymerisation

Durch die zunehmende Nachfrage nach Spezialkunststoffen mit definierten Molmassen, Polymerisationsgrad oder Endgruppe entsteht der Bedarf an neuen Polymerisationsverfahren, die die ökonomischen Vorteile der robusten radikalischen Polymerisation mit den Synthesemöglichkeiten ionischer Polymerisationsverfahren verbinden und eine gezielte Steuerung der Mikrostruktur zulassen. Eine vielversprechende Möglichkeit hierzu bietet die in den letzten Jahren intensiv diskutierte und erforschte kontrollierte radikalische Polymerisation^[1], die erstmals die Darstellung engverteilter Homo-, Co- und Blockcopolymerer mit einstellbarer Molmasse mittels radikalischer Polymerisation ermöglicht.

Man unterscheidet hierbei zwei Polymerisationsmethoden, die freie oder konventionelle und die kontrollierte radikalische Polymerisation. Im Falle der freien radikalischen Polymerisation durchläuft das Polymerradikal in einer Lebensdauer von ca. einer Sekunde die Initiierungs-, Wachstums- und Terminierungsreaktion^[1]. Diese kurze Reaktionszeit verhindert eine gezielte chemische Änderung des Polymers wie z.B. eine Endfunktionalisierung der Polymerketten, die zur Herstellung von Blockcopolymeren verwendet werden kann.

Ein weiterer Nachteil dieser Methode sind die unkontrollierten Terminierungsreaktionen, die sich in Übertragungs- und Abbruchreaktionen einteilen lassen. Aufgrund dieser Reaktionen lassen sich nur Polymere mit einem Polymerisationsgrad von 10^3 bis 10^4 erzielen, die meist auch eine breite Molekulargewichtsverteilung aufweisen. Betrachtet man die Geschwindigkeit der Abbruchreaktionen, die zu den so genannten „toten Polymeren“ führen, so zeigt sich, dass die Zunahme der Konzentration der freien Radikale einen quadratischen Anstieg in der Abbruchgeschwindigkeit hervorruft (Gleichung I-1). Die Verringerung der Konzentration an freien Radikalen bietet daher einen Ansatz, die Abbruchreaktionen zu minimieren und eine bessere Kontrolle über den Polymerisationsprozess zu erlangen. Gelingt dies, so spricht man von einer *kontrollierten radikalischen Polymerisation*. Sie weist eine Konzentration zwischen 10^{-9} und 10^{-7} M an freien Radikalen auf^[1], die auch als wachsende Spezies bezeichnet werden. Diese geringe Konzentration ermöglicht es, die Reaktion abubrechen und erneut, z.B. mit einem anderen Monomer zu starten. Ist dies möglich, so spricht man vom lebenden Charakter der Polymerisation.

Gleichung I-1:

$$V_t = k_t [P^\bullet]^2$$

Die kontrollierte radikalische Polymerisation vereint somit die Vorteile der konventionellen radikalischen Polymerisation und einer lebenden ionischen Polymerisation, ohne jedoch deren Nachteile zu besitzen. Dadurch ist die kontrollierte radikalische Polymerisation nicht nur für die akademische Polymerforschung, sondern auch für die industrielle Anwendung von großem Interesse. Sie stellt ein kostengünstiges Verfahren zur Synthese von Block- oder Gradientenpolymeren dar und bietet gleichzeitig die Chance, polare Monomere in Blockcopolymeren einzubauen, die nach ionischen Mechanismen nicht polymerisiert werden können.

Die Kontrolle der radikalischen Polymerisation kann über eine Reihe von Methoden erfolgen, die alle auf dem dynamischen Gleichgewicht zwischen sogenannten schlafenden und aktiven Spezies basieren (Abbildung I-1). Die Änderung dieses Gleichgewichts hat einen direkten Einfluss auf die Kinetik und damit auf das Molekulargewicht und die Molekulargewichtsverteilung der erhaltenen Polymere. Die schlafende Spezies P_n-T wird mit einer Aktivierungskonstante k_{akt} reversibel aktiviert, wobei die aktive Spezies P_n^\bullet erzeugt wird. Diese reagiert entweder mit den Monomeren M mit einer Wachstumsratekonstante k_p , oder sie wird durch die Rekombination mit anderen wachsenden Radikalen mit einer Terminierungskonstante k_t an der weiteren Umsetzung gehindert. Abbildung I-1 zeigt die schematische Darstellung dieses Gleichgewichts.

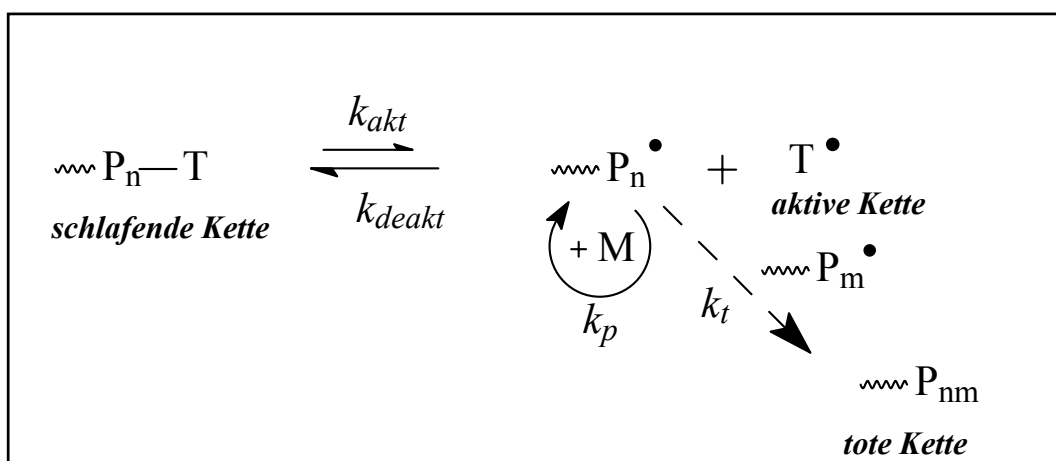


Abbildung I-1: Prinzip der kontrollierten radikalischen Polymerisation.

Die Kriterien für eine effektive kontrollierte radikalische Polymerisation sind:

- ✓ Die schnelle Kombination zwischen dem Kettenradikal und dem Radikalfänger sowie eine höhere Geschwindigkeit der Dissoziation der schlafenden Polymere als die des Kettenwachstums.
- ✓ Ein geringer Anteil an Abbruchreaktionen während der Polymerisation.

Charakteristisch für diese Reaktion ist:

- Die lineare Entwicklung des Molekulargewichts mit dem fortschreitenden Umsatz.
- Ein hoher Grad von Endfunktionalisierung des Polymers mit reversibel abspaltbaren Gruppen.
- Eine mögliche effektive Blockcopolymerisation.

Für eine enge Molekulargewichtsverteilung der Polymere, die mittels der kontrollierten radikalischen Polymerisation hergestellt werden, ist ein schneller und gleichzeitiger Kettenstart erforderlich. Die Erfüllung dieser Voraussetzung ist eng mit den folgenden Punkten verknüpft:

I.1.1 Initiierungsreaktion

Eine zeitlich beschränkte und gleichzeitige Initiierung führt zu einer konstanten Anzahl an gleich schnell wachsenden Ketten. Wird durch den Initiatorzerfall eine zu hohe Konzentration an Radikalen erzeugt, dann reagieren diese in einer Terminierungsreaktion und setzen somit die Initiatoreffizienz herab. Es ist also wichtig, die reaktionsspezifische Menge an Radikalen zu einem bestimmten Zeitpunkt bereit zu stellen, um eine möglichst enge Molekulargewichtsverteilung zu erzielen.

I.1.2 Gleichgewichtsaustausch

Der schnelle dynamische Austausch zwischen aktiver und schlafender Spezies ist nicht nur für eine enge Molekulargewichtsverteilung notwendig, sondern auch für die Kontrolle der Polymerisation. Dieser Austausch ist von der Reaktivität des Gegenradikals abhängig.

I.1.3 Terminierungsreaktion

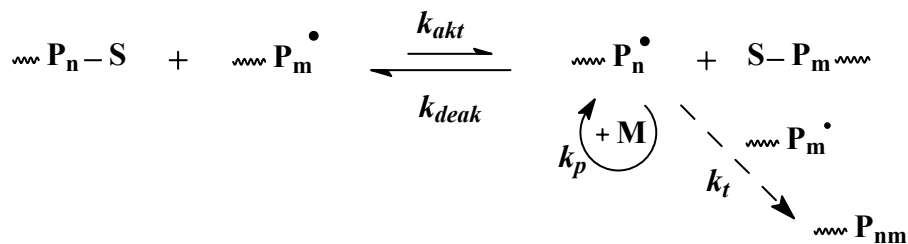
Im Gegensatz zur konventionellen radikalischen Polymerisation werden bei der kontrollierten radikalischen Polymerisation nur etwa 10% der Ketten abgebrochen, wodurch die Darstellung von Blockcopolymeren möglich wird. Die Konzentration der toten Ketten hängt von der Konzentration der aktiven Ketten gemäß Gleichung I-1 und der Polymerisationsgeschwindigkeit ab. Das Verhältnis der Konzentrationen der abgebrochenen Ketten zu der Summe der aktiven und schlafenden Ketten kann aber unter Umständen von einem System zum anderen drastisch variieren. Aus diesem Grund ist es notwendig, den Anteil der toten Ketten für jede Polymerisationsmethode genau zu bestimmen, da die Endfunktionalisierung der Ketten und damit die quantitative Herstellung von Blockcopolymeren von diesem abhängt.

I.2 Methoden der kontrollierten radikalischen Polymerisation

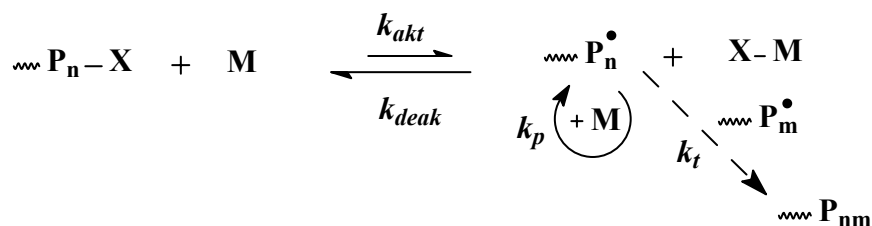
Das dynamische Gleichgewicht, das die kontrollierte radikalische Polymerisation ermöglicht, kann entweder durch einen reversiblen Kettentransferprozess oder durch einen reversiblen Terminierungsprozess erzeugt werden (Abbildung I-1). Im ersten Fall wird die Kontrolle der Polymerisation durch einen reversiblen-Additions-Fragmentierungs-Ketten-Transfer (RAFT) erreicht. Im zweiten Fall bedient man sich der Atom-Transfer-Radikal-Polymerisation (ATRP) oder der „Stable-Free-Radical-Polymerisation“ (SFRP). In beiden Fällen sind die irreversiblen Terminierungen nicht vollständig auszuschließen. Da nur ein sehr kleiner Teil der Ketten aktiv ist, bleibt der gesamte Anteil an toten kurzen Ketten aber unter 10%.

Im folgenden sollen die angesprochenen Polymerisationsprozesse betrachtet werden:

Degenerativer Transferprozess



ATRP



Stabile Radikale

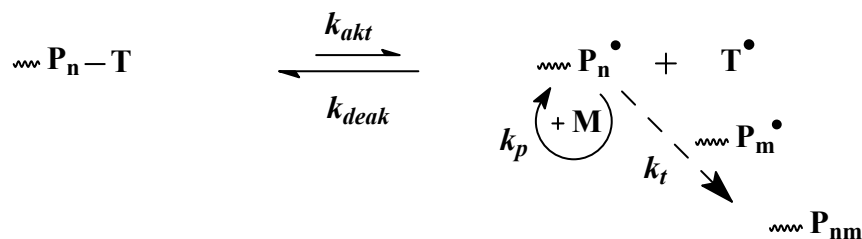


Abbildung I-2: Methoden der kontrollierten radikalischen Polymerisation.

Reversibler bimolekularer degenerativer Transfer Prozess oder Additions-Fragmentierungsprozess.

Diese Art von bimolekularem Austausch beruht auf der reversiblen Addition eines Radikals an ein Agens mit nicht polymerisierbaren Mehrfachbindungen^[2-9]. Dies können z.B. Dithiocarbamat^[10] oder Dithioester-Verbindung^[11] sein. Dithioester wirken als sehr effektive degenerative Transferagenzien bei den RAFT-Prozessen mit Transferkonstanten, die mehr als 100 mal größer sind als bei den Dithiocarbamaten. Die Polymerisation wird durch klassische Initiatoren z.B. Azobis-isobutyronitril (AIBN) und Dibenzoylperoxid (BPO) gestartet. Der Vorteil dieser Methode liegt in der Möglichkeit, eine Vielzahl von Monomeren^[5] bei unterschiedlichen Bedingungen^[12,13] zu Polymeren mit hohen Molekulargewichten umzusetzen. Der starke unangenehme Geruch der Schwefelverbindung und die oft thermisch

instabilen Materialien, die mit diesem Prozess erzielt werden, stellen sich als Nachteile dieser Methode heraus.

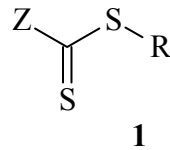


Abbildung I-3: Degeneratives Transfer-Agens.

Reversible Deaktivierung der wachsenden Polymerradikale durch Verwendung von Übergangsmetallkomplexen aus Metallhalogeniden und Liganden. Atom Transfer Radikal Polymerisation (ATRP).

Im Gegensatz zur RAFT oder SFRP ist für die ATRP ein Katalysator notwendig. Dieser besteht aus einer organischen Halogenmetallverbindung (R-X) und einem Liganden (L), der für die Kontrolle der Löslichkeit der Metallverbindungen und damit indirekt für das Gleichgewicht der Polymerisation sehr wichtig ist^[14].

Die ATRP-Systeme werden in verschiedene Kategorien, auf Kupfer (2)^[1] oder auf Ruthenium (3)^[15-21] basierende Komplexe, unterteilt. Dabei werden auch Organometall-Verbindungen wie Kobalt/Porphyrin-^[22], Eisen(4)^[23]- und Nickel(5)^[21]-Komplexe aufgrund ihrer Ähnlichkeit mit dem Kupfer-System zu diesen gezählt.

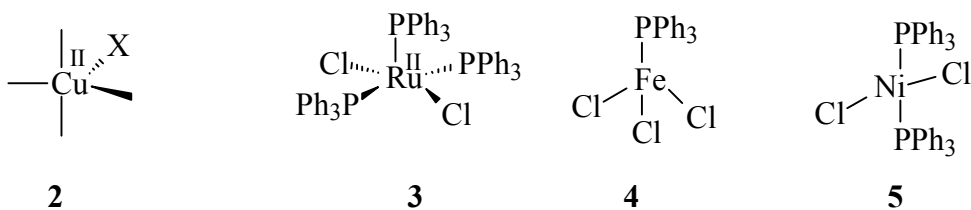


Abbildung I-4: Typische in der ATRP verwendete Übergangsmetall-Komplexe.

Die Stärke der ATRP liegt in der großen Anzahl von Monomeren, die sich mit dieser Methode umsetzen lassen, und in der relativ hohen Polymerisationsgeschwindigkeit. Nachteile sind die wenig effizienten Polymerisationen von Monomeren wie den α -Olefinen, Vinylchlorid und Acrylnitril und der notwendige Einsatz meist giftiger und teurerer Katalysatoren, deren Entfernung aus dem Produkt bei industriellen Verfahren ein zusätzliches Problem darstellen kann.

Deaktivierung der wachsenden Polymerradikale durch Verwendung von stabilen Radikalen (SFRP).

Diese Methode umfasst alle unimolekularen Aktivierungssysteme. Zu diesen gehören die Triazolinyln-Radikale (**6**)^[24,25], N-Oxyle (**7**)^[26-40], Verdazyle (**8**)^[41], Benzotriazine (DPBT) (**9**)^[42] und Nitroxide.

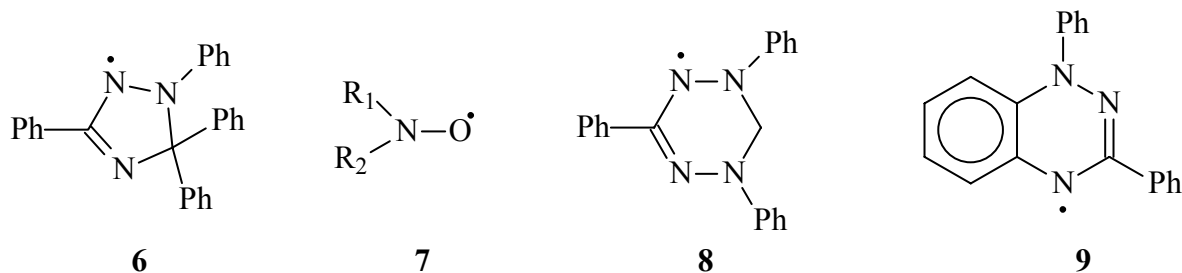


Abbildung I-5: Stabile Radikale.

Alle hier vorgestellten Methoden der kontrollierten radikalischen Polymerisation unterscheiden sich nicht in der Chemo Selektivität (Reaktivitätsverhältnisse), der Regioselektivität (head-to-tail connectivity) und der Stereoselektivität (Taktizität)^[1]. Mit der Einführung von stabilen Radikalen in der kontrollierten radikalischen Polymerisation werden aber viele neue Strukturen darstellbar ohne die Nachteile der ATRP oder RAFT. Aus diesem Grund erwartet man, dass die kontrollierte radikalische Polymerisation unter Verwendung stabiler Radikale in nächster Zukunft in industriellen Anwendungen Verwendung findet.

1.3 Deaktivierung der wachsenden Polymerradikale durch Verwendung von stabilen Radikalen

Die kontrollierte radikalische Polymerisation SFRP wird durch die Zugabe von stabilen Radikalen als „Gegenradikal“ gesteuert. Die Verwendung von N-Oxylen als „Gegenradikal“ wurde 1986 von Rizzardo und Solomon eingeführt^[43]. Sie setzten N-di-tert-Butyl-nitroxid (DTBN) (Abbildung I-5) als „Gegenradikal“ bei der Polymerisation von Acrylaten, Styrol und Methacrylaten ein. Di-tert-Butylperoxyoxalat oder Azobis-isobutyronitril (AIBN) wurden hierbei als Initiatoren verwendet. Die erzeugten Produkte waren jedoch ausschließlich Oligomere oder niedermolekulare Polymere.

Georges und Mitarbeiter setzten die von der Arbeitsgruppe Rizzardo/Solomon eingeführten N-Oxyl-Systeme für die Polymerisation von Styrol ein^[44,45]. Durch Verwendung von 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl (TEMPO) als Radikalfänger und BPO als Initiator gelang erstmals die Darstellung von Polystyrol mit einer Polydispersität von unter 1,3. Es

wurde damit belegt, dass mittels der N-Oxyle als Additive Produkte erhalten werden können, deren Polydispersität unter dem theoretischen Grenzwert für die konventionelle radikalische Polymerisation von 1,5 liegen.

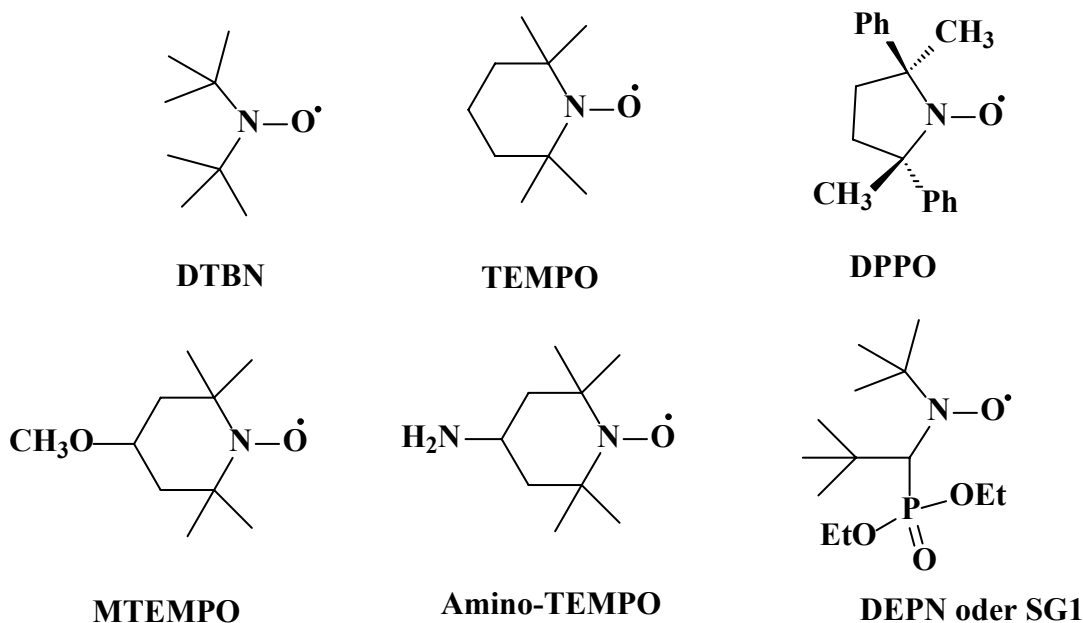


Abbildung I-6: Literaturbekannte Nitroxid-Radikale.

In den letzten Jahren wurden die mit TEMPO kontrollierten radikalischen Homo- und Copolymerisationen von vinylischen Verbindung sehr intensiv untersucht^[44,46-57]. Außer TEMPO wurden auch 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl (OH-TEMPO)^[47], 4-Oxo-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl (4-Oxo-TEMPO)^[58], 2,5-Diphenylpiperidin-N-oxyl (DDPO)^[59], 4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl (Amino-TEMPO)^[36], N-tert-Butyl-N-[1-diethylphosphono-(2,2-dimethylpropyl)]nitroxid (DEPN)^[29,60-62] und 4-Methoxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl (MTEMPO)^[63,64] bei der kontrollierten radikalischen Polymerisation eingesetzt.

Anstelle von N-Oxyl/Initiator-Systemen, wie zum Beispiel dem TEMPO/BPO-System, können verschiedene auf TEMPO basierende Alkoxyamine als Initiatoren und gleichzeitig Radikalfänger eingesetzt werden^[31,32,50,52-54,65,66]. Hierzu gehören auch N-Oxyl terminierte Polymere (PS-N-Oxyl Addukte), die beispielsweise mit Hilfe des N-Oxyl/BPO-Systems hergestellt werden^[55-57,67-70]. Die Alkoxyamine wurden ursprünglich zur Verbesserung der Initiator-Effizienz und für kinetische Untersuchungen verwendet^[32,52].

1.4 Limitierende Faktoren der kontrollierten radikalischen Polymerisation

Ein Nachteil der TEMPO-kontrollierten radikalischen Polymerisation ist die im Gegensatz zur konventionellen radikalischen Polymerisation lange Reaktionszeit bzw. stark erniedrigte Polymerisationsgeschwindigkeit trotz relativ hoher Temperaturen. Häufig werden die Polymerisationen in Substanz für 36 bis 72 Stunden bei 130 °C durchgeführt, wobei die Autopolymerisation der Monomere eine nicht zu vernachlässigende Rolle spielt. In der Regel werden auch nur Molekulargewichte bis ca. 20.000 g/mol erreicht^[71,72]. Die Ursache hierfür ist, dass trotz einer Polymerisationskontrolle die irreversiblen Terminierungsreaktionen nicht vollständig unterbunden werden können. Dadurch entsteht ein Überschuss an Gegenradikalen, und damit verschiebt sich das Gleichgewicht auf die Seite der schlafenden Spezies, die der weiteren Polymerisation nicht mehr zur Verfügung stehen. Nur durch die thermische Initiierung der eingesetzten Monomere bleibt die Konzentration der freien Makroradikale so groß, dass der Polymerisationsprozess nicht zum Erliegen kommt^[72,73].

Fukuda et al. untersuchten die Kinetik der kontrollierten radikalischen Polymerisation von Styrol anhand des Einsatzes eines Styrolmakroinitiators, eines [PS-TEMPO]-Addukts als N-Oxyl/Initiator-System^[67,74,75]. Die Ergebnisse bestätigen die Rolle der thermischen Selbstinitiierung des Monomers in der kontrollierten Polymerisation. Matyjaszewski et al. konnten die Ergebnisse von Fukuda für die mit TEMPO-kontrollierten radikalischen Polymerisation von Styrol mittels Computersimulation bestätigen^[46].

Die von Fukuda und Matyjaszewski betonte Notwendigkeit der thermischen Selbstinitiierung von Styrol oder Styrolderivaten für die mit TEMPO-kontrollierten radikalischen Polymerisation ist ein naheliegender Grund dafür, dass Polymerisationen dieser Art mit (Meth)-Acrylaten nicht gelingen, da sie keine oder eine geringe thermische Selbstinitiierung zeigen.

Bei solchen nicht zur Autopolymerisation befähigten Monomeren nimmt die Radikalkonzentration soweit ab, dass sich das Gleichgewicht vollständig auf die Seite der „schlafenden Spezies“ verschiebt und die Polymerisation inhibiert wird. Damit ist eine kontrollierte radikalische Polymerisation dieser Substanzen unter Zugabe von TEMPO ohne Änderung der Reaktionsführung nicht zu verwirklichen. Um die kontrollierte radikalische Polymerisation auch hier durchführen zu können, gibt es zwei verschiedene Lösungsansätze, die in der nachfolgenden Abbildung I-7 dargestellt werden:

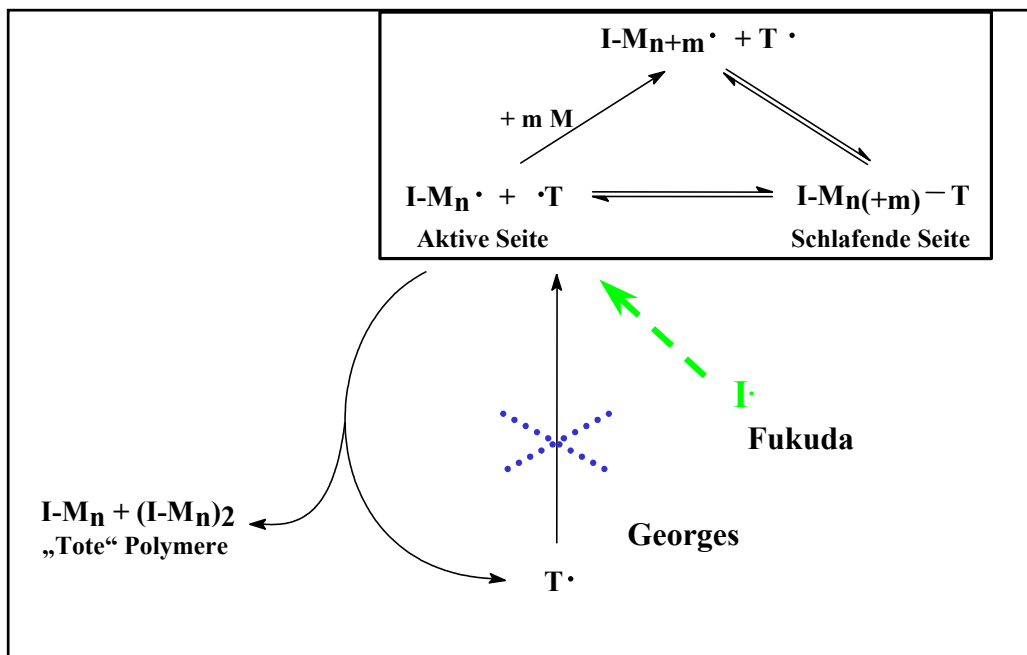


Abbildung I-7: Problem mit der durch Nitroxid kontrollierten radikalischen Polymerisation.

- **Fukuda^[57, 67]:** Durch kontinuierliche Zugabe kleinerer Initiator Mengen wird die Konzentration an Radikalen auf einem bestimmten Niveau gehalten. Das Gleichgewicht bleibt so bestehen. Fukuda et al.^[57,69] und Matyjaszewski^[68] verwendeten zusätzlich Initiatoren mit langer Halbwertszeit z.B. Dicumylperoxid^[68] oder tert-Butylhydroperoxid^[57,69] für die Beschleunigung der Reaktion.
- **Georges^[71]:** Die stete Vernichtung von überschüssigen Gegenradikalen sorgt für eine Angleichung der Gegenradikal-Konzentration an die sinkende Konzentration wachsender Kettenenden. Auch hier bleibt das Gleichgewicht erhalten. Durch Zugabe von starken organischen Säuren wie Camphersulfonsäure (CSA)^[71,76-78] erzielten Georges et al. eine deutliche Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit bei einem TEMPO/BPO-System. Ursprünglich sollte die CSA-Zudosierung hier der Unterdrückung der thermischen Selbstinitiierung von Styrol dienen^[71,76,78]. Weiterhin versuchten Georges et al.^[79] durch Zugabe von 2-Fluor-1-methylpyridin-toluolsulfonat (FMPTS) eine Beschleunigung der Polymerisationsgeschwindigkeit zu erzielen. Mittels FMPTS-Zudosierung wird die stationäre TEMPO-Konzentration im System deutlich verringert.

Ein Nachteil dieser beiden Methoden ist, dass ein Einwirken von außen auf die notwendige Konzentrationsänderung nicht genau ist, da die Konzentration von Makroradikalen und

Additiven nicht bekannt ist. Die Verwendung von 1,3,5,5-Tetraphenyl- Δ^3 -1,2,4-triazolin-2-yl als „Gegenradikal“ in der kontrollierten radikalischen Polymerisation ermöglicht die Kombination dieser beiden Lösungsansätze.

1.5 1,3,5,5-Tetraphenyl- Δ^3 -1,2,4-triazolin-2-yl in der kontrollierten radikalischen Polymerisation

Die Polymerisation unter Zusatz von 1,3,5,5-Tetraphenyl- Δ^3 -1,2,4-triazolin-2-yl (Triazolinyll 1) beruht auf dem gleichen Mechanismus wie die radikalische Polymerisation unter Verwendung von 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-N-oxyl (TEMPO). Der wesentliche Unterschied zwischen den beiden Additiven liegt in der Tatsache, dass das Triazolinyll 1 bei Raumtemperatur ein relativ stabiles Radikal darstellt, es jedoch bei höheren Temperaturen und mit der Zeit unter Abspaltung eines Phenyl-Radikals und Bildung eines stabilen Triazolderivats zerfällt (Abbildung I-8):

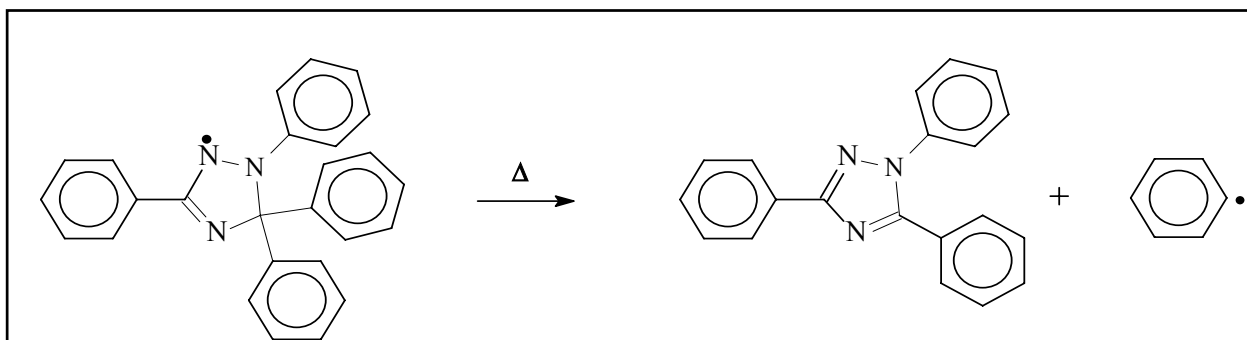


Abbildung I-8: Unimolekulare Zerfallsreaktion des Triazolinylls 1.

Aufgrund dieser Besonderheit ermöglicht die Verwendung von Triazolinyll-Radikalen nicht nur die Kontrolle über die Polymerisation von Styrol, sondern auch die von Methacrylaten. Es bildet sich ein „Regelkreis“ aus, der in Abbildung I-9 schematisch dargestellt ist. Dieser selbstregulierende Prozess vereint die beiden Lösungsansätze von Fukuda^[57,67] und Georges^[71] zur Durchführung einer kontrollierten radikalischen Polymerisation. Der Überschuss an freiem Triazolinyll, der durch die geringen Abbruchreaktionen der wachsenden Kettenenden entsteht, wird durch die unimolekulare Zerfallsreaktion unter gleichzeitiger Freisetzung von initiiierenden Phenylradikalen abgebaut. Damit findet ein ständiger Abgleich zwischen den Konzentrationen der Makroradikale und des stabilen Additivs statt, ohne dass

das Gegenradikal durch äußere Einflüsse vernichtet werden muss oder eine kontinuierliche Zugabe weiterer Initiator Mengen erforderlich ist.

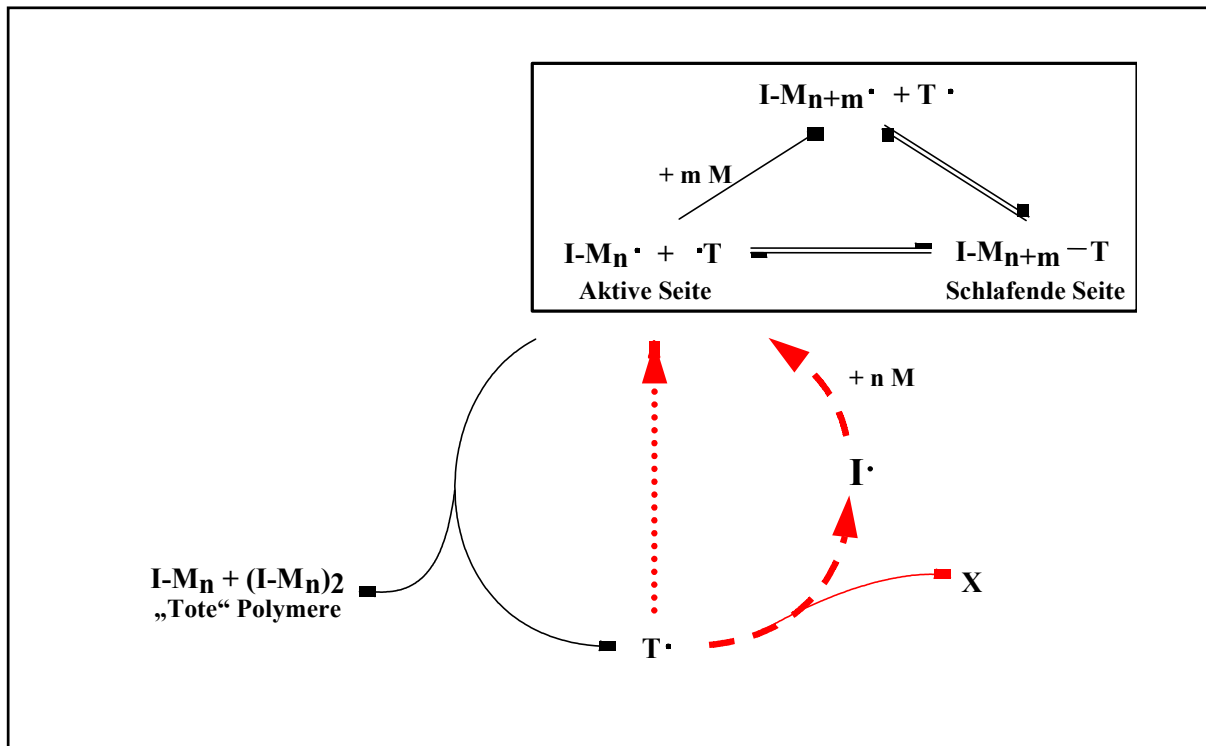


Abbildung I-9: „Selbstregulierungsmechanismus“ bei der Verwendung von Triazolinylen.

Somit ist die Möglichkeit zur kontrollierten radikalischen Polymerisation eines Monomers unabhängig von seiner Fähigkeit zur Autopolymerisation, wie es bei Verwendung von TEMPO als „Gegenradikal“ der Fall ist, gegeben.

Betrachtet man das Triazolinylen-System unter dem Aspekt der Copolymerisation, so bietet es die Möglichkeit zur Synthese von Blockcopolymeren mit definierten Blocklängen. Die reversible Bindung des Triazolinylen an ein Makromolekül kann in einer weiteren Polymerisation unter Verwendung einer anderen Monomerkomponente wieder aktiviert werden, und es erfolgt eine Anknüpfung des neuen Monomers an die vorhandene Polymerkette. Da mit Hilfe des Triazolinylen eine Vielzahl an vinylischen Verbindungen, wie z.B. Methylmethacrylat, Butylmethacrylat und Styrol, zur Polymerisation gebracht werden können^[24,25,80-82], ist so die Synthese von Blockcopolymeren aus Monomeren mit unterschiedlichen Eigenschaften durchführbar.

1.6 Kinetische Betrachtung der kontrollierten radikalischen Polymerisation

Die Beschreibung der Polymerisationskinetik erfordert die Definition aller Teilreaktionen, die an diesem Prozess beteiligt sind. Die wichtigsten sind die Initiierungs-, Wachstums-, Abbruch- und Austauschreaktionen. Findet keine Abbruchreaktion statt, so spricht man von einer lebenden Polymerisation. Zur Zeit ist es jedoch unmöglich, in einer homogenen radikalischen Polymerisation bimolekulare Reaktionen zwischen wachsenden Ketten völlig zu unterdrücken. Darum bezeichnet man die kontrollierte radikalische Polymerisation als scheinbar "lebend" (quasi-living).

Die Beschreibung der Kinetik einer kontrollierten radikalischen Polymerisation erfolgt unter der Annahme gleicher Reaktivität, gleicher Wachstums- (k_p) und Terminierungskonstanten (k_t) für das Polymerradikal wie in einem konventionellen System. Die lebende Kette erzielt innerhalb von einigen Stunden einen Polymerisationsgrad von 10^3 und befindet sich während der Polymerisationszeit meistens im „schlafenden“ Zustand. Daraus folgt, dass $[P\bullet]$ proportional zur Polymerisationsgeschwindigkeit V_p ist. Durch die experimentelle Bestimmung von V_p kann dann der Anteil an aktiven Ketten $[P\bullet]$ bzw. aller lebenden Ketten ($[P-T] + [P\bullet]$) abgeschätzt werden^[74,83]. In einer idealen kontrollierten radikalischen Polymerisation gibt es keine Reaktionen neben der Aktivierungs-, Deaktivierungs- und Wachstumsreaktion. Daraus folgt, dass die Polymerisationskinetik und das Molekulargewicht durch zwei Parameter k_{akt} / k_{deak} und V_p definiert werden können. Weichen die Kettenlänge und die Verteilung vom idealen Fall ab, so sind Nebenreaktionen wie die Terminierung, die langsame Initiierung, die Kettenübertragung und die Bildung von toten Ketten zu betrachten.

Die Ermittlung von V_p und der Gleichgewichtskonstanten K ist erforderlich, um eine kontrollierte radikalische Polymerisation zu bewerten. Eine ausführliche Untersuchung dieser Parameter erlaubt es, nicht nur den genauen Mechanismus des Aktivierungs-Deaktivierungsprozesses zu verstehen, sondern auch die Effekte der Nebenreaktionen auf V_p ^[84].

Die Polymerisationsgeschwindigkeit kann durch die Gleichung I-2 definiert werden.

Gleichung I-2:

$$V_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p [P\bullet] \times [M]$$

Die Konzentration der aktiven Polymerketten $[P^\bullet]$ und die des stabilen Radikales $[T^\bullet]$ wird wie folgt beschrieben.

Gleichung I-3
$$\frac{d[P^\bullet]}{dt} = k_{akt}[P-T] - k_{deakt}[P^\bullet] \times [T^\bullet] + V_i - k_t[P^\bullet]^2$$

Gleichung I-4
$$\frac{d[T^\bullet]}{dt} = k_{akt}[P-T] - k_{deakt}[P^\bullet] \times [T^\bullet]$$

wobei

Gleichung I-5
$$V_i = k_{i_{therm}}[M]^3 + k_i[I]$$

Der erste Term der Gleichung I-5 beruht auf der thermischen Initiierung autopolymerisierbarer Monomere.

In der Literatur werden zwei Modelle zur Bestimmung der Polymerisationsgeschwindigkeit vorgeschlagen. Die erste ist die sogenannte „Theorie des stationären Zustands“ und die zweite die „persistent radical effect“-Theorie. Beide werden in den nächsten Abschnitten ausführlich diskutiert.

1.6.1 Theorie des stationären Zustands

Im Falle des stationären Zustands wird bei der konventionellen Initiierung der Radikalverlust mittels der Terminierungsreaktionen im Polymerisationssystem kompensiert. Ein Primärradikal, das durch konventionelle Initiierung erzeugt wird, wird entweder direkt oder als wachsende Kette mit einem „Gegenradikal“ kombiniert.

Unter Annahme des stationären Zustands ist:

$$\frac{d[P^\bullet]}{dt} = \frac{d[T^\bullet]}{dt} = 0$$

Der Reaktionsverlauf der stabilen freien radikalischen Polymerisation (SFRP) kann unter Annahme des stationären Zustands mit zwei verschiedenen Modellen, die sich vor allem in der Berücksichtigung der thermischen Selbstinitiierung unterscheiden, beschrieben werden.

1. Modell von Georges

Georges et al. [49,85-87] haben kinetische Untersuchungen mit TEMPO/BPO-Systemen durchgeführt. Nach ihren Ergebnissen findet der Initiatorzerfall fast vollständig in der Vorreaktionsphase statt, so dass er im weiteren Reaktionsverlauf vernachlässigt werden kann^[49]. Daraus folgt:

Gleichung I-6:
$$K \times [P - T] = [P^\bullet] \times [T^\bullet]$$

wobei K die Gleichgewichtskonstant der Polymerisation ist:

Gleichung I-7:
$$K = \frac{k_{akt}}{k_{deakt}}$$

mit $K < [I]_0 \times k_{deakt} / 4k_t$

Abbruchreaktionen können bei einer kinetischen Betrachtung dieses Systems vernachlässigt werden. Nach Georges et al.^[49] ist das Verhältnis von Wachstums- zu Terminierungskonstante in der Anfangsphase der Polymerisation bei hohen Umsätzen geringer als bei niedrigen Umsätzen.

Ist der Anteil der thermischen Autopolymerisation im N-Oxyl/BPO-Styrol-System gering, wie Georges et al. angeben, wird die Reaktionsgeschwindigkeit durch Gleichung I-8 beschrieben.

Gleichung I-8:
$$V_p = -\frac{d[M]}{dt} = -k_p \left(\frac{[P - T]}{[T^\bullet]} \right) \times [M]$$

2. Modell von Fukuda

Fukuda et al.^[6,39,67,74,75,88-90] haben bei einer kinetischen Betrachtung der N-Oxyl-kontrollierten radikalischen Polymerisation von Styrol mit [PS-Oxyl]-Addukten die thermische Selbstinitiierung von Styrol und die Abbruchreaktionen berücksichtigt. In ihrem Modell soll bei einer kontrollierten radikalischen Polymerisation keine Abbruchreaktionen und keine irreversiblen Reaktionen zwischen [P•] und [T•] stattfinden.

Unter diesen Bedingungen wird die Polymerisationsgeschwindigkeit durch die folgende Gleichung beschrieben:

Gleichung I-9:
$$V_p = k_p [P^\bullet] \times [M] = (k_p / k_t^{1/2}) \times V_i^{1/2} \times [M]$$

Dies bedeutet, dass $[P\bullet]$ ähnlich wie bei der konventionellen radikalischen Polymerisation durch das Gleichgewicht zwischen Initiierung und Terminierungsgeschwindigkeit bestimmt wird. Dagegen ist $[T\bullet]$ von dem Gleichgewicht der Polymerisation bzw. von K abhängig.

Die Gleichung I-9 zeigt, dass die Polymerisationsgeschwindigkeit unabhängig von $[P - T]$ ist, was bereits experimentell von Catala^[31,32] nachgewiesen wurde. Fukuda^[67] untermauert Gleichung I-9 durch den Vergleich der Auftragung von $\ln([M]_0/[M])$ gegen die Zeit im Falle der Polymerisation von Styrol unter Zusatz von TEMPO. In beiden Fällen ist die Polymerisationsgeschwindigkeit für Umsätze $< 30\%$ gleich. Die Abweichung bei höheren Umsätzen könnte auf die Änderung der Terminierungskonstanten k_t , die sich aus den unterschiedlichen mittleren Kettenlängen und damit der Viskosität des Mediums ergibt, zurückzuführen sein.

Mittels ESR-Untersuchungen im Falle der Polymerisation von Styrol in Gegenwart von Nitroxiden wird festgestellt, dass die Konzentration der aktiven Ketten $[P\bullet]$ dabei ca. 10^{-7} M gegenüber einer Konzentration des Radikals $[T\bullet]$ von 10^{-3} M beträgt^[67,91]. Treten keine Terminierungsreaktionen auf, dann muß die Konzentrationen der Radikale $[T\bullet]$ und $[P\bullet]$ gleich sein. Fischer^[92] folgt daraus, dass die Abbruchreaktionen eine entscheidende Rolle für die Kontrolle des Überschusses von „Persistent Radikal“ während der Polymerisation spielen können und infolgedessen nicht vernachlässigt werden dürfen. Diese Erklärung wird als „*persistent radical effect*“ bezeichnet.

I.6.2 Persistent radical effect (PRE)

Der „*persistent radical effect*“ (PRE) ist ein Modell in der organischen Chemie, an Hand dessen die Bildung des Kopplungsproduktes (R_1-R_2) zweier Radikalen R_1 und R_2 erklärt wird, wobei R_1 ein persistentes (langlebendes) und R_2 ein transientes (kurzlebendes) Radikal ist. Dieses Modell wird zur Beschreibung der kontrollierten radikalischen Polymerisation verwendet, um die ungewöhnlichen Abweichungen der experimentellen Ergebnisse gegenüber der theoretischen Beschreibung durch das Prinzip des stationären Zustands zu erklären. Die grundlegenden Aspekte des „*persistent radical effect*“ (PRE)-Modells wurden gemeinsam von Fischer et al.^[28,92-97] und Fukuda^[66,74,98] entwickelt.

Die meisten Kinetiken der kontrollierten radikalischen Polymerisation entsprechen nicht der Beschreibung einer lebenden Polymerisation aufgrund der auftretenden Nebenreaktionen, wie zum Beispiel die thermische Autoinitiierung von Styrol. Fukuda konnte zeigen^[66,74], dass die

Polymerisation von Styrol, das mit Zuckereinheiten modifiziert ist, in Gegenwart von di-tert-Butylnitroxid (DBN) den Gesetzen einer PRE-Kinetik folgte. Dies kann wie folgt erklärt werden: Ein Alkoxyamin I-M-T kann in ein Nitroxid Radikal T• (persistentes Radikal) und eine wachsende Kette P• (transiente Radikal) thermisch zerfallen. Gemäß Fukuda ^[66,74] und Fischer ^[28,92-97] kann das persistente Radikal nur mit dem transienten Radikal reagieren, während das transiente Radikal auch durch Selbst-Kombination verbraucht wird. Am Anfang der Polymerisation sind die Konzentrationen von T• und von P• so niedrig, dass die bimolekularen Abbruchreaktionen unbedeutend sind. Beide [T•] und [P•] nehmen eine Zeitlang linear zu. Nach dieser kurzen Periode treten irreversible und reversible Kombinationen auf, wodurch eine Verringerung von [P•] und eine Zunahme von [T•] erfolgt. Dadurch werden die Konzentrationen der transienten und persistenten Radikale von der Zeit abhängig. Das hat zur Folge, dass die Theorie des stationären Zustands nicht mehr gilt. Unter diesen Bedingungen sollen die Auftragungen von $\ln([M]_0/[M])$ gegen die der Zeit nicht mehr linear ansteigen, sondern eine Abweichung von der Linearität zeigen. Die Kinetik der Polymerisation wird dann wie folgt beschrieben:

Wenn die Initiierungsphase durch eine I-T Verbindung, z.B. von Alkoxyaminen, erfolgt, wird die folgende Approximation angenommen $[P-T] \cong [P-T]_0$. Es wird davon ausgegangen, dass die Anzahl der „toten Ketten“ niedriger bleibt als die der „aktiven Ketten“.

Berücksichtigt man, dass die Initiierungsgeschwindigkeit unerheblich ist, kann Gleichung I-3 wie folgt geschrieben werden:

Gleichung I-10:
$$\frac{d[P\bullet]}{dt} = k_{akt}[P-T] - k_{deakt}[P\bullet] \times [T\bullet] - k_t[P\bullet]^2 = \frac{d[T\bullet]}{dt} - k_t[P\bullet]^2$$

Aus der Integration der Gleichung I-10 resultiert:

Gleichung I-11:
$$[P\bullet] = [T\bullet] - k_t \int [P\bullet]^2 dt \quad \Rightarrow \quad [T\bullet] = [P\bullet] + k_t \int [P\bullet]^2 dt$$

Experimentell wird herausgefunden, dass $[P\bullet] \times [T\bullet] = 10^{-11} \text{ M}^2$ und $[P\bullet]$ im Bereich von 10^{-8} bis 10^{-7} M liegt. Daraus erfolgt, dass $[P\bullet]$ gegenüber $[T\bullet]$ vernachlässigt werden kann. Daraus folgt die Gleichung I-12 mit:

Gleichung I-12:
$$[T\bullet] = k_t \int [P\bullet]^2 dt$$

Der Einsatz dieser Größe in die Gleichung I-6 ergibt:

Gleichung I-13:
$$K[P-T]_0 = k_t [P^\bullet] \int [P^\bullet]^2 dt \quad \Rightarrow \quad \frac{K[P-T]_0}{k_t} = 3 \times [P^\bullet]^3 \times t$$

was zur Gleichung I-14 und Gleichung I-15 führt.

Gleichung I-14:
$$[P^\bullet] = \left(\frac{K[P-T]_0}{3k_t} \right)^{1/3} \times t^{-1/3}$$

Gleichung I-15:
$$[T^\bullet] = (3k_t K^2 \times [P-T]_0)^{1/3} \times t^{1/3}$$

Die Integration der Beziehung $V_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p [P^\bullet] \times [M]$ in Zusammenhang mit der Gleichung I-16 ergibt die von Fischer entwickelte Gleichung, die den „persistent radical effect“ beschreibt.

Gleichung I-16:
$$\ln([M]_0/[M]) = \frac{3}{2} \times k_p \times \left(\frac{K \times [I]_0}{3 \times k_t} \right)^{1/3} \times t^{2/3}$$

Die Gültigkeit dieser Gleichung wurde experimentell für zwei Fälle bestätigt.

- Am Anfang einer mit klassischen Initiatoren gestarteten Polymerisation, die niedrige Umsätze aufweisen. Hier wird durch Rekombination die Konzentration der initiierenden Spezies T^\bullet herabgesetzt, wodurch der Verlauf der Polymerisation einen „persistent radical effect“ zeigt^[74,83,96].
- Bei hohen Umsätzen, wenn die Alkoxyamine als Starter der Polymerisation verwendet werden, wie im oben genannten Beispiel von Fukuda^[66,74].

Die meisten Systeme, die in der kontrollierten radikalischen Polymerisation angewendet werden, ausgenommen der degenerative Transfer bzw. RAFT-Prozess^[74,75], können mit dem PRE-Modell^[99] beschrieben werden. Die bestimmenden Faktoren im PRE-Modell sind die Gleichgewichtskonstante K und die Deaktivierungskonstante k_{deakt} . Aus diesem Grund wird bei der stabilen freien radikalischen Polymerisation (SFRP) die Stabilität der labilen NO-C- oder N-C-Verbindung im Falle von Triazolinylnyl als der geschwindigkeitsbestimmende Schritt betrachtet.

II Zielsetzung und Motivation

Im Rahmen dieser Arbeit sollen neue Triazolinylderivate synthetisiert und charakterisiert werden. Deren thermische Stabilität ist entscheidend für den Selbstregulierungsmechanismus und soll mittels temperaturabhängiger Elektronenspinresonanzspektroskopie untersucht werden.

Diese Radikale sollen in der radikalischen Polymerisation von polaren und unpolaren Monomeren verwendet werden, um definierte Homo- und Blockcopolymeren zu erhalten.

Folgende Monomere sollen untersucht werden:

- Styrol, das als Modell für alle autopolymerisierbaren Monomeren gilt.
- 2-Vinylpyridin, das als Polymer für die kationischen Polyelektrolyte von großem Interesse ist.
- Methacrylat, das als Modell für die Methacrylate gilt.
- Ethylmethacrylat, das als Polymer ganz besondere Eigenschaften wie hohe Transparenz und ausgezeichnete akustische Resonanz besitzt.
- N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat, das von großer Wichtigkeit als kationische Polyelektrolyte ist.
- Vinylacetat, das nur radikalisch polymerisiert werden kann.
- Acrylnitril, das hauptsächlich durch das radikalische Verfahren polymerisiert wird.
- Styrol-Natriumsulfonat, das nur im wässrigen Medium polymerisierbar ist.

Dabei sollen drei Aspekte untersucht werden:

- Die Kinetik der Polymerisation und die Prüfung der Kriterien der kontrollierten radikalischen Polymerisation,
- Die Endfunktionalisierung der hergestellten Polymere mittels $^1\text{H-NMR}$ -, und UV-VIS-Spektroskopie sowie MALDI-TOF-Massenspektrometrie,
- Der Einsatz dieses Polymers als Makroinitiator für die Bildung amphiphiler Blockcopolymeren, durch die Kombination der bereits genannten Monomere.

Ein weiterer Aspekt soll die detaillierte kinetische Beschreibung der kontrollierten radikalischen Polymerisation mit Triazolinylderivaten beinhalten.

III Die Triazolinylyl Radikale

Wie in der Einleitung beschrieben wurde (vgl. Kapitel I), eignet sich 1,3,5,5-Tetraphenyl- Δ^3 -1,2,4-triazolin-2-yl **1** als „Gegenradikal“ zur Durchführung der kontrollierten radikalischen Polymerisation. Interessante Aspekte dieser Verbindung sind zum einen das reversible Gleichgewicht, in dem **1** mit den aktiven Zentren steht, um damit die Abbruchreaktionen zu minimieren, zum anderen der „Selbstregulierungsmechanismus“, der dafür sorgt, dass überschüssiges freies **1** unter Bildung eines initiiierenden Phenylradikals und eines stabilen Triazolins zerfällt (Abbildung III-1). So wird der Verlust an aktiven Zentren, insbesondere bei nicht selbstinitiiierenden Monomeren kompensiert.

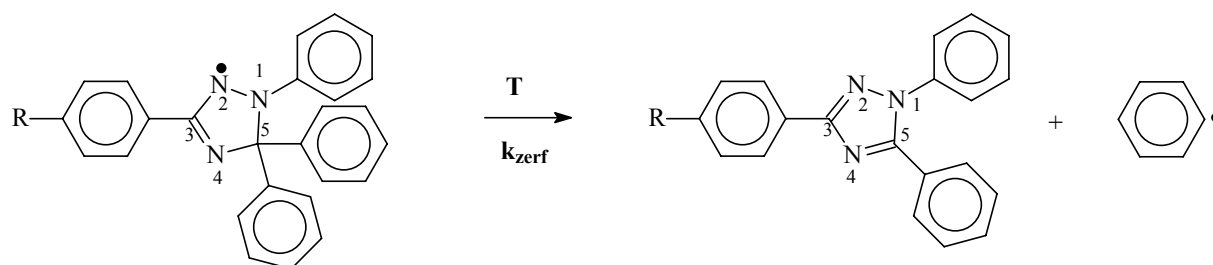


Abbildung III-1: Unimolekulare Zerfallsreaktion des Triazolinylyls.

Die Arbeit von Steenbock^[25] deutet darauf hin, dass das Substitutionsmuster am Triazolinylylring erheblichen Einfluss auf den unimolekularen Zerfall des Radikals hat.

Es ist zu erwarten, dass die Geschwindigkeitskonstante des Zerfalls (k_{zerf})

- von den sterischen und elektronischen Eigenschaften der Substituenten und
- von der Position der Substituenten am Triazolinylylring abhängt.

Der Effekt des Substitutionsmusters soll groß sein, da Substituenten in Position 1 und 3, im Gegensatz zu Position 5, in Konjugation zum Grundkörper stehen und so die elektronische Struktur und damit das chemische Verhalten beeinflussen.

Von Interesse für die kontrollierte radikalische Polymerisation ist jedoch nicht nur die Stabilität des freien Triazolinylylradikals bezüglich seines unimolekularen Zerfalls, sondern auch die Frage, welche Auswirkung die Substituenten auf die Stabilität der reversiblen C-N-Bindung haben, die ein solches Gegenradikal mit den aktiven Zentren in der Polymerisation bildet.

Aus diesen Gründen werden in diesem Kapitel neben der Synthese und Untersuchung der Eigenschaften von 1,3,5,5-Tetraphenyl- Δ^3 -1,2,4-triazolin-2-yl (**1**) die beiden Derivate

3-(4-Biphenyl)-1,5,5-triphenyl- Δ^3 -1,2,4-triazolin-2-yl (**2**) und 3-(4-Cyanophenyl)-1,5,5-triphenyl- Δ^3 -1,2,4-triazolin-2-yl (**3**) eingeführt.

Migita *et al.* ^[100] konnten zeigen, dass die Stabilität eines Phenylradikals bei Einführung para-ständiger Substituenten durch die Variation der Elektronendichte des aromatischen Ringsystems des Radikals eine deutliche Veränderung erfährt. Daher liegt die Vermutung nahe, dass eine Derivatisierung des Phenylsubstituenten am Triazolinylyl eine Veränderung der Geschwindigkeitskonstante des Zerfallsprozesses und der Gleichgewichtskonstante der kontrollierten radikalischen Polymerisation bewirkt.

Die angestrebten Derivate sollen einen elektronenliefernden Substituenten wie z. B. eine Phenyl-Gruppe sowie einen elektronenziehenden Substituenten wie z.B. eine Cyano-Gruppe tragen. Eine entsprechende Derivatisierung der Verbindung **1** sollte somit im Regelkreis zu einer Veränderung der Geschwindigkeit des Abbaus freier Gegenradikale einerseits und zu einer Variation der Reinitiiierungsrate seitens des Additivs andererseits führen. Gegenüber Nitroxiden, bei denen die Spindichte auf der N-O-Verbindung lokalisiert ist, ist die Spindichte bei Triazolinylyl-Radikalen über das ganze π -System verteilt. ESR-, ENDOR-, and NMR-Untersuchungen zur Bestimmung der exakten Verteilung der Spindichte wurden von Neugebauer durchgeführt^[101]. Er konnte zeigen, dass die Spindichte im Triazolinylyl zu 60% auf die drei Stickstoffatome des Rings und die restliche auf die Phenylsubstituenten verteilt ist. In diesem Zusammenhang berichtete Neugebauer^[101], dass die Substitution der 1- und 3-Position des Triazolinylyls mit Alkylgruppen zu instabilen Radikalen führt.

Inwieweit sich die dargestellten Triazolinylyl-Derivate für die radikalische Polymerisation eignen, soll durch spektroskopische Untersuchungen, insbesondere durch ESR-Messungen und den direkten Vergleich zu den Ergebnissen des unsubstituierten Triazolinylyls bestimmt werden. Mit dieser Technik werden die Halbwertszeit $t_{1/2}$ bei verschiedenen Temperaturen sowie die Aktivierungsenergie der Radikale ermittelt. Besondere Aufmerksamkeit liegt dabei auf der thermischen Stabilität der neuen Verbindungen, die einen wesentlichen Faktor für den Einsatz in der kontrollierten radikalischen Polymerisation darstellt.

Für die radikalische Polymerisation müssen die Radikale folgende Kriterien erfüllen. Sie sollen:

- Keine Nebenreaktionen mit dem Ende der wachsenden Ketten hervorrufen.
- Keine Addition an die Doppelbindung des Monomers eingehen.

- Genug Stabilität bei Raumtemperatur aufweisen, sich aber bei erhöhter Temperatur zur Erfüllung des „Selbstregulierungsmechanismus“ zersetzen.

III.1 Allgemeine Synthese

Die Synthese der hier besprochenen Radikale **2** und **3** wird analog zu der in der Literatur bekannten Syntheseroute durchgeführt^[25] und wird im Experimentellen Teil detailliert beschrieben. Abbildung III-2 zeigt den Syntheseweg für diese Triazolinylyl-Derivate ausgehend von p-substituiertem Benzoylchlorid und Phenylhydrazin. Die Zwischenstufe **b** wird durch Chlorierung des entsprechenden β -Benzoylphenylhydrazins **a** dargestellt. Die anschließende Kondensation und Cyclisierung mit α -Aminodiphenylmethan ergeben Triazolin **c**. In Gegenwart von Kaliumhexacyanoferrat(III) lässt sich die Triazolinverbindung **c** zu dem entsprechenden Radikal oxidieren.

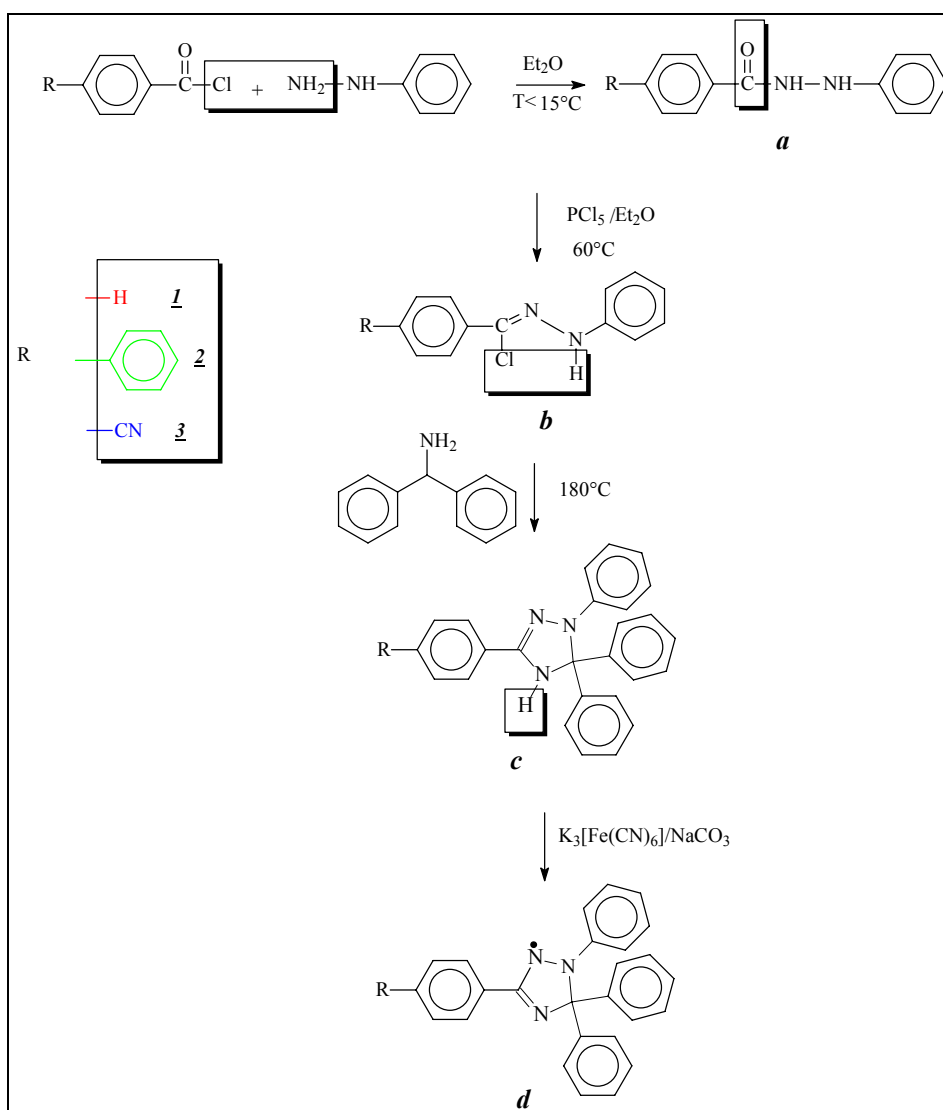


Abbildung III-2: Syntheseroute der beide Triazolinylyl Derivate **2** und **3**.

Die Struktur und Reinheit der Verbindungen **a-c** werden mit Hilfe der FD-Massenspektrometrie, der NMR-Spektroskopie und mittels Elementaranalyse verifiziert (vgl. Experimentellen Teil). Zusätzlich zu diesen Charakterisierungsmethoden werden die UV-VIS-Spektren der Triazoline und der entsprechenden Radikale gemessen. Die ESR-Spektroskopische Untersuchung gibt Aufschluss über Strukturen, Konzentrationen und Dynamik der paramagnetischen Spezies.

III.2 UV-VIS-Spektroskopie

UV-VIS-Spektren der Triazoline (**1c**, **2c** und **3c**) und der entsprechenden Radikale (**1**, **2** und **3**) werden in Dioxan gemessen. Daraus werden die Extinktionskoeffizienten ϵ von Triazolinen bei $\lambda = 305$ nm ermittelt (Tabelle III-1). Diese dienen an späteren Stelle für die Bestimmung der Endfunktionalisierungsgrad der mit Triazolinylyl **1-3** hergestellten Polymere.

Tabelle III-1: Ermittelte Extinktionskoeffizienten ϵ der Triazoline (**1c**, **2c**, **3c**) bei $\lambda = 305$ nm.

Substanz	Triazolin 1c	Triazolin 2c	Triazolin 3c
$\log(\epsilon)$ ($\text{l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	3,9	4,04	4,55

Der Unterschied in den UV-Absorptionen zwischen den Triazolinen und den entsprechenden Radikalen wurde bereits erwähnt^[25, 102]. Hier wird auch beobachtet, dass die Triazolinylyle **1-3** eine Absorption bei 557 nm zeigen, während bei den Triazolinen **1c-3c** das Absorptionsmaximum bei 430 nm liegt. Aufgrund des ungepaarten Spins verschiebt sich die UV-Absorption um 127 nm von 550 nm auf 430 nm hypsochrom gegenüber den entsprechenden Triazolin-Derivaten. Dieser Unterschied in der Absorption wird in der Analyse der Endgruppe nach der Polymerisation genutzt, um die mit Triazolinylyl-terminierten Polymere zu charakterisieren.

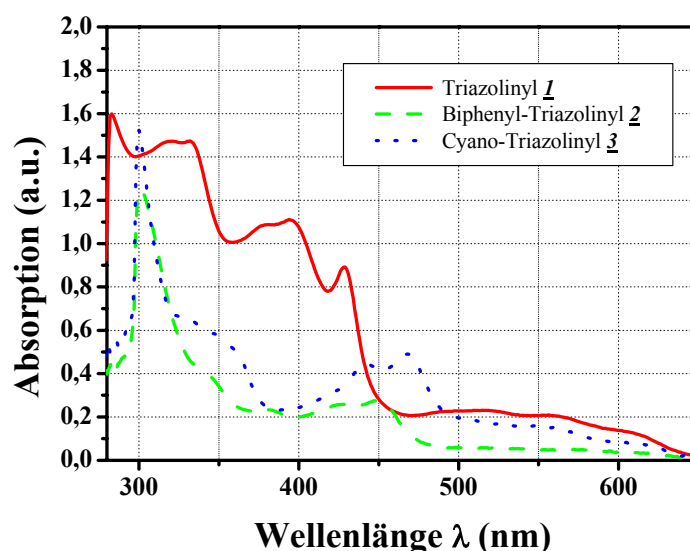


Abbildung III-3: UV-VIS Spektren von Triazolinylen 1-3 gemessen in Dioxan.

In Abbildung III-3 sind die π - π^* - und die n - π^* -Übergänge zu erkennen. Der π - π^* -Übergang liegt im Bereich 280-400 nm. Die Absorption in dem Wellenlängenbereich von 400 bis 600 nm entspricht der Anregung der Heteroatomeelektronen (n - π^*). Triazolinylyl 1 zeigt die höchste Absorption bei $\lambda=285$ nm, während bei Biphenyl-Triazolinylyl 2 und Cyano-Triazolinylyl 3 diese um etwa 15 nm bathochrom verschoben ist. Die beobachtete Verschiebung zu höheren Wellenlängen ist auf die Substitution des Phenylrings zurückzuführen^[103].

III.3 ESR Spektroskopie

Triazolinylyl-Radikale sind bei Raumtemperatur stabil und neigen erst bei erhöhter Temperatur zur langsamen Zersetzung und Freisetzung eines Phenylradikals gemäß Abbildung III-1. Die thermische Stabilität der Triazolinylyle 1, 2 und 3 wird durch die Intensitätsabnahme der ESR-Signale in Abhängigkeit von der Zeit verfolgt. Die Proben werden in Toluol gemessen^[104].

Abbildung III-4 zeigt die Auftragung der ESR-Intensitäten der eingesetzten Triazolinylyle in Toluol bei 95 °C gegen die Zeit. Für die untersuchten Radikale weist die halblogarithmische Auftragung (Abbildung III-4) einen linearen Verlauf auf, so dass k_{zerf} aus der jeweiligen Geradensteigung zugänglich ist. Durch die ermittelten Konstanten lassen sich nach Gleichung III-1 die Halbwertszeiten für die jeweiligen Triazolinylylzerfälle berechnen.

Gleichung III-1:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{\text{zerf}}}$$

Es ist zu erkennen, dass der thermische Zerfall des Cyano-Triazolinylyls **3** deutlich schneller verläuft als der der unsubstituierten Verbindung **1** und des Biphenyl-Triazolinylyls **2**. Dies wird an späterer Stelle diskutiert.

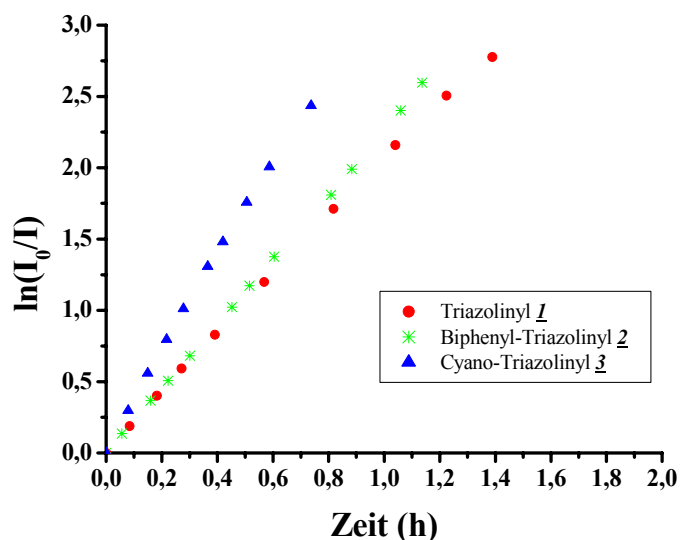


Abbildung III-4: Zeitabhängigkeit der Intensitäten der ESR-Signale der Zerfallsreaktionen von Triazolinylyl-Radikalen bei 95 °C.

Aus der zeitlichen Abnahme der ESR-Intensität kann auch die Aktivierungsenergie des Zerfalls bestimmt werden. Die Auftragung der ermittelten k_{zerf} gegen der Temperatur zeigt Abbildung III-5.

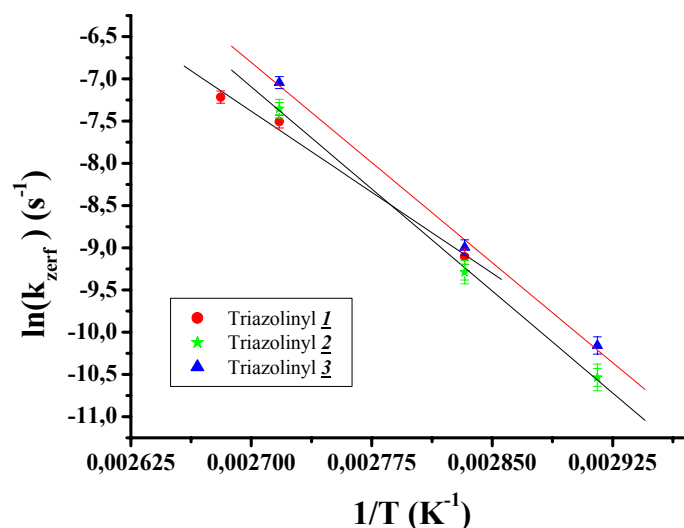
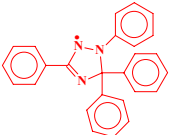
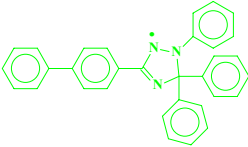
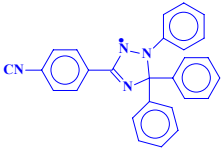


Abbildung III-5: Temperaturabhängigkeit der thermischen Zersetzungskonstanten von Triazolinylyle 1-3.

Obwohl die ESR-Signale wegen der langen Messzeiten nur bei drei Temperaturen gemessen werden, ergibt sich eine äußerst gering Standardabweichung. Die aus den ESR-Messungen resultierenden kinetischen Daten für die Radikale 1, 2 und 3 sind in Tabelle III-2 zusammengefasst.

Tabelle III-2: Halbwertszeiten, Zerfallskonstante und Aktivierungsenergie der Triazolinylyl-Derivate 1, 2 und 3.

Radikal	T (°C)	t _{1/2} (min)	k _{zerf} (s ⁻¹)	E _a (kJ/mol)
 <u>1</u>	80	104	1,11 x 10 ⁻⁴	106,9 ± 10
	95	21	5,5 x 10 ⁻⁴	
	100	16	7,35 x 10 ⁻⁴	
 <u>2</u>	70	433	2,66 x 10 ⁻⁵	133,1 ± 9
	80	125	9,25 x 10 ⁻⁵	
	95	18	6,41 x 10 ⁻⁴	
 <u>3</u>	70	297	3,88 x 10 ⁻⁵	130,1 ± 11
	80	93	1,24 x 10 ⁻⁴	
	95	13	8,73 x 10 ⁻⁴	

Aus der van't Hoff Plot (Abbildung III-5) ergeben sich die nachfolgenden Gleichungen:

Gleichung III-2: Triazolinylyl 1 $k_{zerf1} = 7,25 \times 10^{11} \exp\left(-\frac{106,9 \times 10^3}{RT}\right)$

Gleichung III-3: Biphenyl-Triazolinylyl 2 $k_{zerf2} = 3,25 \times 10^{15} \exp\left(-\frac{133,1 \times 10^3}{RT}\right)$

Gleichung III-4: Cyano-Triazolinylyl 3 $k_{zerf3} = 2,46 \times 10^{15} \exp\left(-\frac{130,1 \times 10^3}{RT}\right)$

Diese Gleichungen werden in Kapitel IV auch für die Bestimmung der Zerfallskonstante der Triazolinylyle 1-3 bei 120 °C genutzt, wenn die Simulation der Polymerisation von Styrol und 2-Vinylpyridin erfolgt.

Die Untersuchung der thermischen Stabilität der synthetisierten Triazolinylyl-Derivate 2 and 3 hat gezeigt, dass die Triazolinylyle-Radikale sich langsam bei 70 °C zersetzen. Dieser Befund ist offensichtlich von großer Bedeutung für den Selbstregulierungsprozess, wie es bereits in der Anfang dieser Kapitel erwähnt wurde.

Die Einführung der Cyanogruppe in den Phenylring bewirkt eine Erhöhung der Geschwindigkeitskonstanten der Zerfallsreaktion: die Halbwertszeit des Cyano-Triazolinylyls 3 bei 95 °C ist mit $t_{1/2} = 13$ Minuten gegenüber der Halbwertszeit für die Zersetzung des Biphenyl-Triazolinylyls 2 mit $t_{1/2} = 18$ Minuten oder von Triazolinylyl 1 ($t_{1/2} = 20$ Minuten) niedriger. Dieser Befund ist auf der starken -I- und -M-Effekt der Cyanogruppe, der die Elektronendichteverteilung im Ringsystem erniedrigt, zurückzuführen. Die Betrachtung der Hammett-Substituentenkonstanten σ , die die gemeinsame Wirkung des induktiven und mesomeren Effekts eines Substituenten wiedergeben, stimmt damit überein (Tabelle III-3). Biphenyl-Triazolinylyl 2 zeigt hingegen kaum einen Unterschied gegenüber dem Triazolinylyl 1.

Tabelle III-3: Hammett-Konstante und Dipole-Moment der Triazolinylyl-Radikale 1, 2 und 3

Radikal	Hammett-Konstante	Dipolmoment	$t_{1/2}$ 95 °C
<u>1</u>	0	2,1 D	21
<u>2</u>	-0,01	2,1 D	18
<u>3</u>	0,66	5,7 D	13

III.4 Zusammenfassung

Die Synthese und die spektroskopischen Eigenschaften von 1,3,5,5-Tetraphenyl- Δ^3 -1,2,4-triazolin-2-yl **1** und der zwei Derivate: 3-(4-Biphenylyl)-1,5,5-triphenyl- Δ^3 -1,2,4-triazolin-2-yl **2** und 3-(4-Cyanophenyl)-1,5,5-triphenyl- Δ^3 -1,2,4-triazolin-2-yl **3** wurden vorgestellt.

Die Untersuchung der Derivate zeigte, dass die Substitution des Triazolinylyls **1** die UV-Absorption und die thermische Stabilität des Radikals beeinflusste. Es konnte durch ESR-Messungen bei verschiedenen Temperaturen gezeigt werden, dass der starke -I- und -M-Effekt der Cyano-Verbindung **3** die Elektronendichte des Ringsystems erniedrigte, was zum Anstieg der Geschwindigkeitskonstante des Zerfalls führte. Im Gegensatz dazu bewirkte das Biphenyl-Triazolinylyl **2** kaum einen Unterschied in der Reaktivität gegenüber dem unsubstituierten Triazolinylyl **1**.

Inwieweit sich die Additive auf das kontrollierte Gleichgewicht zwischen aktiver und schlafender Spezies in der kontrollierten radikalischen Polymerisation von Styrol, 2-Vinylpyridin und Methacrylaten auswirken, wird im folgenden Kapitel diskutiert.

IV Kontrollierte radikalische Polymerisation von Styrol und 2-Vinylpyridin

In diesem Kapitel soll die radikalische Polymerisation der beiden Monomere Styrol und 2-Vinylpyridin, die zur Autopolymerisation fähig sind, in Gegenwart des bereits besprochenen Triazolinyll **1** und dessen Derivaten **2** und **3** unter identischen Reaktionsbedingungen untersucht werden. Es sollen Erkenntnisse über den Einfluss der Strukturvariation des Gegenradikals auf die zeitliche Entwicklung des Umsatzes, auf das Molekulargewicht und die Polydispersität des Polymers gewonnen werden. Zuerst werden die Polymerisationen des hydrophoben Monomers Styrol diskutiert, und anschließend werden die Experimente mit dem polaren Monomer 2-Vinylpyridin durchgeführt.

IV.1 Polymerisation von Styrol

IV.1.1 Triazolinyll-kontrollierte radikalische Polymerisation

1,2,4-Triazolinyll-Radikale wurden als neue Additive in der radikalischen Polymerisation von Styrol bei 140 °C verwendet^[24,25,80-82,105]. Der Zusatz von Spiro-Triazolinyll (1,3-Diphenylspiro[9'H-fluoren-9',5- Δ^3 -1,2,4-triazolin]-2-yl) und Triazolinyll **1** (1,3,5,5-Tetraphenyl- Δ^3 -1,2,4-triazolin-2-yl) zur Substanz-Polymerisation von Styrol bewirkt einen kontrollierten Reaktionsverlauf. Während jedoch die Polymerisation in Gegenwart von Spiro-Triazolinyll die gleichen Ergebnisse wie die in der Literatur beschriebene Nitroxyl-kontrollierte radikalische Polymerisation zeigt, verläuft die Polymerisation hingegen in Anwesenheit von **1** schneller, und es werden breitere Molekulargewichtsverteilungen erhalten. Dieser Unterschied in der Kinetik der Polymerisation kann auf die thermische Stabilität beider Radikale und den „Selbstregulierungsmechanismus“ zurückgeführt werden (vgl. Abbildung I-9). Im Gegensatz zu Spiro-Triazolinyll, welches eine gute Stabilität bei hohen Temperaturen aufweist, zeigt Triazolinyll **1** eine unimolekulare thermische Zersetzungsreaktion. Es wurde jedoch in dieser Arbeit^[25] kein Vergleich mit der Autopolymerisation und der konventionellen Polymerisation angestellt. Daher soll in den vorliegenden Arbeit eine vollständige kinetische Untersuchung durchgeführt werden, unter Betrachtung der neu entwickelten Theorie zur kinetischen Beschreibung der kontrollierten radikalischen Polymerisation.

IV.1.2 Kinetische Untersuchung

In diesem Abschnitt sollen die Autopolymerisation, die konventionelle radikalische Polymerisation sowie die Polymerisation von Styrol in Gegenwart von Triazolinyll 1 und dessen Derivaten Biphenyl-Triazolinyll 2 und Cyano-Triazolinyll 3, die bereits in Kapitel II näher vorgestellt wurden, verglichen werden. Untersucht werden dabei insbesondere die folgenden Punkte:

- Die zeitliche Entwicklung von $\ln([M]_0/[M])$ und die Entwicklung der Molekulargewichte sowie deren Verteilungen mit zunehmendem Umsatz.
- Der Einfluss des Substitutionsmusters am Triazolinyll-Radikal auf die Polymerisationsgeschwindigkeit
- Die Zuordnung der Polymerisationen unter Zusatz der Triazolinyll 1-3 zu einem der in Kapitel I beschriebenen kinetischen Modelle.

IV.1.2.a Polymerisation unter Zusatz von Triazolinyll 1

Die Polymerisation von Styrol mit Triazolinyll als Additiv wird, um eine effektive reversible Terminierung zu erzielen, bei 120 °C durchgeführt. Styrol initiiert sich bei dieser Temperatur selbst. Aus diesem Grund wird die Autopolymerisation bei 120 °C untersucht und anschließend mit der Substanz-Polymerisation von Styrol in Gegenwart von AIBN mit den verschiedenen Additiven verglichen. Diese Polymerisationen dienen als Referenzversuche für nachfolgende Experimente unter Zusatz der Triazolinyll-Derivate 2 und 3 unter sonst gleichen Bedingungen. AIBN wird als Initiator verwendet, da es bei 120 °C eine schnellere Initiierung gewährleistet ($t_{1/2(120\text{ °C})} = 53\text{ s}$, $k_d = 1,328 \times 10^{-2}\text{ s}^{-1}$)^[105]. Es wird bei einem molaren Verhältnis „Gegenradikal“ zu Initiator von 1,3 gearbeitet, da dies nach bisherigen Erkenntnissen im optimalen Bereich (1,3 - 1,5) liegt^[25]. Die experimentellen Werte der Substanz-Polymerisation von Styrol unter Zusatz des Triazolinyll 1 sind in Tabelle IV-1 zusammengefasst. Die Umsätze werden nach der Gefriertrocknung aus Benzol gravimetrisch bestimmt. Die Molekulargewichtsdaten werden mittels Gelpermeationschromatographie (Eluent THF, Polystyrol Standards) ermittelt.

Tabelle IV-1: Substanz-Polymerisation von Styrol unter Zusatz von Triazolinylnyl und AIBN als Initiator bei 120 °C.

Exp.	Zusammensetzung	Zeit (h)	Umsatz %	M _n	M _w	M _w /M _n
1	Styrol: 100 mmol AIBN: 0,1 mmol Triazolinylnyl <u>I</u>: 0,132 mmol [Styrol] = 8,74 M [AIBN] = 8,74x10 ⁻³ M [<u>I</u>] = 11,538x10 ⁻³ M	0,25	12,2	12.500	23.400	1,87
		0,5	15,8	16.100	29.100	1,81
		0,75	20	17.900	32.900	1,84
		1	23,3	20.700	36.600	1,77
		1,5	28,2	22.700	40.200	1,77
		2	33,3	27.200	45.700	1,68
		2,5	38	29.500	49.000	1,66
		3	39	32.200	52.500	1,63
		3,5	46,2	35.900	59.600	1,66
		4	49,6	36.900	60.100	1,63

Drei Aspekte der in Tabelle IV-1 gezeigten Daten sollen graphisch dargestellt und ausführlich diskutiert werden.

- Die zeitliche Entwicklung des Umsatzes.
- Die Molekulargewichtsentwicklung in Bezug auf den Umsatz.
- Die Molekulargewichtsverteilung in Abhängigkeit vom Umsatz.

Zeitliche Entwicklung des Umsatzes

Die Auftragung von $\ln([M]_0/[M])$ gegen die Zeit der kontrollierten, der konventionellen radikalischen Polymerisation und der thermischen Autopolymerisation sind in Abbildung IV-1 dargestellt.

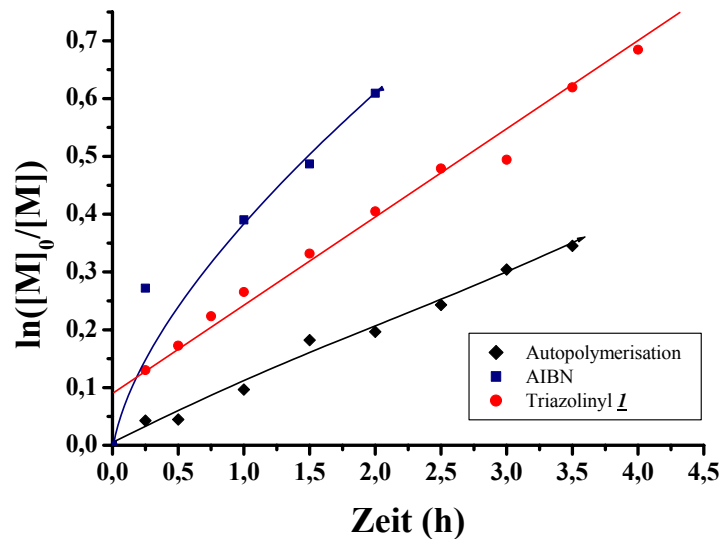


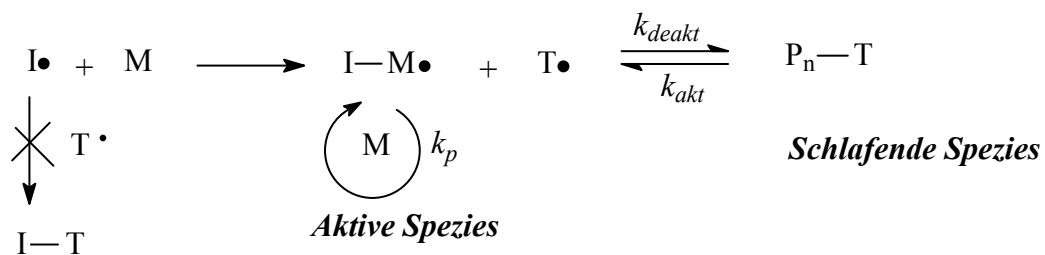
Abbildung IV-1: Substanz-Polymerisation von Styrol bei 120 °C mit drei Initiierungsarten.

Im Falle der konventionellen Polymerisation mit AIBN liefert der Initiator-Zerfall gleich am Anfang eine hohe Konzentration an Radikalen, so dass hier die höchste Polymerisationsgeschwindigkeit beobachtet wird. Auch nach dem quasi vollständigen Zerfall von AIBN ($t_{1/2} = 53$ s) läuft die Polymerisation weiter, da unter den gegebenen Bedingungen bei allen hier beschriebenen Experimenten eine Autoinitiierung vorliegt. Allerdings liegt die Geschwindigkeit des konventionellen Systems immer noch höher als die der Autopolymerisation. Ursache dafür ist vermutlich die Diffusionskontrolle der Abbruchreaktionen ; sie werden aufgrund des höheren Umsatzes und der damit höheren Viskosität im konventionellen System zurückgedrängt.

Im Vergleich zum konventionellen radikalischen Prozess ist die Polymerisation in Gegenwart von Triazolinyl I unter identischen Reaktionsbedingungen langsamer. Außerdem wird ein linearer Anstieg von $\ln([M]_0/[M])$ mit der Polymerisationszeit beobachtet, was für eine kontrollierte radikalische Polymerisation charakteristisch ist. Im untersuchten Bereich weist auch die Autopolymerisation einen linearen Verlauf auf, sie ist jedoch der langsamste Prozess. Die genaue Betrachtung des Graphen in Abbildung IV-1 der Polymerisation mit Triazolinyl I zeigt, dass er nicht durch die Ursprungsgerade verläuft. Eine mögliche Erklärung hierfür ist der folgende Sachverhalt. Beobachtet man die Polymerisation in Gegenwart von I, so findet man nach einminütiger Reaktionszeit einen Farbumschlag des Reaktionsgemisches von tief braun zu gelb. Dies lässt sich vermutlich auf die Bildung einer Initiatorradikal-Styryl-Triazolinyl-Verbindung (I-M-T) zurückführen und erklärt den graphischen Verlauf der Polymerisation. Die

Bildung einer direkten Initiatorradikal-Gegenradikal-Verbindung, wie für die Alkoxyamine bei der N-Oxyl-kontrollierten Polymerisation, wird hier nicht festgestellt. Alle Versuche, diese Verbindung zu isolieren, waren erfolglos. Der Initiator zerfällt sehr schnell, und es entsteht gleich am Anfang der Reaktion eine hohe Konzentration von Radikalen. So wird vermutet, dass sich das kontrollierende Gleichgewicht bei Verwendung von I erst nach der Initiierungsphase einstellt, wie in Abbildung IV-2 dargestellt ist.

Abbildung IV-2: Mechanismus der kontrollierten radikalischen Polymerisation von Styrol unter Zusatz von Triazolinyll.



Nach der Einstellung des Gleichgewichts ergibt sich der beobachtete lineare Verlauf, und die Konzentration der Radikale bleibt im Laufe der Polymerisation konstant. Somit kann für dieses Zeitintervall der Polymerisation unter Zusatz von I ein stationärer Zustand angenommen werden. Damit entspricht die Steigung der $\ln([M]_0/[M])$ -Zeit-Kurve dem Produkt $k_p[\text{P}\cdot]$, wobei k_p die Wachstumskonstante und $[\text{P}\cdot]$ die Konzentration der aktiven Spezies im Polymerisationsmedium sind.

Die Geschwindigkeit bei der Polymerisation mit Triazolinyll I ($V_p = 3,8 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$) ist nicht identisch mit der thermischen Autopolymerisation von Styrol ($V_p = 2,42 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $V_p/V_p^{therm} = 1,57$), obwohl die Wachstumskonstante k_p für beide Systeme unverändert bleibt. Dies steht im Gegensatz zu den TEMPO-kontrollierten radikalischen Polymerisationen, bei denen jeweils eine identische Polymerisationsgeschwindigkeit beobachtet wird^[74]. Der hier vorliegende Befund bekräftigt den von Steenbock vorgestellten „Selbstregulierungsmechanismus“ des Triazolinylls. Dieser sorgt zum einen für eine kontinuierliche Erzeugung von neuen initiierenden Spezies zusätzlich zur Autopolymerisation, zum anderen wird der Überschuss an Gegenradikal eliminiert. Beide Faktoren sorgen für eine schnellere Polymerisation.

Zwei Arbeiten aus der Literatur zeigen ein ähnliches kinetisches Verhalten. Erstens die von Gridnev^[107] publizierte Polymerisation von Styrol unter Zusatz von TEMPO und seinem korrespondierenden Hydroxylamin und zweitens die Polymerisation von Styrol bei 120 °C unter

Verwendung von N-tert-Butyl-N-[1-diethylphosphono-(2,2-dimethylpropyl)]nitroxid (DEPN) nach Tordo et al.^[108-110]. Auch in diesen Fällen liegt in Analogie zu Triazolinyll I eine Eliminierung des überschüssigen Gegenradikals vor. Dabei werden im Unterschied zu Triazolinyll I aber keine neuen Ketten gestartet. Dies spiegelt sich in den bei Verwendung von I vergleichsweise breiteren Molekulargewichtsverteilungen wider (Tabelle IV-1) und wird auch bei der folgenden Betrachtung der Entwicklung des Molekulargewichtes mit dem Umsatz deutlich.

Entwicklung des Molekulargewichts mit dem Umsatz

Abbildung IV-3 zeigt die Auftragung des Molekulargewichts gegen den Umsatz bei der Autopolymerisation, bei der konventionellen radikalischen Polymerisation und in Gegenwart von Triazolinyll I.

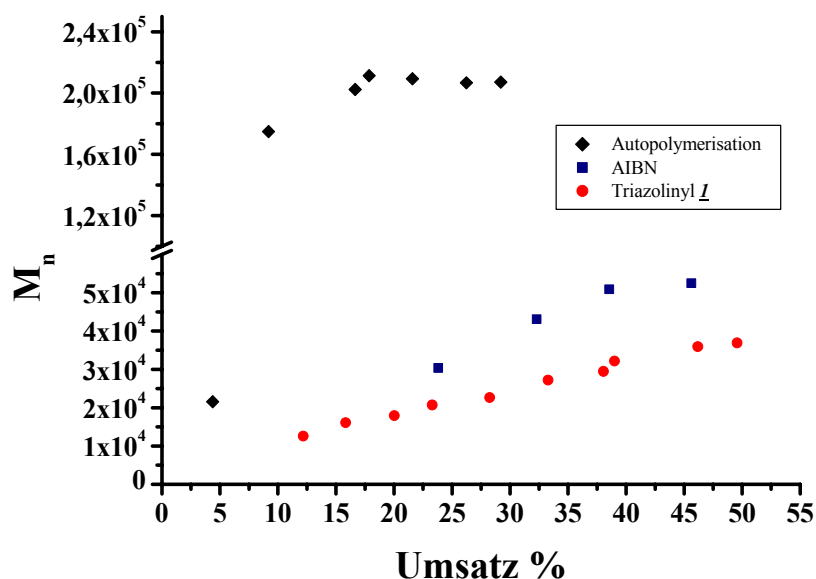


Abbildung IV-3: Auftragung der Molekulargewichtsentwicklung mit dem Umsatz für die Polymerisation von Styrol bei 120 °C.

Bei der Autopolymerisation tritt in der Anfangsphase zunächst eine rasche Zunahme des Molekulargewichts auf. Dann stabilisieren sich die Werte des Molekulargewichts auf ca. 2×10^5 g / mol, was auf einen stationären Zustand hinweist. Der rasche AIBN-Zerfall bei der konventionellen Initiierung führt zu wesentlich niedrigeren M_n . Interessanterweise wird jedoch ein Molekulargewichtsanstieg mit dem Umsatz verzeichnet. Dies ist möglicherweise eine Folge der Bildung längerer Ketten durch die thermische Initiierung im späteren Verlauf der Reaktion. Beide Experimente führen jedoch zu bimodalen Molekulargewichtsverteilungen, was im

Unterschied zur Polymerisation in Gegenwart von Triazolinyll I steht. Zusätzlich wird bei der Polymerisation mit I ein linearer Anstieg des Molekulargewichtes mit dem Umsatz erkennbar, was nun genau diskutiert wird.

Behandelt man das vorliegende Experiment wie eine lebende Polymerisation, so ergibt sich das theoretische zahlengemittelte Molekulargewicht gemäß Gleichung IV-1.

Gleichung IV-1:

$$M_n^{th} = \frac{M_M \times \text{Umsatz} \times [M]_0}{f \times [I]}$$

Dabei entsprechen M_M dem Molekulargewicht des Monomers, f der Initiatoreffizienz und $[M]_0$ der eingesetzten Monomer- und $[I]$ der Initiatorkonzentration. In Abbildung IV-4 sind die so berechneten Molekulargewichte zusammen mit den durch GPC bestimmten Werten vergleichend gegen den Umsatz aufgetragen.

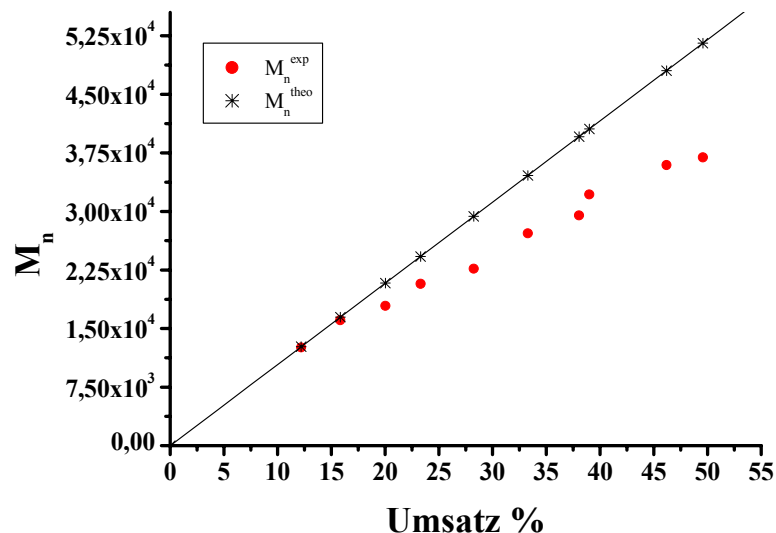


Abbildung IV-4: Experimentelle und berechnete Molekulargewichte der Styrol-Polymerisation in Gegenwart von Triazolinyll I.

Dieser Vergleich zeigt eine Abweichung der beiden Verläufe. Es sei nochmals betont, dass für die experimentellen Werte im gemessenen Umsatzbereich ein linearer Verlauf vorliegt. Allerdings lässt sich durch die Messwerte keine Gerade durch den Ursprung legen. Zudem ist die Steigung geringer als theoretisch erwartet, was im wesentlichen zwei Gründe hat.

Erstens ist die Einstellung des kontrollierenden Gleichgewichts im Vergleich zum Initiatorzerfall zu langsam, was bevorzugt zu Primärradikalabbruch führen kann, wie bereits bei der Diskussion

der $\ln([M]_0/[M])$ -Zeit-Auftragung erwähnt wurde. Dies kommt einer Initiatoreffizienz $f < 1$ in der Anfangsphase der Reaktion gleich. Folglich soll das Experiment für sehr geringe Umsätze höhere M_n liefern als anhand von Gleichung IV-1 berechnet. Aufgrund des schnellen Verlaufs zu Beginn der Polymerisation werden zwar keine experimentellen Resultate erhalten, bei denen $M_n^{\text{exp}} > M_n^{\text{theo}}$ war. Allerdings stimmen die theoretischen und die gemessenen Molekulargewichte bis zu einem Umsatz von 15% noch überein.

Zweitens treten im Laufe der Reaktion Nebenreaktionen auf (z.B. thermische Initiierung von Styrol, irreversible Abbruchreaktionen), welche die Konzentration an aktiven Ketten reduzieren. Daraus resultiert ein Überschuss von „Gegenradikal“, der entsprechend dem „Selbstregulierungsmechanismus“ zerfällt und dadurch neue initiierende Spezies erzeugt. Die auf diese Weise neu gestarteten Ketten werden zu einem geringeren Anstieg von M_n führen als Gleichung IV-1 vorhersagt. Diese Abweichung wird mit zunehmender Reaktionszeit (bzw. steigendem Umsatz) immer ausgeprägter, und die Konzentration der toten Ketten nimmt zu.

Anhand von Gleichung IV-2 und Gleichung IV-3 soll nun die Konzentration der Ketten ($[P_n]^{\text{th}}$) und ($[P_n]^{\text{exp}}$) bei einigen Umsätzen berechnet werden. Während die erste Konzentration auf eine ideale Polymerisation hindeutet, wobei die Initiierung der Ketten nur durch AIBN-Zerfall erfolgt, bezeichnet die zweite Konzentration das Experiment, bei dem die Polymerisation sowohl von AIBN als auch von aus der Autopolymerisation und dem Selbstregulierungsprozess entstehenden Radikale gestartet wird. Die Differenz der beiden Konzentrationen ($[P_n]^x$) entspricht der Abweichung zwischen Theorie und Experiment. Das Verhältnis $([P_n]^x)/([P_n]^{\text{exp}})$ ist eine Auswertung der aus Nebenreaktionen gebildeten Ketten nach dem vollständigen Initiatorzerfall. Die Ergebnisse sind in Tabelle IV-2 zusammengefasst.

Gleichung IV-2:
$$[P_n] = \frac{\text{Umsatz} \times [M]_0 \times M_M}{100 \times M_n}$$

Darin sind $[M]_0$ die Monomer-Konzentration zu Beginn der Reaktion und M_M das Molekulargewicht von Styrol.

Gleichung IV-3
$$[P_n]^{\text{exp}} = [P_n]^{\text{th}} + [P_n]^x$$

Tabelle IV-2: Konzentration der Polymerketten (mol l^{-1}) der Polymerisation von Styrol in Gegenwart von **I** bei 120 °C.

Umsatz %	$[P_n]^{th}$ (mol l^{-1})	$[P_n]^{exp}$ (mol l^{-1})	$[P_n]^x$ (mol l^{-1})	$[P_n]^x / [P_n]^{exp}$ %
12	$8,72 \times 10^{-3}$	$8,72 \times 10^{-3}$	0	0
20	$8,72 \times 10^{-3}$	$1,01 \times 10^{-2}$	$1,36 \times 10^{-3}$	13,46
28	$8,72 \times 10^{-3}$	$1,12 \times 10^{-2}$	$2,46 \times 10^{-3}$	22

Tabelle IV-2 zeigt deutlich, dass mit steigenden Umsätzen die Konzentration der Ketten, die nicht von AIBN gestartet werden, zunimmt. Es werden nach 1,5 Stunde 22% neue Ketten erzeugt werden. Dies bestätigt wiederum die bereits diskutierte zeitliche Entwicklung des Umsatzes. Die Abweichung von dem idealen Verlauf resultiert möglicherweise aus dem zunehmenden Anteil an „toten Ketten“ bei hohen Umsätzen. Dennoch ist es nicht möglich, diesen Anteil zu bestimmen. Das Verhältnis $[P_n]^x / [P_n]^{exp}$ bezeichnet nur den Anteil der Ketten, die von verschiedenen Prozessen, wie z.B. der Autopolymerisation oder dem Zerfall des Triazolinyls, gestartet werden, gibt jedoch keine Information über die Terminierungsmode dieser Ketten.

Entwicklung der Polydispersität mit dem Umsatz

Die Entwicklung der Polydispersitäten der drei untersuchten Reaktionen ist in Abbildung IV-5 dargestellt. Obwohl keine Polymere mit Polydispersitäten unter der theoretischen Grenze von 1,5 erhalten werden konnten, bleiben die Werte mit $M_w / M_n = 1,6 - 1,8$ (Tabelle IV-1) deutlich geringer als bei den Polymerisationen ohne Zusatz von Triazolinyll **I**, bei denen Polydispersitäten höher als 3 erreicht werden. Dieses Ergebnis beruht auf der kontrollierenden Wirkung von Triazolinyll. Bemerkenswerterweise zeigt sich außerdem eine Abnahme der Molekulargewichtsverteilung mit zunehmendem Umsatz bei der Polymerisation unter Zusatz von Triazolinyll **I**. In Analogie zur Deutung der $\ln([M]_0/[M])$ -Zeit- und der M_n -Umsatz-Entwicklung weist dies auf einen unkontrollierten Verlauf am Anfang der Polymerisation hin. Die dabei gebildeten Produkte mit hohen Polydispersitäten fallen nach Einstellung des kontrollierenden Gleichgewichts mit zunehmendem Umsatz immer weniger ins Gewicht. Folglich nimmt die Polydispersität ab. Allerdings werden bei Verwendung von Triazolinyll **I** aufgrund des „Selbstregulierungsmechanismus“ breitere Molekulargewichtsverteilungen gefunden als mit dem stabilen Spiro-Triazolinyll^[25] oder den Nitroxiden.^[108-110]

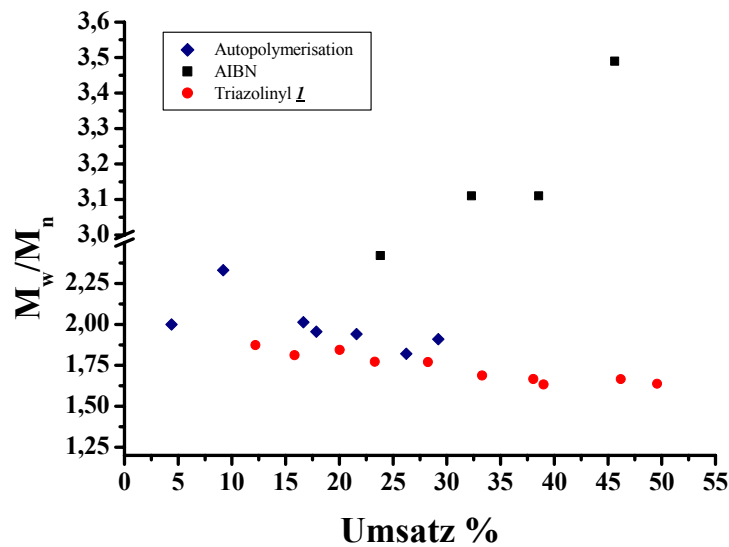


Abbildung IV-5: Entwicklung der Molekulargewichtsverteilung gegen den Umsatz in der Substanz-Polymerisation von Styrol unter verschiedenen Bedingungen bei 120 °C.

Zusammenfassung

Die Ergebnisse der Substanz-Polymerisation von Styrol bei 120 °C mit den Initiierungsarten

- konventionelle Initiierung mit AIBN,
- reine Autopolymerisation und
- Initiierung mit AIBN unter reversibler Terminierung mit Triazolinyll I,

werden nun zusammenfassend diskutiert. Bei allen vorliegenden Systemen ist die Konzentration der aktiven Zentren der entscheidende Faktor für die Kinetik der Polymerisation, die Entwicklung der Molekulargewichte und die Polydispersitäten. Im Falle der konventionellen Polymerisation liefert der Initiator-Zerfall gleich am Anfang eine hohe Konzentration an Radikalen, so dass hier die schnellste Polymerisation beobachtet wird. Irreversible Terminierungsreaktionen spielen jedoch eine wesentliche Rolle, da ihr Auftreten quadratisch von der Konzentration an aktiven Zentren abhängt (vgl. Gleichung I-1). Experimentell zeigt sich dies an breiten Molekulargewichtsverteilungen. Auch nach dem quasi vollständigen Zerfall von AIBN ($t_{1/2} = 53$ s) läuft die Polymerisation weiter, da unter den gegebenen Bedingungen bei allen hier beschriebenen Experimenten Autoinitiierung vorliegt. Allerdings bleibt die Geschwindigkeit im Falle des konventionellen Systems immer noch höher als bei der Autopolymerisation. Ursache dafür ist vermutlich die Diffusionskontrolle der Abbruchreaktionen; sie werden aufgrund des bereits höheren Umsatzes und damit gesteigener Viskosität im konventionellen System zurückgedrängt.

Der Unterschied in der Konzentration an aktiven Zentren zwischen konventioneller Umsetzung und Autopolymerisation spiegelt sich auch in der Entwicklung der Molekulargewichte der beiden Prozesse wider. Bei der Autopolymerisation stellt sich ein stationärer Zustand ein, was durch das schnelle Erreichen eines Plateau-Molekulargewichtes von ca. 2×10^5 g / mol angezeigt wird. Der rasche AIBN-Zerfall bei der konventionellen Initiierung führt zu wesentlich niedrigeren M_n . Interessanterweise wird jedoch ein Molekulargewichtsanstieg mit dem Umsatz verzeichnet, was wahrscheinlich auf die Bildung längerer Ketten durch die thermische Initiierung im späteren Verlauf der Reaktion zurückzuführen ist.

Im Vergleich zu den zuvor diskutierten Prozessen verläuft die Polymerisation in Gegenwart von Triazolinyll 1 völlig unterschiedlich, was sich an mehreren Fakten zeigt. Erstens ist es die einzige der untersuchten Reaktionen, die zu einem linearen Anstieg des Molekulargewichts mit dem Umsatz bei gleichzeitiger monomodaler Verteilung führt. Die gefundenen Polydispersitäten sind am geringsten. Die Geschwindigkeit der Polymerisation liegt zwischen denen der beiden anderen Polymerisationen, wobei der Umsatz linear mit der Zeit ansteigt.

Alle diese Befunde beweisen den kontrollierten Charakter der Polymerisation mit Triazolinyll 1, bei der die Konzentration an aktiven Zentren durch eine reversible Abfangreaktion minimiert wird. Einschränkend sei erwähnt, dass die oben beschriebenen linearen Zusammenhänge für kleine Umsätze nicht streng gelten. Ursache dafür ist die im Vergleich zum Initiatorzerfall zu langsame Einstellung des kontrollierenden Gleichgewichts am Anfang der Polymerisation.

Im nächsten Abschnitt wird der Einsatz der Derivate 2 und 3 von Triazolinyll 1 bei der Polymerisation von Styrol untersucht und mit der bereits analysierten Polymerisation unter Zusatz von Triazolinyll 1 verglichen. Diskutiert wird, inwiefern die Polymerisation durch die thermische Stabilität und die chemische Natur der Radikale beeinflusst wird.

IV.1.2.b Polymerisation unter Zusatz von Triazolinyll-Derivaten

Bereits in Kapitel II wurden die neuen Verbindungen Biphenyl-Triazolinyll 2 und Cyano-Triazolinyll 3 vorgestellt und ihre unterschiedliche thermische Stabilität nachgewiesen. Des Weiteren sollte die Einführung des Cyano- bzw. Biphenyl-Substituenten in der Polymerisation zu einer unterschiedlichen Stabilität der reversiblen C-N-Bindung führen. Fraglich ist die Auswirkung dieser beiden Effekte auf die Kinetik.

Die Polymerisationen von Styrol in Gegenwart von 2 und 3 werden hier deshalb unter ansonsten identischen Bedingungen wie die Polymerisation mit Triazolinyll 1 (vgl. Tabelle IV-1)

durchgeführt, um vergleichbare experimentelle Daten zu gewinnen. Die kinetischen Ergebnisse sowie die mittels GPC bestimmten Molekulargewichte und Molekulargewichtsverteilungen sind in Tabelle IV-3 und IV-4 aufgelistet.

Tabelle IV-3: Substanz-Polymerisation von Styrol in Gegenwart von Biphenyl-Triazolinyll **2** und AIBN bei 120 °C.

Exp.	Zusammensetzung	Zeit (h)	Umsatz %	M _n	M _w	M _w /M _n
2	Styrol: 100 mmol AIBN: 0,1 mmol Triazolinyll <u>2</u>: 0,132 mmol [Styrol] = 8,74 M [AIBN] = 8,74x10 ⁻³ M [2] = 11,538x10 ⁻³ M	0,25	13	11.900	22.400	1,88
		0,5	16,2	14.400	26.500	1,84
		1	24	20.000	34.600	1,73
		1,5	29,7	26.000	41.300	1,59
		1,75	30,5	26.600	42.800	1,61
		2	34,3	27.700	44.000	1,59
		2,5	36,7	30.400	47.100	1,55
		2,75	41	31.900	48.800	1,53

Tabelle IV-4: Substanz-Polymerisation von Styrol in Gegenwart von Cyano-Triazolinyll **3** und AIBN bei 120 °C.

Exp.	Zusammensetzung	Zeit (h)	Umsatz %	M _n	M _w	M _w /M _n
3	Styrol: 100 mmol AIBN: 0,1 mmol Triazolinyll <u>3</u>: 0,13 mmol [Styrol] = 8,74 M [AIBN] = 8,74x10 ⁻³ M [3] = 11,538x10 ⁻³ M	0,25	12,7	11.100	19.300	1,74
		0,5	16,4	13.300	22.300	1,68
		0,75	21,2	16.700	27.600	1,65
		1	24,5	18.500	29.800	1,61
		1,5	31,2	22.000	34.800	1,58
		2	39	27.000	42.700	1,58
		2,5	39,7	27.600	41.700	1,51
		3	46,1	32.100	47.200	1,47
3,5	51	34.800	51.900	1,49		

Die Tabellen zeigen eine Zunahme des Molekulargewichts mit dem Umsatz bei Verwendung von **2** und **3** an. Die Molekulargewichte der erhaltenen Polymere unter Zusatz sowohl von Cyano-Triazolinyll **3** als auch von Biphenyl-Triazolinyll **2** sind jedoch nahezu identisch.

Außerdem sind im Falle von **3** gegenüber der Polymerisation unter Zusatz von **2** und **1** bei gleichen Umsätzen etwa geringere Polydispersitäten zu verzeichnen.

Zeitliche Entwicklung des Umsatzes

Abbildung IV-6 zeigt einen Vergleich der mit den Triazolinylen **1-3** erhaltenen Zeit- $\ln([M]_0/[M])$ -Auftragungen. Wie in der Polymerisation in Gegenwart von **1** ist ein linearer Anstieg des $\ln([M]_0/[M])$ mit zunehmender Zeit zu beobachten. Es zeigt sich, dass der Einsatz der Derivate **2** und **3** in Analogie zu Triazolinyll **1** nicht zu einer Ursprungsgeraden führt. Wie bereits in IV.1.2.a erläutert, basiert dies auf der langsamen Einstellung des kontrollierenden Gleichgewichts. Des weiteren ist die Kinetik für die Nutzung von Biphenyl-Triazolinyll **2** und Triazolinyll **1** über den gesamten untersuchten Bereich annähernd identisch, während für Cyano-Triazolinyll **3** eine schnellere Polymerisation festgestellt wird.

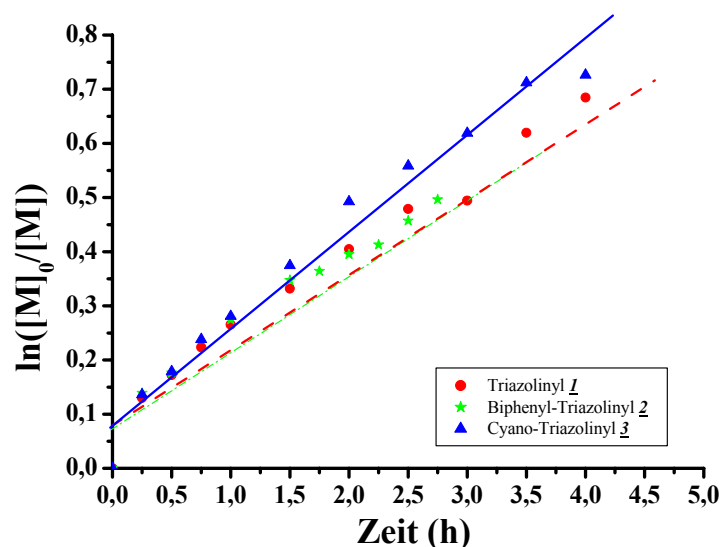


Abbildung IV-6: Polymerisation von Styrol in Gegenwart von Triazolinyll-Radikalen.

Bei genauerer Betrachtung von Abbildung IV-6 können zwei Phasen der Polymerisationskinetik unterschieden werden. In der ersten Phase (erste Stunde der Reaktion) bleibt der Polymerisationsverlauf von der Natur des eingesetzten „Gegenradikals“ unbeeinflusst. Die Polymerisationsgeschwindigkeit zeigt keine Änderung, gleichgültig ob Triazolinyll **1**, Biphenyl-Triazolinyll **2** oder Cyano-Triazolinyll **3** verwendet wird. Nach etwa einer Stunde machen sich Unterschiede bei der thermischen Zersetzung des Gegenradikals bemerkbar, die den „Selbstregulierungsmechanismus“ bestimmt. Generell gilt, dass die Ablösung des Gegenradikals von einer Polymerkette mit steigendem Polymerisationsgrad immer wahrscheinlicher wird^[78].

Folglich ist die Tendenz zu irreversiblen Abbruchreaktionen unter den gegebenen Umständen bereits hoch, da die Makromoleküle nach einer Stunde Reaktion M_n -Werte von ca. 20.000 g / mol erreicht haben. Daraus ergeben sich Abweichungen bei höheren Umsätzen als Folge der irreversiblen Terminierungsreaktionen. Ein ähnliches Verhalten wurde von Lacroix-Desmazes et al. bei der Polymerisation von Styrol in Gegenwart von DEPN beobachtet^[30].

In Tabelle IV-5 sind die kinetischen Parameter zusammengefasst, die aus den Regressionsgeraden der einzelnen Versuche berechnet wurden. Daneben sind dort die Zerfallskonstanten k_{zerf} der Triazolinyne 1-3 für 120 °C angegeben, die mit der Gleichung III-2-Gleichung III-4 aus Kapitel II bestimmt wurden.

Tabelle IV-5: Kinetische Parameter der Polymerisation von Styrol in Gegenwart von Triazolinyln 1-3 bei 120 °C.

“Gegenradikal”	$k_p[P^\bullet]$ (s ⁻¹)	V_p (mol l ⁻¹ s ⁻¹)	$[P^\bullet]$ (mol l ⁻¹)	k_{zerf} (s ⁻¹)
Triazolinyln <u>1</u>	4,34x10 ⁻⁵	3,79x10 ⁻⁴	2,17x10 ⁻⁸	4,56x10 ⁻³
Biphenyl-Triazolinyln <u>2</u>	4,39x10 ⁻⁵	3,83x10 ⁻⁴	2,19x10 ⁻⁸	6,8x10 ⁻³
Cyano-Triazolinyln <u>3</u>	5,27x10 ⁻⁵	4,6x10 ⁻⁴	2,63x10 ⁻⁸	1,26x10 ⁻²

Wie aus dieser Tabelle ersichtlich ist und in Übereinstimmung mit der Abbildung IV-6, steigen die Polymerisationsgeschwindigkeit V_p und die Konzentration der wachsenden Ketten $[P^\bullet]$ ausgehend von Triazolinyln 1 zu Cyano-Triazolinyln 3 an, während Biphenyl-Triazolinyln 2 etwa ähnliche Werte mit Triazolinyln 1 zeigt. Um eine ausführliche Diskussion dieser Ergebnisse durchzuführen, sollen zwei Faktoren betrachtet werden. Zum einen die Dissoziationsenergie der Polystyrol-Triazolinyln-Addukte, die auf den Deaktivierungsprozess einwirken, zum anderen der thermische Zerfall des „Gegenradikals“ während der Aktivierungszeit.

Die Cyanogruppe in Triazolinyln 3 besitzt einen starken –M und –I-Effekt, was zu einer Schwächung der reversiblen C-N-Bindung führt. Daraus folgen zwei Möglichkeiten: entweder ist die Frequenz der Aktivierung hoch, was zu einem schnelleren Austausch zwischen der wachsenden Polystyrol-Kette und dem PS-3-Addukt führt, oder die Ketten bleiben länger im aktiven Zustand unter Einsatz von 3, wobei mehr Monomere addiert werden können, im Gegensatz zu Triazolinyln 1 oder 2, wo ein schwächerer Substituenten-Effekt vorliegt. Diese beiden Möglichkeiten erklären somit die Ergebnisse der Tabelle IV-5, aber die genaue Erklärung

konnte nur durch die Bestimmung der Aktivierungs- und Deaktivierungskonstante geliefert werden.

Verglichen mit den Literatur-Werten von $[P\bullet]$ liegen hier höhere Konzentrationen an $[P\bullet]$ ($2,2 - 2,6 \times 10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$) als in der TEMPO-kontrollierten Polymerisation von Styrol bei gleicher Temperatur ($1,5 \times 10^{-8}$ bis $1,8 \times 10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$)^[67] vor. Sie sind allerdings in Übereinstimmung mit den gefundenen Werten für das DEPN/AIBN System ($[P\bullet] = 2,4 \times 10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$)^[30]. In diesem Zusammenhang sei die bereits bei der Diskussion des Umsatz-Zeit-Verlaufs der Polymerisation von Styrol mit Triazolinyll I (vgl. IV.1.2.a) beobachtete Ähnlichkeit der DEPN- und Triazolinyll-Systemen in Erinnerung gerufen.

Obwohl Abbildung IV-6 im untersuchten Bereich in etwa lineare Umsatz-Zeit-Verläufe zeigt, die nicht durch den Ursprung des Graphen verlaufen, kann dies nicht der Realität entsprechen. Extrapoliert man den Verlauf für kleine Umsätze mit einer Kurve durch den Ursprung, so ergibt sich für die Anfangsphase der Polymerisation eine abwärts gerichtete Krümmung. Dieses beruht auf einem nicht erreichten stationären Zustand am Anfang der Polymerisation, wie es bereits in der Literatur im Falle von DEPN/AIBN System^[30] beschrieben und auf den „Persistent radical effect“ zurückgeführt wurde^[74,84,111].

Anwendung der „Persistent Radical Effect“-Theorie

Der „persistent radical effect“ (PRE), wie er bereits in Kapitel I (vgl. I.6.2) ausführlich beschrieben wurde, kann unter zwei Umständen beobachtet werden: bei geringen oder hohen Umsätzen, wobei jeweils irreversible Terminierungsreaktionen vorliegen. Graphisch zeigt sich der PRE im gekrümmten Verlauf der Kurve bei geringeren Umsätzen, der aus einer schnelleren Initiierung gegenüber der Einstellung des kontrollierenden Gleichgewichts resultiert.

Als Beweis, dass für die Beschreibung der Kinetik der Polymerisation unter Zusatz der Triazolinyll I-3 das PRE-Modell gilt, wird der Umsatz in Abhängigkeit von $t^{2/3}$ aufgetragen. Abbildung IV-7 zeigt eine lineare Abhängigkeit von $\ln([M]_0/[M])$ mit der Zeit $t^{2/3}$ (vgl. Gleichung I-16).

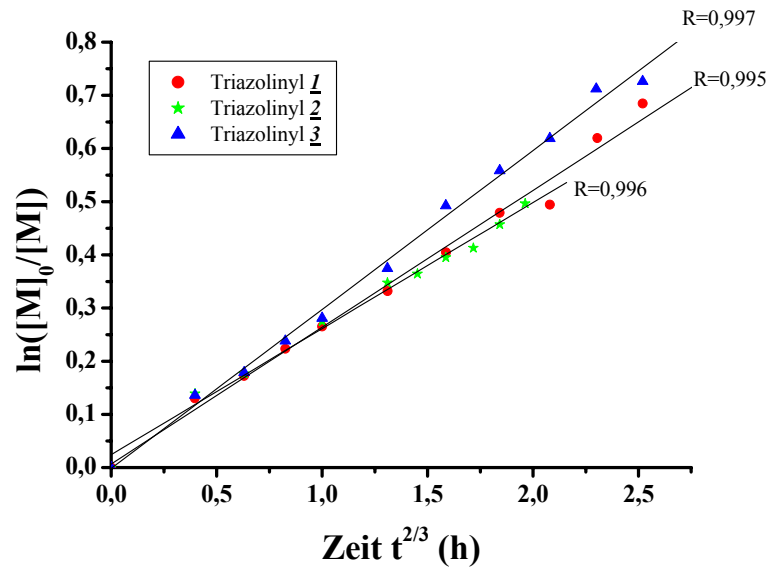


Abbildung IV-7: „Persistent Radical Effect“ bei der Styrol-Polymerisation unter Zusatz von Triazolinylligand 1-3.

Für alle Geraden resultiert ein Korrelationskoeffizient R größer als 0,99. Damit erfüllen die hier untersuchten Triazolinylligand 1-3 die Bedingungen für ein persistentes Radikal nach dem „persistent radical effect“-Modell. Die thermisch induzierte homolytische Spaltung der C-N-Bindung aus der schlafenden Kette erzeugt das persistente Triazolinylligand Radikal T• und die aktive Spezies P• das transiente Radikal. Es ist eindeutig, dass PRE aus der Initiierungsphase resultiert, wobei die Terminierungsreaktionen gleich zu Beginn der Polymerisation auftreten. Daraus erfolgt ein Verlust an „Gegenradikal“ durch die Zersetzung gemäß dem „Selbstregulierungsmechanismus“ (vgl. Abbildung I-9). Dieses Ergebnis bekräftigt den Befund, dass keine I-T-Verbindung in der Initiierungsphase vorliegt, wie es in Abbildung IV-2 dargestellt wurde.

Es wurde in der Literatur beschrieben, dass die Polymerisationen, die mit einem Initiator/Nitroxid-Systemen wie z.B. AIBN/DEPN^[30] initiiert werden, einen „persistent radical effect“ bei geringeren Umsätzen zeigen. Dies steht im Gegensatz zu den Polymerisationen, die mit Alkoxyaminen gestartet worden sind und welche durch eine stationäre Zustand-Kinetik beschrieben wurden^[37,39,112,113].

Aus der Steigung $\delta = \frac{3k_p}{2} \left(\frac{K[I]_0}{3k_t} \right)^{1/3}$ (vgl. Gleichung I-16) wird die Gleichgewichtskonstante K

für jedes der Triazolinylligand bestimmt, wobei $k_p = 2000 \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1[114]}$ und $k_t = 3,3 \times 10^7 \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1[114]}$ für die Polymerisation von Styrol bei 120 °C eingesetzt werden. Die so erhaltenen

Gleichgewichtskonstanten K sind in Tabelle IV-6 wiedergegeben. Im nächsten Abschnitt soll K mittels Computersimulation bestimmt und mit den vorliegenden Werten verglichen werden.

Tabelle IV-6: Ermittelte Gleichgewichtskonstante aus dem Modell der „persistent radical effect“.

„Gegenradikal“	δ (s ⁻¹)	K (PRE) (l ⁻¹ mol ⁻¹ s ⁻¹)	k_{zerf} (s ⁻¹)
Triazolinyll <u>1</u>	7,25x10 ⁻⁵	3,34x10 ⁻¹¹	4,56x10 ⁻³
Biphenyl-Triazolinyll <u>2</u>	7,2.x0 ⁻⁵	3,27x10 ⁻¹¹	6,8x10 ⁻³
Cyano-Triazolinyll <u>3</u>	8,27x10 ⁻⁵	4,875x10 ⁻¹¹	1,26x10 ⁻²

Bei genauer Betrachtung der Ergebnisse wird deutlich, dass die Gleichgewichtskonstanten von zwei Faktoren abhängig sind: der Dissoziation der PS-Triazolinyll-Bindung und der Zerfallskonstanten des Triazolinylls. Der starke –I- und –M- Effekt des Cyano-Triazolinylls 3 wirkt sich auf die Dissoziation der PS-3-Verbindung bzw. den Aktivierungsprozess aus. Dies führt zu einer schnelleren Polymerisation verglichen mit 1 oder 2. Biphenyl-Triazolinyll 2, welches einen geringen Substituenten-Effekt besitzt, zeigt hingegen annähernd identische Werten für die Gleichgewichtskonstanten im Vergleich zu Triazolinyll 1.

Molekulargewichtsentwicklung mit dem Umsatz

Abbildung IV-8 zeigt die Entwicklung der Molekulargewichte bei den Polymerisationen unter Zusatz der Triazolinyll-Derivate 1-3. Die Betrachtung der Graphen zeigt einen linearen Verlauf des Molekulargewichts mit dem Umsatz. Dies spricht für eine kontrollierte radikalische Polymerisation. Der Verlauf der Molekulargewichtszunahme ist für alle Styrol-Polymerisation unter Verwendung der Additive 1-3 als „Gegenradikal“ gleich. Die zuvor festgestellten Unterschiede der Additive scheinen somit keinen Einfluss auf die Molekulargewichtsentwicklung zu haben.

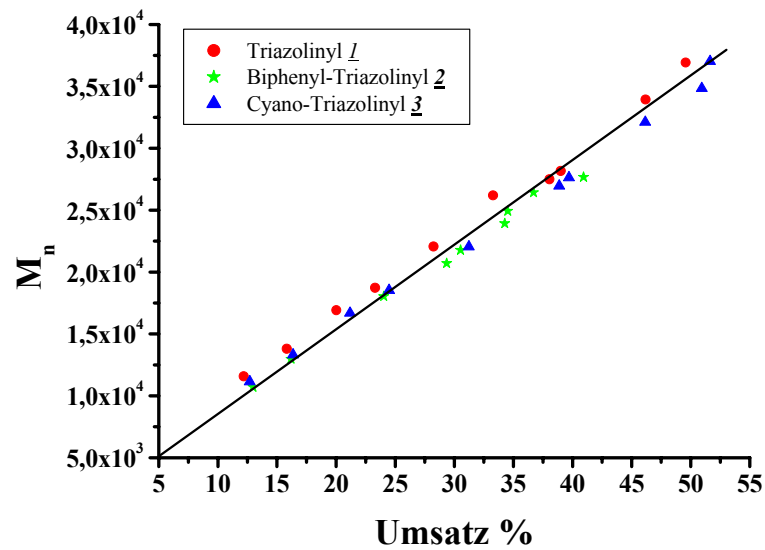


Abbildung IV-8: Entwicklung des Molekulargewichts mit dem Umsatz.

Dieses Verhalten ist darauf zurückzuführen, dass bei der kontrollierten radikalischen Polymerisation das Molekulargewicht lediglich von der Konzentration der initiiierenden Radikalen, jedoch nicht von der Stärke der Polymer-Triazolinyll-Bindung abhängt. Solange die Polymerisationen unter denselben Bedingungen und mit demselben Initiator durchgeführt werden, bleibt die Entwicklung des Molekulargewichts unverändert.

Entwicklung der Polydispersität mit dem Umsatz

Die Polydispersitäten nehmen bei jeder der drei hier betrachteten Polymerisationen mit steigendem Umsatz ab (Abbildung IV-9). Auch hier liegt die Ursache dieses Verhaltens in der langsamen Einstellung des kontrollierenden Gleichgewichts zu Beginn der Polymerisation, was die Terminierung der aktiven Ketten und den daraus resultierende „persisten radical effect“ verursacht. Interessanterweise ist ein qualitativer Unterschied zwischen den Molekulargewichtsverteilungen der mit den verschiedenen Radikalen erhaltenen Produkte zu bemerken. Die sind bei Verwendung von Cyano-Triazolinyll **3** am engsten, wobei die Werte von 1,74 auf 1,49 abnehmen. Im Gegensatz dazu liegen bei Verwendung von Biphenyl-Triazolinyll **2** höhere Polydispersitäten vor (1,88-1,53). Dies liegt an der Fähigkeit der Cyano-Triazolinyll **3**, die wachsenden Ketten abzufangen, was die Abbruchreaktion drastisch reduziert.

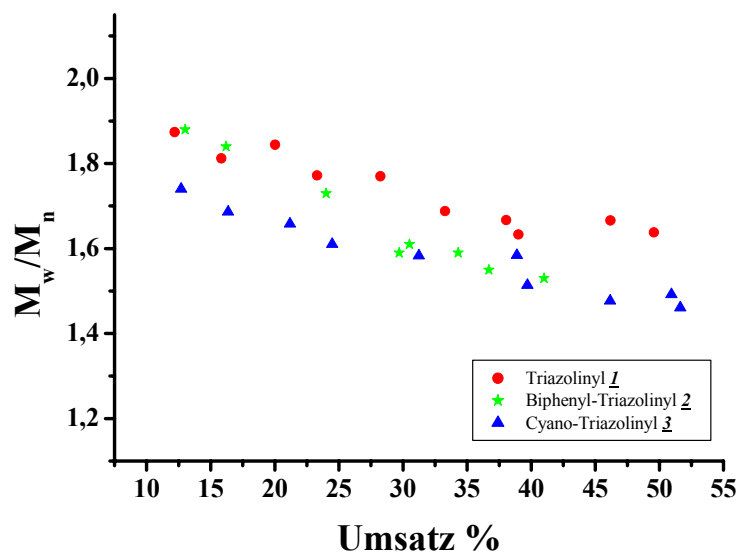


Abbildung IV-9: Polydispersität der Polymerisationen von Styrol bei 120 °C unter Zugabe der Triazolinyne 1-3.

Diese Ergebnisse lassen vermuten, dass die Deaktivierung der Ketten mit 3 am schnellsten erfolgt. Der -I- und -M-Effekt der Cyanogruppe erniedrigt die Elektronendichte in dem Ringsystem, was den Deaktivierungsprozess begünstigt. Im Gegensatz dazu führt die langsame Deaktivierung von Triazolinyl 1 zur irreversiblen Abbruchreaktionen, die sich in den Polydispersitäten widerspiegeln.

Zusammenfassung

Die Polymerisation von Styrol in Gegenwart von Triazolinyl 2 und 3 erfüllt alle Kriterien für eine kontrollierte radikalische Polymerisation, wobei eine konstante und niedrige Konzentration der aktiven Spezies sowie eine lineare Zunahme des Molekulargewichts mit dem Umsatz erzielt werden.

Der Einsatz der Triazolinyl Derivate 2 und 3 hat hauptsächlich Einfluss auf die Polymerisationsgeschwindigkeit sowie die Konzentration der aktiven Ketten [P•]. Während 2 keinen deutlichen Unterschied gegenüber 1 zeigt, ist mit 3 ein erheblicher Einfluss der Substituenten zu verzeichnen. Der I- und -M-Effekt der Cyanogruppe bewirkt eine schnelle Deaktivierung der Ketten, was in einer schnelleren Polymerisation mit engeren Molekulargewichtsverteilungen verglichen zu 1 oder 2 resultiert. Allerdings zeigen alle drei „Gegenradikale“ einen „persistent radical effect“, was auf eine gleiche Initiierungsart zurückgeführt werden kann.

Die Kontrolle der Polymerisation hängt bei den untersuchten Systemen hauptsächlich von der reversiblen Bindung an den Enden der wachsenden Ketten ab. Damit sind die Aktivierungskonstante k_{akt} , sowie die Deaktivierungskonstante k_{deak} grundlegende Parameter für eine genaue Beschreibung der Polymerisation. Diese können durch verschiedene Methoden, wie die Gelpermeationschromatographie GPC^[55] oder ESR-Spektroskopie^[91], bestimmt werden. Hier wird die Computersimulation als alternative Methode zur Bestimmung dieser Konstanten benutzt.

IV.1.3 Simulation der Polymerisation

Die Polymerisation von Styrol unter Zusatz von Triazolinylen **1-3** wird anhand eines kinetischen Modells mittels des Predici[®]-Programms simuliert. Aus den Simulationsergebnissen sollen die Aktivierungs- und Deaktivierungskonstante ermittelt werden. Die Resultate sollen diskutiert und mit den aus der Literatur bekannten „Gegenradikalen“ verglichen werden.

IV.1.3.a Beschreibung der Simulationsmethode

Die Simulation von lebenden und kontrollierten Polymerisationen ist, solange nur wenige Abweichungen von dem idealen System auftreten, möglich. Eine genaue Analyse der Vorgänge, die bei der kontrollierten Polymerisation stattfinden, ist aufgrund der Komplexität des Mechanismus dieser Polymerisationsmethode mit den vorhandenen Mitteln nicht realistisch. Das Softwarepaket Predici[®] (**P**olyreaction **D**istribution by **C**ountable **S**ystem **I**ntegration) erlaubt jedoch die Simulation mehrstufiger Polymerisationssysteme unter Verwendung der Galerkin h-p-Methoden^[115, 116]. Dabei führt das Programm bei Kenntnis aller Komponenten und Variablen eine numerische Zeitintegration der resultierenden Differentialgleichungssysteme, für eine vom Benutzer festgelegte Reaktionszeit durch. Somit können die Konzentrationen aller beteiligten Spezies, die Molekulargewichte der Polymere und deren Verteilungen bestimmt werden.

Die für die Computersimulation nötige Beschreibung des Mechanismus einer Polymerisation erfordert die genaue Bestimmung aller beteiligten elementaren Reaktionsschritte, die in der Polymerisation stattfinden. Dies sind aus den folgenden drei Teilschritten zusammengesetzt (Abbildung IV-10 und Abbildung IV-11):

Initiierung (Reaktionsschritt 1-3): In diesem Schritt bildet ein Initiator ein Radikal durch homolytische thermische Dissoziation, welches durch Addition an die vinylische Verbindung eine Kettenreaktion auslösen kann. Styrol ist in der Lage, sich selbst zu initiieren und so eine

radikalische Polymerisation einzugehen. Deshalb muss noch die thermische Selbstinitiierung betrachtet werden.

Wachstum (Reaktionsschritt 4-6): Die im Initiierungsschritt gebildeten Radikale addieren sukzessive weitere Monomermoleküle.

Abbruchreaktionen: Dies sind Reaktionen, die zu einer Deaktivierung der reaktiven Zentren führen. Hier sind zwei Klasse zu unterscheiden: die reversible und die irreversible Abbruchreaktionen.

Reversible Terminierungsreaktionen (Reaktionsschritt 7): Es findet eine reversible Terminierung der aktiven Makroradikale statt, wenn die Bindung von diesem mit einem eingesetzten „Gegenradikal“ reversibel gespalten wird. Daraus resultiert ein Gleichgewicht zwischen den sogenannten aktiven und den schlafenden Ketten, was eine kontrollierte von einer konventionellen radikalischen Polymerisation unterscheidet.

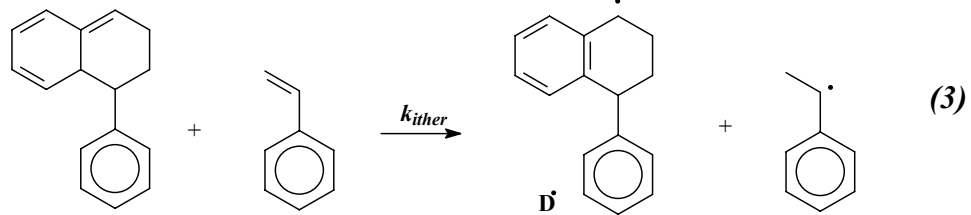
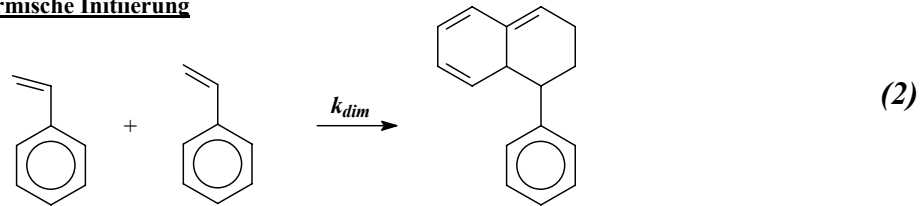
Irreversible Terminierungsreaktionen: Im allgemeinen werden drei verschiedene Möglichkeit betrachtet: Radikalkombination (*Reaktionsschritt 8*), Disproportionierung (*Reaktionsschritt 9*) und Übertragungsreaktionen (*Reaktionsschritt 10*). Bei der Radikalkombination wird das Kettenwachstum durch Kupplung zweier Makroradikale beendet. Im Falle der Disproportionierung führt die Übertragung eines β -ständigen Wasserstoff-Radikals an den wachsenden Ketten zu einem „toten Polymere“

Die von Matyjaszewski^[46] durchgeführten Simulationen haben gezeigt, dass die Disproportionierung und die Übertragungsreaktion einen geringen Einfluss auf die Polymerisationskinetik von Styrol haben. Aus diesem Grund wird nur die Rekombination zweier Radikalen für die Beschreibung der Abbruchreaktion herangezogen.

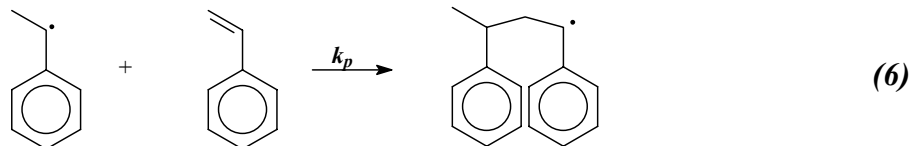
Initiator Zerfall



Thermische Initiierung



Wachstum



Gleichgewicht der Polymerisation

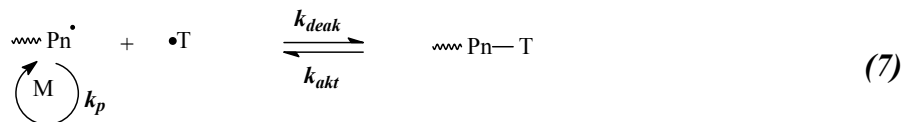


Abbildung IV-10: Elementarreaktionen der kontrollierten radikalischen Polymerisation von Styrol.

Die Besonderheit der mit Triazolanyl kontrollierten Polymerisation gegenüber der Verwendung von Nitroxiden ist der langsame Zerfall des Gegenradikals, der in der Reaktionsgleichung (11) dargelegt ist. Die Reaktionen (12) bis (14) beschreiben Nebenreaktionen, die im Laufe der Polymerisation auftreten können. Diese sind:

- Disproportionative Abspaltung eines Triazolins-Moleküls aus einem „schlafenden Polymer“. Auf diese Abspaltung wurde bereit von Matyjaszewski et al^[46] im Falle der Nitroxide hingewiesen (Reaktionsschritt 12).
- Zersetzung des gebildeten Triazolins (Reaktionsschritt 13).

- Übertragung des H-Atoms auf ein aktives Makroradikal. Dadurch findet eine irreversible Terminierungsreaktion unter Freisetzung eines Triazoliny-Moleküls statt (Reaktionsschritt 14).

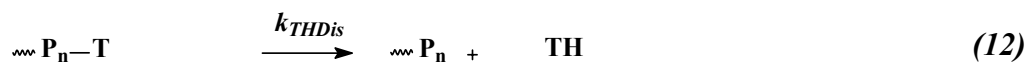
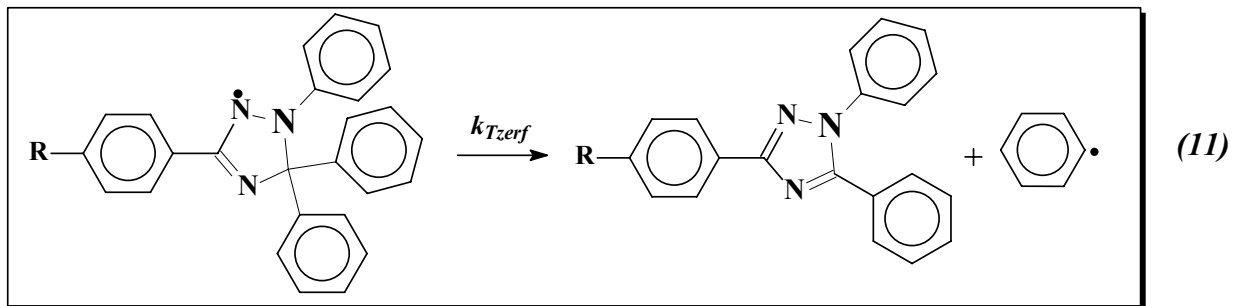
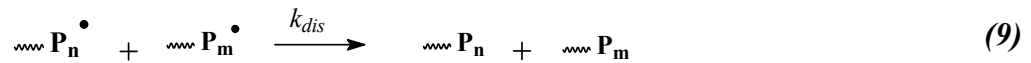


Abbildung IV-11: Terminierungsreaktionen der Triazoliny-kontrollierten radikalischen Polymerisation.

Die thermische Initiierungskonstante wird mittels Gleichung IV-4 berechnet^[30]. Für die Initiatoreffizienz des AIBN wird der Wert 0,4 festgelegt. Die Wachstumskonstante k_p sowie die Terminierungskonstante k_{rekom} werden den Ergebnissen von Buback et al.^[114] entnommen. Die Zerfallskonstanten von Triazoliny **1** sowie dessen Derivaten **2** und **3** bei 120 °C werden gemäß den eingeführten Gleichung III-2 - Gleichung III-4 bestimmt. Die Variablen sind hier lediglich die Aktivierungs- und die Deaktivierungskonstante.

Gleichung IV-4: Thermische Initiierungskonstante $k_{\text{itherm}} = 2,2 \times 10^5 \text{Exp}\left(-\frac{114,8 \times 10^3}{RT}\right)$

Die in der Simulation verwendeten Konstanten sind in Tabelle IV-7 zusammengefasst.

Tabelle IV-7: Konstanten der Polymerisation von Styrol bei 120 °C.

Konstanten	Triazolinyll <u>1</u>	Triazolinyll <u>2</u>	Triazolinyll <u>3</u>
$k_{Tzerf} (s^{-1})$	$4,56 \times 10^{-3}$	$6,8 \times 10^{-3}$	$1,26 \times 10^{-2}$
$k_{ini} (s^{-1})$	$1,32 \times 10^{-2}$		
$k_{i\ddot{u}ther} (l^2 mol^{-2} s^2)$	$1,24 \times 10^{-10}$		
$k_p (l mol^{-1} s^{-1})$	2×10^3		
$k_{rekom} (l mol^{-1} s^{-1})$	$1,8 \times 10^8$		
$k_{TH\ zerf} (s^{-1})$	5×10^{-3}		
$k_{TH\ \ddot{u}ber} (l mol^{-1} s^{-1})$	1×10^{-2}		
$K_{TH\ dis} (s^{-1})$	1×10^{-5}		

Die Aktivierungs- k_{akt} bzw. Deaktivierungskonstanten k_{deak} werden nun variiert, um die beste Näherung zu den experimentellen Ergebnissen zu finden. Die Aktivierungskonstante wird im Bereich von 10^{-3} bis $1 s^{-1}$ und die Deaktivierungskonstante zwischen 10^6 und $10^{11} s^{-1}$ variiert.

Für einen schnellen Überblick sind in Abbildung IV-12 bis Abbildung IV-14 neben den simulierten Daten auch die experimentellen Ergebnisse der Polymerisationen von Styrol unter Zusatz von Triazolinyll 1–3 und AIBN als Initiator dargestellt. Es muss erwähnt werden, dass diese Graphen die bestmögliche Näherung darstellen. In der Abbildung IV-12 zeigt sich eine gute UberEinstimmung zwischen den experimentellen und den durch die Simulation bestimmten Umsätzen. Allerdings ist am Anfang der Polymerisation eine kleine Abweichung zu beobachten. Dabei liegen die experimentell erzielten Umsätze im Fehlerbereich von $\pm 5\%$ der simulierten Kurven. Bei der Entwicklung des Molekulargewichts ist zu erkennen, dass die mittels GPC erhaltene M_n -Werte mit den simulierten Werten übereinstimmen. Für kleine Umsätze sind die Abweichungen deutlicher als für große Umsätze. Dies kann durch eine geringere Initiatoreffizienz in den experimentellen Versuch erklärt werden.

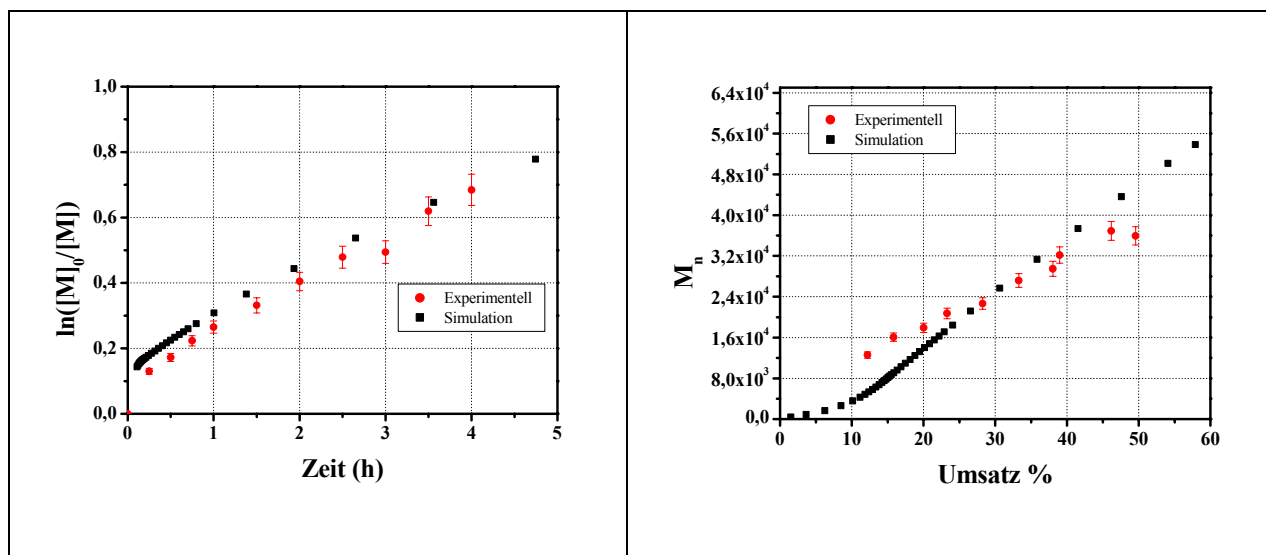


Abbildung IV-12: Simulierte und experimentelle Polymerisation von Styrol mit Triazolinyll 1.

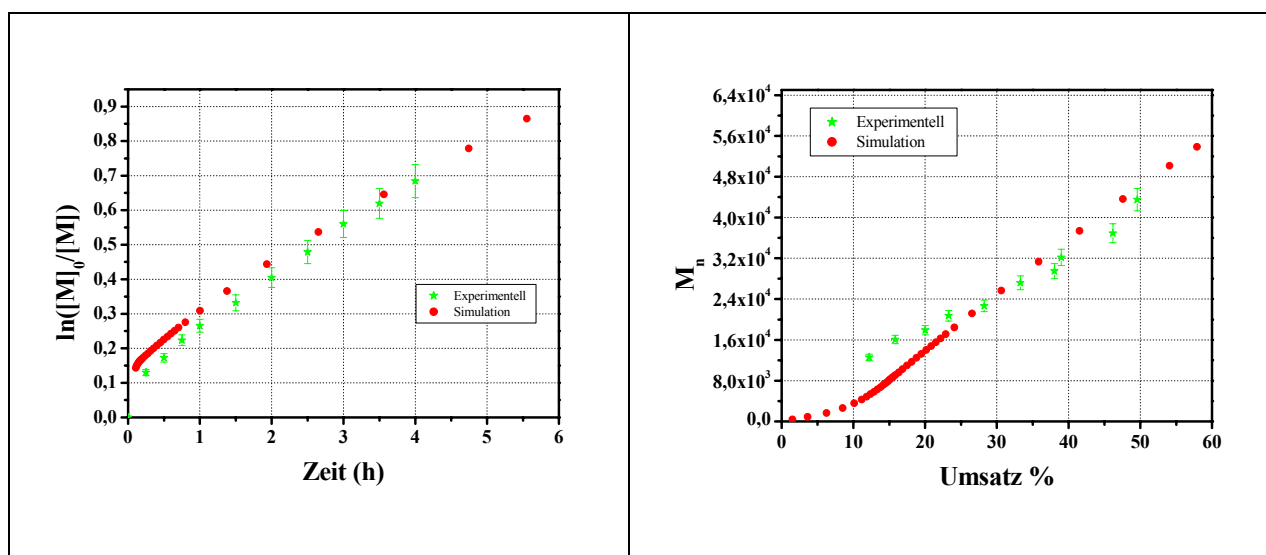


Abbildung IV-13: Simulierte und experimentelle Polymerisation von Styrol mit Triazolinyll 2.

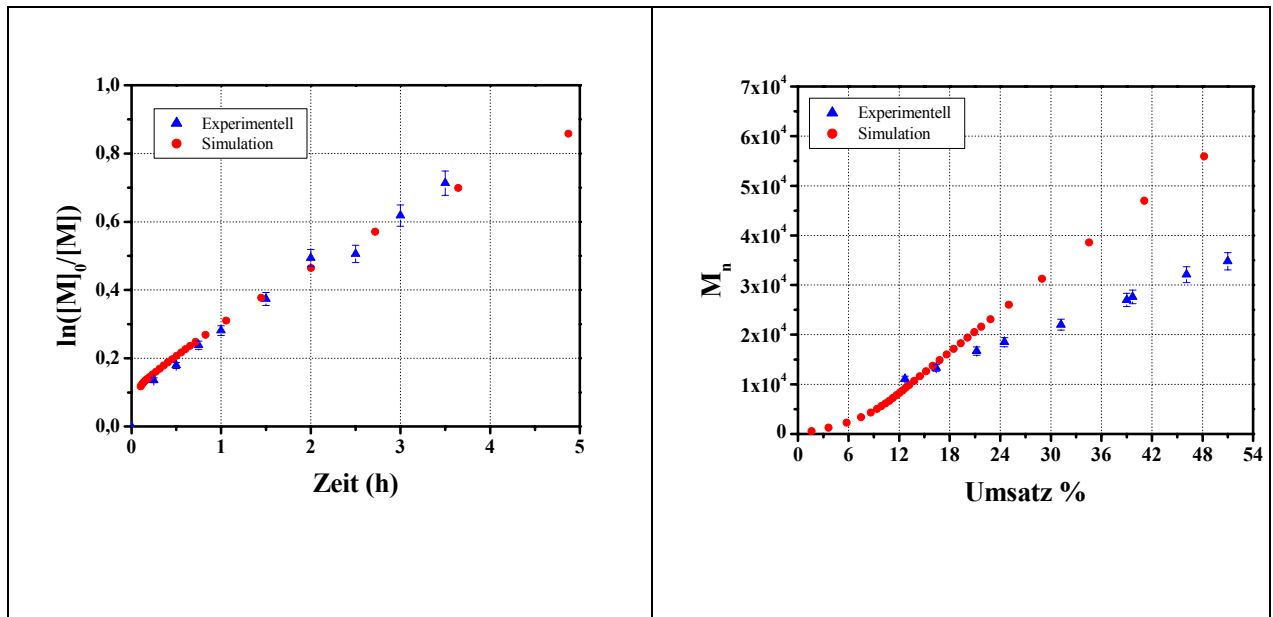


Abbildung IV-14: Simulierte und experimentelle Polymerisation von Styrol mit Triazolinylligand 3.

Die für die Simulation der Polymerisation von Styrol mit 1 gemachten Beobachtungen gelten auch für die Simulation mit 2. Allerdings ist für 3 eine Abweichung der simulierten von den experimentellen M_n zu verzeichnen. Für geringe Umsätze zeigt sich eine gute Übereinstimmung zwischen den experimentell ermittelten und den simulierten Molekulargewichten. Bei Umsätzen größer als 21% sind die Abweichungen signifikant deutlicher. Der Grund dafür liegt möglicherweise an der eingesetzten Konstante in dem Simulationsmodell. Die Zerfallskonstanten des „Gegenradikals“ k_{zerf} wurden mittels der Gleichung III-4 berechnet, die sich auf Daten aus Messungen in Toluol stützt. Offenbar muss die Umgebung des Radikals während der Polymerisation berücksichtigt werden. Eine genaue Bestimmung dieser Konstanten sollte dem zufolge im Polymerisationsmedium erfolgen, was aus technischen Gründen nicht möglich war, da die Messzelle Messungen nur bis 100 °C erlaubt. Ausserdem sind die verwendeten Wachstums- und Terminierungskonstanten mit einem großen Fehler behaftet. Die „Pulsed Laser induced Polymerization“ (PLP) hat gezeigt, dass die in der Literatur bestimmten Konstanten zur Kinetik stark von der GPC und der Eichung der Kurven abhängen ^[114,117-120].

Die aus der Simulation ermittelten Konstanten der Aktivierung und der Deaktivierung sowie die Frequenz der Aktivierung τ_{akt} , die die Frequenz bezeichnet, mit der die Ketten aktiviert werden, sind zusammen mit der aus dem PRE-Modell berechneten Gleichgewichtskonstanten (vgl. Tabelle IV-6) in der folgenden Tabelle zusammengefasst (Tabelle IV-8).

Tabelle IV-8: Ermittelte Aktivierungs-, k_{akt} , Deaktivierungs-, k_{deak} , Gleichgewichtskonstanten und Frequenz der Aktivierung.

<i>Radikal</i>	<i>Triazolinylnyl 1</i>	<i>Biphenyl-Triazolinylnyl 2</i>	<i>Cyano-Triazolinylnyl 3</i>
$k_{akt} (s^{-1})$	1×10^{-3}	1×10^{-3}	1×10^{-3}
$\tau_{akt} (s)$	1000	1000	1000
$k_{deak} (s \text{ l mol}^{-1})$	5×10^7	5×10^7	8×10^7
$K (mol \text{ l}^{-1})$	2×10^{-11}	2×10^{-11}	$1,25 \times 10^{-11}$
$K (mol \text{ l}^{-1}) (PRE)$	$3,34 \times 10^{-11}$	$3,26 \times 10^{-11}$	$4,876 \times 10^{-11}$

Bei allen drei Polymerisationen werden die schlafenden Polystyrol-Ketten jede ca. 17 Minuten mit der gleichen Aktivierungskonstante aktiviert, aber der Unterschied zwischen den Triazolinylnen 1, 2 und 3 zeigt sich insbesondere in der Deaktivierungskonstante. In Gegenwart von 3 werden die Ketten schnell deaktiviert, somit ist die Wahrscheinlichkeit, „tote Ketten“ zu bilden und Triazolinylnyl im freien Zustand zu finden, minimiert.

Die ermittelten Gleichgewichtskonstanten im PRE-Modell haben zwar die gleiche Größe wie die hier ermittelten Werte, unterscheiden sich aber deutlich voneinander. Eine Erklärung dafür ist die eingesetzte Konzentration des Initiators in der Gleichung I-16. Es wird die gleiche Konzentration wie die in der Polymerisation eingesetzte angenommen. Während der Initiierungsphase kommt aber ein Teil davon durch Terminierungsreaktionen zur Zersetzung, was zur Verfälschung der Werte der Konzentration führt.

IV.1.3.b Vergleich mit den Nitroxiden

Aufgrund unterschiedlicher Reaktionsbedingungen können die vorliegende Simulationen nicht mit denen von Steenbock verglichen werden, da die Polymerisation von Styrol und die entsprechende Simulation bei 140 °C unter Zusatz von BPO durchgeführt wird. Deshalb werden als Vergleich aus der Literatur bekannte Systeme herangezogen.

Die in der Literatur publizierten Werte von Aktivierungs- (k_{akt}) und Gleichgewichtskonstanten (K) für die Polymerisation von Styrol in Gegenwart von 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl (TEMPO), N-di-tert-Butyl nitroxid (DTBN) und N-tert-Butyl-N-[1-diethylphosphono-(2,2-dimethylpropyl)]nitroxid (DEPN) unter Zusatz von AIBN als Initiator bei 120 °C sind

zusammen mit den ermittelten Werten in Falle von Triazolinylnyl in Tabelle IV-9 aufgelistet. Die entsprechenden Strukturen sind in Abbildung IV-15 dargestellt.

Tabelle IV-9: Literatur bekannte Aktivierungs- und Gleichgewichtskonstanten der Styrol Polymerisation bei 120 °C.

System	k_{akt} (s ⁻¹)	K (mol l ⁻¹)	Literaturstelle
PS-TEMPO	1 x 10 ⁻³	2 x 10 ⁻¹¹	[55]
	8 x 10 ⁻⁴	1 x 10 ⁻¹¹	[46]
PS-DTBN	4,2 x 10 ⁻²		[74]
PS-DEPN	1,1 x 10 ⁻³	6 x 10 ⁻⁹	[74, 108]
	1,6 x 10 ⁻³	2,1 x 10 ⁻¹¹	[30]
PS-Triazolinylnyl <u>1</u>	1 x 10 ⁻³	2 x 10 ⁻¹¹	Diese Arbeit
PS-Triazolinylnyl <u>3</u>	1 x 10 ⁻³	1,25 x 10 ⁻¹¹	Diese Arbeit

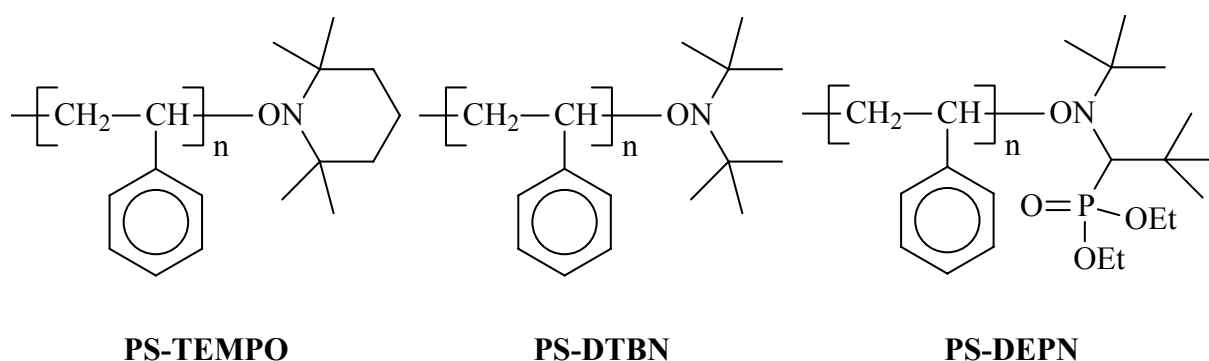


Abbildung IV-15: Strukturen verschiedener Nitroxid-Addukte.

Beim Vergleich der Konstanten ist ersichtlich, dass das PS-Triazolinylnyl 1-System eine gute Übereinstimmung mit dem PS-TEMPO^[55] und dem PS-DEPN-System^[30] zeigt, während PS-Triazolinylnyl 3 annähernd mit dem PS-TEMPO-System korreliert. Dies hat zur Folge, dass die Einwirkung von Triazolinylnyl 1 in der Polymerisation von Styrol vergleichbar mit denen von TEMPO und DEPN ist.

Zusammenfassung

Die Übereinstimmung der berechneten mit den experimentell ermittelten Daten für die Polymerisation von Styrol bestätigt zum einen das Modell der „Selbstregulierung“, zum anderen ist es mit der Computersimulation gelungen, eine Abschätzung der Gleichgewichtskonstanten für die durchgeführten Polymerisationen von Styrol in Gegenwart von Triazolinylnyl **1-3** zu erreichen.

Aus den experimentellen sowie den mittels Predici berechneten Daten ergibt sich ein deutliches Bild des Mechanismus der Polymerisation von Styrol in Gegenwart unterschiedlicher „Gegenradikale“. In der ersten Minute der Reaktion erfolgt eine Initiierung der Ketten, die gegenüber der Einstellung des Gleichgewichts schnell ist. Dies bewirkt einen „persistent radical effect“ (PRE) bei geringeren Umsätzen, welcher für die drei Gegenradikale gilt. Nach der Initiierungsphase läuft die Polymerisation mit Cyano-Triazolinylnyl **3** am schnellsten. Hier sind auch die geringsten Polydispersitäten zu verzeichnen. Dies liegt an dem –I- und -M-Effekt der Cyanogruppe, welcher die Elektronendichteverteilung des Radikals erniedrigt. Daraus resultiert eine schnellere Deaktivierung. **1** und **2** zeigen ähnliches Verhalten bei der Polymerisation. Zum einen liegt kein signifikanter Substituenten-Effekt vor, zum anderen zersetzen sich beide mit annähernd gleichen Geschwindigkeitskonstanten.

Vor allem hat sich ergeben, dass die kontrollierte radikalische Polymerisation von Styrol hauptsächlich von zwei Parametern kontrolliert wird: der Dissoziation der Polystyrol-Triazolinylnyl-Verbindung und der thermische Zerfall des Triazolinylnyls.

IV.1.4 Endgruppenanalyse

Nach dem Beweis, dass die Polymerisation von Styrol kontrolliert verläuft, ist es von großem Interesse, die Anwesenheit des Triazolinylnyls als Endgruppe nachzuweisen. Dieses ist nicht nur für den Reinitiierungsprozess und die Bildung von Blockcopolymeren relevant, sondern dient auch zum besseren Verständnis des Polymerisationsmechanismus. Die Endfunktionalisierung der Polymere ist ein direkter Hinweis auf den lebenden Charakter der Ketten, wobei die homolytische Spaltung des PS-Triazolinylnyls die aktiven Zentren für eine weitere Addition eines Monomers erzeugt.

Um die Endfunktionalisierung des Polymers nachzuweisen, könnten zahlreiche Methoden wie die ¹H-NMR-Spektroskopie, MALDI-TOF-Massenspektrometrie und UV-VIS-Spektroskopie verwendet werden. Eine qualitative ¹H-NMR-Analyse des Polystyrols kann nicht vorgenommen werden, da die Phenylgruppen des Triazolinylnyls nicht von den Phenylgruppen des Polystyrols

unterschieden werden können. Aus diesem Grund werden die PS-Proben mit den zwei anderen Methoden analysiert.

IV.1.4.a MALDI-TOF-Massenspektrometrie

Die dargestellten Polystyrole werden mittels MALDI-TOF-Massenspektrometrie unter Verwendung von Dithranol/Silbertrifluoroacetat als Matrix, die als das geeignete System für Polystyrol bekannt ist, analysiert^[121]. Es konnten aber keine Strukturen zugeordnet werden. Dies liegt vermutlich an einem Fragmentierungsprozess der Ketten in der Nähe der MALDI-Quelle während der Messung. Ähnliche Ergebnisse wurden bereits in der Literatur für MALDI-TOF-Messungen von Polystyrol, das unter Zusatz von Nitroxiden synthetisiert wurde, erwähnt^[122]. Umso überraschender ist der Befund, dass in Gegenwart von Biphenyl-Triazolinyll 2 synthetisiertes Polystyrol durch MALDI-TOF-Massenspektren identifiziert werden kann. Ein Ausschnitt eines Spektrums, das mit Kaliumtrifluoroacetat gemessen wird, ist in Abbildung IV-16 dargestellt.

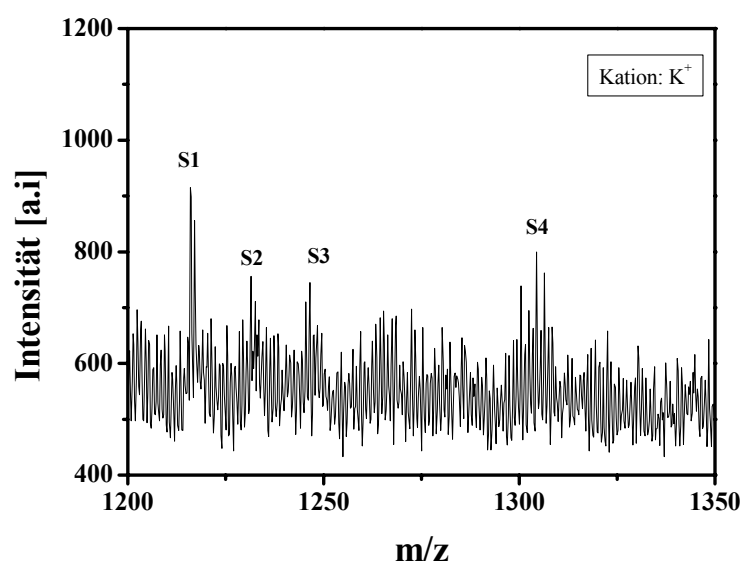


Abbildung IV-16: Ausschnitt des MALDI-TOF-MS einer Polystyrol-Probe erhalten aus der Polymerisation in Gegenwart von Biphenyl-Triazolinyll 2.

Bei der Auswertung der MALDI-TOF-Massenspektren muss von den angegebenen Molmassen folgendes abgezogen werden:

- Die Masse des Kationisierungsmetalls,

- Die Wiederholungseinheit des Monomers,
- Die Endgruppenmassen.

Im Ausschnitt des MALDI-Spektrums konnten nur vier Strukturen identifiziert werden, die in in Tabelle IV-10 gezeigt werden. Die Strukturen S1, S2 und S4 sind die sogenannten „toten Ketten“, während S3 dem mit Triazolanyl 2 endfunktionalisierten Polymer entspricht. Diese Strukturen geben wichtige Hinweise auf die Initiierungsart der Polymerisation, z.B. dass Styrol durch einen sekundären Azo-Initiator (S1 und S3) oder durch Autopolymerisation (S2) gestartet werden kann. Die bedeutenden Terminierungsreaktionen sind hier die Disproportionierung (S1) und die Rekombination zweier Polystyrole (S4).

Tabelle IV-10: Die identifizierten Strukturen in der MALDI-TOF-MS des Polystyrols PS-2.

Signal	Struktur	Molmasse
S1		$M = 135 + n \times 104 + 1$
S2		$M = 205 + n \times 104 + 1$
S3		$M = 135 + n \times 104 + 451$
S4		$M = 105 + n \times 104 + 1$

IV.1.4.b UV-VIS-Spektroskopie

Neben der MALDI-TOF-MS wird die UV-VIS-Spektroskopie verwendet, um eine quantitative Bestimmung der Endgruppe durchzuführen. Diese Methode ist dafür besonders gut geeignet, da die Triazolinyll-Gruppe bei höheren Wellenlänge als der Phenylring aus dem Polystyrol absorbiert. Ausserdem kann mittels UV-Absorption bei $\lambda = 305$ nm der Endfunktionalisierungsgrad ermittelt werden.

Die Absorption der mittels der Triazolinyne 1-3 hergestellten Polystyrole (PS1, PS2 und PS3) wird in Dichlormethan bei Konzentrationen zwischen 0,2 und 1 g/L gemessen. Das Absorptionsspektrum in Abbildung IV-17 von Polystyrol zeigt eine starke π - π^* -Absorptionsbande bei 260 nm mit einer Schulter bei 280 nm. Die Absorptionsbande im Bereich von 300-325 nm lässt sich den Triazolinylendgruppen der untersuchten Polymere zuordnen. Anhand dieser Spektren und der ermittelten Extrinktionskoeffizienten von Triazolin bei $\lambda = 305$ nm (vgl. Tabelle III-1) werden die Endfunktionalisierungsgrade für zwei Molmassen bestimmt^[123]. Diese sind in Tabelle IV-11 dargelegt.

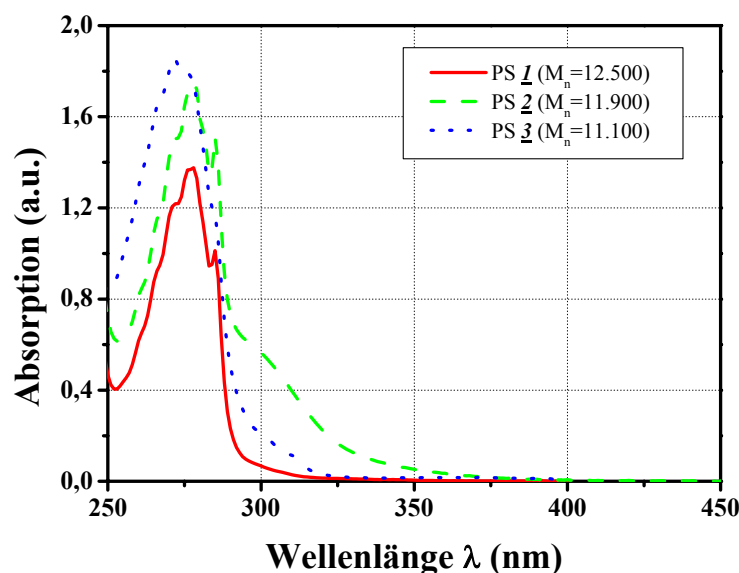


Abbildung IV-17: UV-VIS-Spektren der mit Triazolinylen endfunktionalisierten Polystyrole.

Tabelle IV-11: Endfunktionalisierungsgrad des Triazolinyl-terminierten Polystyrols.

Polymer	PS- <u>1</u>		PS- <u>2</u>		PS- <u>3</u>	
M_n (g/mol)	12.500	20.700	11.900	20.000	11.100	18.500
Endfunktionalisierungsgrad	89,66 %	80 %	87,21 %	78,6 %	85,5 %	76,3 %

Bei allen gemessenen Proben zeigt es sich eine gute Endfunktionalisierung des Polystyrols mit Triazolinyl, und es wird kein signifikanter Unterschied in der Endfunktionalisierungsgrad zwischen den verschiedenen Triazolinylen verzeichnet. Dies nimmt, in Übereinstimmung mit der Literatur^[1,25,26], mit steigendem Molekulargewicht ab. Aus diesen Ergebnissen ergibt sich, dass Polystyrol mit der niedrigsten Molmasse als der geeignete Makroinitiator in der Blockcopolymerisation eingesetzt werden soll.

Zusammenfassung

Die Analyse des hergestellten Polystyrols mittels MALDI-TOF-Massenspektrometrie und UV-VIS-Spektroskopie hat den Beweis gebracht, dass die Ketten mit Triazolinyl terminiert sind. Aus dem MALDI-TOF-Spektrum werden verschiedene Strukturen zugeordnet, die aus dem Syntheseweg resultieren. Dabei werden die sogenannten „schlafenden Ketten“ identifiziert. Die UV-Absorption der Polystyrol-Lösung im Wellenlängenbereich von 300 - 325 nm bekräftigt somit dieses Ergebnis. Die Bestimmung des Endfunktionalisierungsgrads zeigt einen hohen Funktionalisierungsgrad des Polystyrols mit Triazolinyl. Daraus lässt sich erwarten, dass die Polystyrole mit der niedrigsten Molmasse als Makroinitiator in der Blockcopolymerisation eingesetzt werden können.

IV.1.5 Blockcopolymerisation

Es wurde gezeigt, dass die Reinitiation eines mit Triazolinyl-1 hergestellten Polystyrols und damit die Kettenverlängerung eines Polystyrols möglich wird^[25]. Hier sollen die Reinitiation und die Umsetzung mit 2-Vinylpyridin bei 120 °C durchgeführt werden. 2-Vinylpyridin wird verwendet, da es sich als geeignetes Comonomer für die Darstellung eines amphiphilen Blockcopolymeren anbietet. Außerdem sind Polystyrol und Poly(2-vinylpyridin) unverträglich. Daher ist die Herstellung von Polystyrol-block-Poly(2-vinylpyridin) von grossen Interessen

sowohl als amphiphiles Blockcopolymer als auch als Blockstruktur für die Erzeugung von Nanostrukturen^[124,125] in der Nanolithographie^[126].

Für die Durchführung des Experiments werden 100 mg PS1 ($M_n = 12500$ g/mol, $M_w/M_n = 1,87$) in einem Gramm 2-Vinylpyridin gelöst, entgast und zur Reaktion bei 120 °C gebracht. Da Polystyrol in 2-Vinylpyridin löslich ist, wird der Zusatz von Lösungsmittel nicht notwendig. Außerdem soll ein viskoses Reaktionsgemisch die Rekombination der aktiven Ketten unterdrücken. Nach einer Stunde wird die Polymerisation abgebrochen, der gelartige Rückstand in Benzol gelöst und gefriergetrocknet.

Der gravimetrisch bestimmte Umsatz zeigt 38% des 2-Vinylpyridinverbrauchs nach einer Stunde. Die GPC-Analyse dieses Rückstands belegt eine bimodale Verteilung, so dass eine Fraktionierung des Polymers notwendig ist, um den nicht reagierten Makroinitiator von dem Blockcopolymer zu entfernen. Polystyrol wird mit Cyclohexan bei 55 °C extrahiert. Bei dieser Temperatur ist Cyclohexan ein gutes Lösungsmittel für Polystyrol und ein schlechtes für das Blockcopolymer. Nach 12 Stunden Extrahierung wird das Cyclohexan abdestilliert, das Produkt in Benzol gelöst und anschließend gefriergetrocknet. Dabei werden 40 mg von Polystyrol isoliert, was einem Endfunktionalisierungsgrad des Makroinitiators von 60% entspricht. Abbildung IV-18 zeigt das GPC-Eluogramm des Blockcopolymers nach der Extrahierung von Polystyrol. Die Verschiebung des Molekulargewichts ist ein deutlicher Beweis für die Bildung von Polystyrol-block-Poly(2-vinylpyridin).

Ein zusätzlicher Beweis für die Entstehung des PS-b-P2VP Blockcopolymers ist der Löslichkeitstest in Methanol, wobei eine trübe Lösung beobachtet wird. Es ist zu erwähnen, dass Methanol ein bevorzugtes Lösungsmittel für den P2VP-Blockanteil und ein Ausfällungslösungsmittel für den Polystyrol-Blockanteil ist.

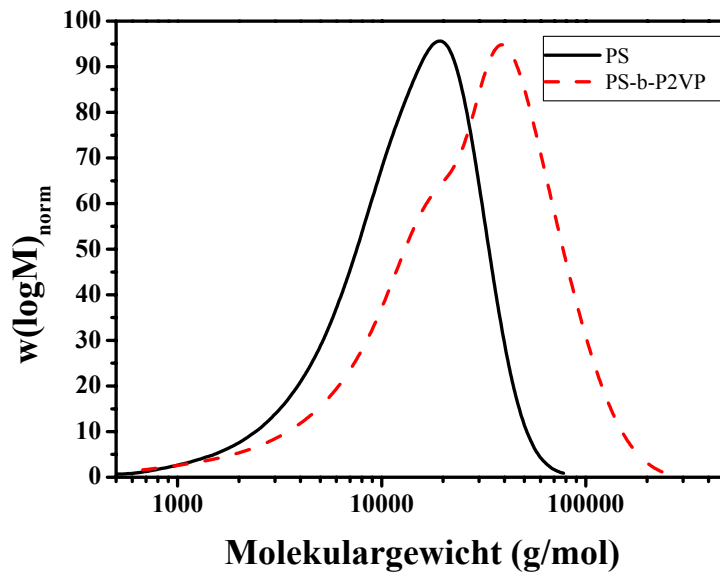


Abbildung IV-18: Bildung von Blockcopolymeren durch Reinitiiierung von Triazolinyll 1-3 endfunktionalisiertem PS in Gegenwart von 2-Vinylpyridin.

Zusammenfassung

Durch den Einsatz von Triazolinyll-terminierten Polystyrol als Makroinitiator in der Polymerisation von 2-Vinylpyridin bei 120 °C ist es gelungen ein Polystyrol-b-Poly(2-vinylpyridin) darzustellen. Allerdings ist nach der Reaktion eine weitere Fraktionierung des Polymers notwendig. Dabei hat sich ergeben, dass 40% des Polystyrols keine Initiierung gewährleisten konnten.

IV.2 Polymerisation von 2-Vinylpyridin

Die Ergebnisse der Polymerisationen von Styrol in Gegenwart der Triazolinyll 1-3 haben gezeigt, dass eine Änderung in der chemischen Struktur des Triazolinylls insbesondere mit einer elektronenziehenden Gruppe wie im Cyano-Triazolinyll einen deutlichen Einfluss auf das kontrollierende Gleichgewicht der Polymerisation hat. Nach dieser Erkenntnis stellen sich für die Untersuchung der Polymerisation von 2-Vinylpyridin unter Verwendung von 1-3 nun folgende Fragen:

- Kann die Polymerisation von 2-Vinylpyridin unter Zusatz von Triazolinyll 1-3 genauso gut wie bei der Polymerisation von Styrol kontrolliert werden?

- Beeinflusst die Polarität des Monomers 2-Vinylpyridin, das ein Dipolmoment von $\mu = 2,215 \text{ D}$ aufweist, die Reaktivität der schlafenden Spezies, wenn die Polymerisation kontrolliert verläuft?

Um diese Fragen zu klären, werden die Polymerisationen unter den Bedingungen der Styrolumsetzung durchgeführt und anschließend mit den gleichen Methoden analysiert.

IV.2.1 Kinetische Untersuchung

Zuerst werden die Autopolymerisation von 2-Vinylpyridin bei $120 \text{ }^\circ\text{C}$, die konventionelle radikalische Polymerisation und die Polymerisation unter Zusatz von Triazolinyll **1** untersucht. Sowohl die Autopolymerisation als auch die konventionelle Polymerisation dienen als Referenzexperimente für die kontrollierte radikalische Polymerisation.

IV.2.1.a Polymerisation unter Zusatz von Triazolinyll 1

Die Polymerisation von 2-Vinylpyridin kommt bei $120 \text{ }^\circ\text{C}$ in Substanz zur Durchführung. Als Initiator wird AIBN verwendet. Bei der Polymerisation in Gegenwart von **1** wird das Verhältnis „Gegenradikal“ zu Initiator wie bei der Polymerisation von Styrol auf 1,3 festgelegt. Die erhaltenen Poly(2-Vinylpyridin) werden nach Gefriertrocknung aus THF in Hexan gefällt. Die Molekulargewichte werden mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) in DMF bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ermittelt. Aufgrund der Wechselwirkung der Pyridinylgruppe mit dem Füllmaterial der Chromatographiesäule wird ein polares Lösungsmittel wie DMF als Eluent verwendet^[127,128]. Die analytischen Daten der Polymerisationen mit **1** sind in Tabelle IV-12 zusammengefasst. Die Entwicklung des Umsatzes mit der Zeit ist für alle drei durchgeführten Polymerisationen in Abbildung IV-19 dargestellt.

Es zeigt sich, dass gleich zu Beginn der Polymerisation hohe Umsätze erreicht werden (27% innerhalb 15 Minuten). Die Betrachtung der Molekulargewichtsentwicklung lässt erkennen, dass trotz wesentlicher Umsatzzunahme die Molekulargewichte eine geringe Zunahme aufweisen.

Tabelle IV-12: Polymerisation von 2-Vinylpyridin in Substanz mit AIBN als Initiator unter Zusatz von Triazolinyll I.

Exp.	Zusammensetzung	Zeit (h)	Umsatz %	M _n	M _w	M _w /M _n
4	2-Vinylpyridin: 100 mmol AIBN: 0,1 mmol Triazolinyll <u>I</u> : 0,13 mmol [2-VP] = 9,46 M [AIBN] = 9,46x10 ⁻³ M [<u>I</u>] = 12,30x10 ⁻³ M	0,25	27,2	31.300	63.500	2,03
		0,5	33,6	33.000	65.300	1,98
		0,75	37,4	34.500	66.200	1,92
		1	38,1	35.200	67.600	1,92
		1,5	46,6	41.200	78.700	1,91
		2	49,3	43.000	82.100	1,91
		3	52,1	45.200	86.300	1,91

Zeitliche Entwicklung des Umsatzes

Analog der Polymerisation von Styrol ist für die Geschwindigkeit der Polymerisation von 2-Vinylpyridin die gleiche Reihenfolge zu beobachten: die Autopolymerisation ist am langsamsten und die konventionelle Polymerisation am schnellsten. Dazwischen steht die Umsetzung unter Zusatz von Triazolinyll I. Der Einsatz des „Gegenradikals“ erniedrigt die Polymerisationsgeschwindigkeit gegenüber der freien radikalischen Polymerisation. Im Unterschied zur Polymerisation von Styrol ist hier jedoch bei keinem der Versuche ein linearer Anstieg von $\ln([M]_0/[M])$ zu verzeichnen (Abbildung IV-19).

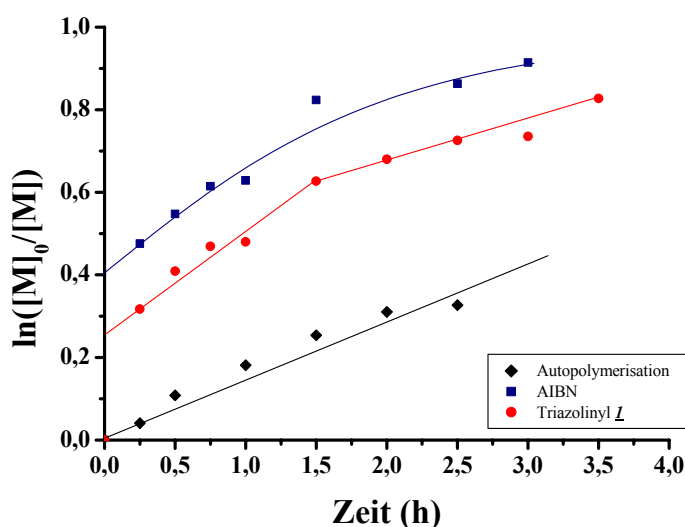


Abbildung IV-19: Polymerisation von 2-Vinylpyridin in Substanz bei 120 °C.

Dieses Verhalten hat folgende Gründe:

Hohe Umsätze werden im Falle der konventionellen radikalischen Polymerisation und der Polymerisation mit **I** schnell erreicht. Verantwortlich hierfür ist der quasi-vollständige Zerfall des Initiators AIBN bei 120 °C. Damit stehen gleich zu Beginn der Polymerisation eine hohe Konzentration an Radikalen zur Verfügung, die schnell eine große Anzahl von Poly(2-vinylpyridin)-Ketten starten. Man spricht hier auch von dem Initiator-Effekt.

Im Falle der konventionellen Polymerisation wird die Reaktion durch die Autoinitiierung des Monomers wie auch durch zunehmende Viskosität des Mediums, die die Terminierungsreaktionen minimiert, unterstützt.

Im Falle der Polymerisation in Gegenwart von **I** ist in der Anfangsphase der Polymerisation die Einstellung des kontrollierenden Gleichgewichts viel langsamer als die Initiierung und das Kettenwachstum. Daraus resultiert einerseits eine hohe Konzentration der aktiven Spezies, die zu einer vermuteten Kettenkombination führt. Andererseits findet bevorzugt der Zerfall von Triazolinyll statt, so dass nur wenige Ketten abgefangen werden. Dies ist in der ersten Stunde der Reaktion am nicht-linearen Verlauf der Zeit-Umsatz-Kurve zu erkennen. Aus diesem Grund kann die Gleichung I-2 für die Berechnung der Konzentration der aktiven Ketten und der Polymerisationsgeschwindigkeit nicht verwendet werden.

Anhand dieser Ergebnisse kann nicht mit Sicherheit bestätigt werden, dass es sich im Falle der Polymerisation von 2-Vinylpyridin unter Zusatz von Triazolinyll **I** um eine kontrollierte Polymerisation handelt. Die Zeit-Umsatz-Kurve unterscheidet sich zwar im weiteren Verlauf der Reaktion, zeigt aber nicht die typische Linearität.

Die Polymerisation von 2-Vinylpyridin unter Zusatz von TEMPO bei den gleichen Reaktionsbedingungen zeigt ähnliche Ergebnisse wie die hier vorliegenden, nämlich eine starke Zunahme des Umsatzes zu Beginn der Polymerisation und eine Abweichung von der Kinetik erster-Ordnung^[129].

Entwicklung des Molekulargewichts mit dem Umsatz

Betrachtet man die GPC-Eluogramme der Polymerisation von 2-Vinylpyridin in einer konventionellen Art und in Gegenwart von Triazolinyll **I** (Abbildung IV-20), so ergibt sich eine bimodale Verteilung für die Polymere ohne Zusatz von **I** gegenüber einer monomodalen Verteilung für die Polymere, die in Gegenwart von **I** hergestellt werden. Die mittels GPC

ermittelten Molekulargewichte werden in Abhängigkeit von dem Umsatz in Abbildung IV-21 graphisch dargestellt, um die bereits erwähnten Unterschiede zu belegen.

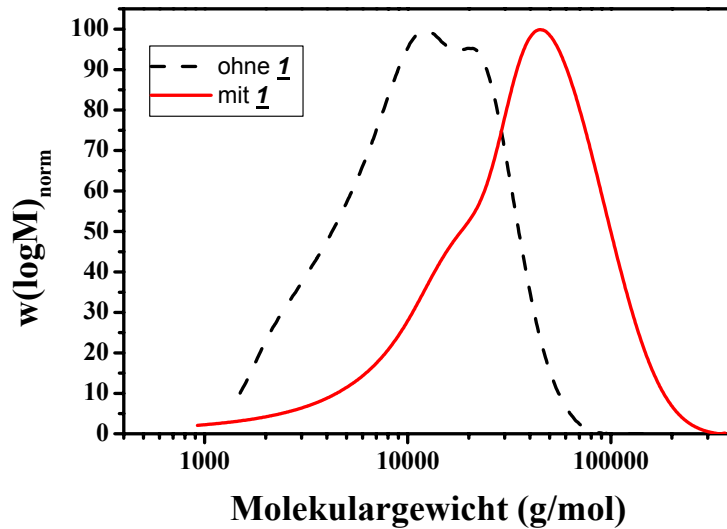


Abbildung IV-20: GPC-Eluogramm des Poly(2-vinylpyridin)s ohne und mit Zusatz von Triazolinyll 1 hergestellt.

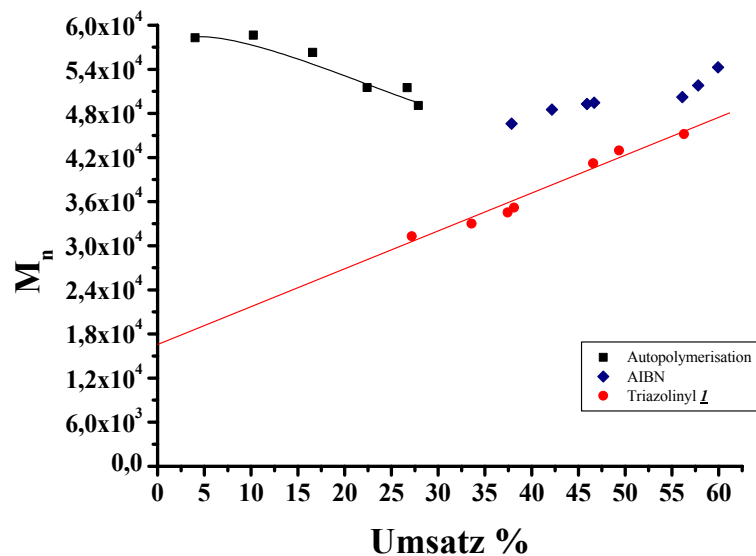


Abbildung IV-21: Molekulargewichtsentwicklung mit dem Umsatz der 2-Vinylpyridin-Polymerisationen bei unterschiedlichen Bedingungen.

Untersucht man die Ergebnisse der GPC-Experimente genauer, so zeigt sich, dass im Falle der Autopolymerisation eine Abnahme des Molekulargewichts mit dem Umsatz zu beobachten ist.

Man spricht auch von einer Depolymerisation. Die konventionelle radikalische Polymerisation zeigt keine auffällige Zunahme des Molekulargewichts. Bei der Polymerisation in Gegenwart von Triazolinyll 1 ist dagegen ein linearer Molekulargewichtsanstieg zu verzeichnen, der auf die Kontrolle der Polymerisation hindeutet. Die lineare Regression mit einem Korrelationskoeffizient von 0,99 bestätigt diesen Schluss.

Der Kurvenverlauf der Auftragung des Molekulargewichts gegen den Umsatz geht nicht wie bei einer kontrollierten radikalischen Polymerisation durch den Nullpunkt. Dieses Verhalten wurzelt im schnellen Zerfall des Initiators, der einen Überschuss an freien Radikalen gegenüber den Gegenradikalen produziert und so ein unkontrolliertes Kettenwachstum und einen rasanten Anstieg des Molekulargewichts zu Beginn der Polymerisation induziert.

Analog zu der schon besprochenen Polymerisation von Styrol (vgl. Tabelle IV-2) wird hier die gleiche Berechnung bezüglich der Konzentration der Ketten durchgeführt (Tabelle IV-13). Darin werden die ideale Konzentration der Ketten $[P_n]^{th}$ und die experimentelle ermittelten Konzentrationen $[P_n]^{exp}$ für 3 Umsätze berechnet. Aus diesen Daten wird das Verhältnis $([P_n]^x / [P_n]^{exp})$ abgeleitet, welches den Anteil der durch Nebenreaktionen gebildeten Ketten beschreibt.

Tabelle IV-13: Konzentration der Polymerketten (mol l^{-1}) der Polymerisation von 2-Vinylpyridin in Gegenwart von 1 bei 120 °C.

<i>Umsatz</i>	$[P_n]^{th}$	$[P_n]^{exp}$	$[P_n]^x$	$[P_n]^x / [P_n]^{exp}$
%	(mol l^{-1})	(mol l^{-1})	(mol l^{-1})	%
27	$3,78 \times 10^{-3}$	$8,4 \times 10^{-3}$	$4,62 \times 10^{-3}$	55
34	$3,78 \times 10^{-3}$	1×10^{-2}	$6,22 \times 10^{-3}$	62,2
52	$3,78 \times 10^{-3}$	$1,12 \times 10^{-2}$	$7,42 \times 10^{-3}$	66,25

Die Werte der letzten Spalten zeigen einen hohen prozentualen Anteil von neu gestarteten Ketten. Nach 15 Minuten bzw. 27% des Umsatzes (vgl. Tabelle IV-12) werden bereits 55 % neue Ketten durch die verschiedene Prozesse erzeugt. Diese sind neben der thermischen Initiierung die Übertragung von Protonen des P2VP sowie der Zerfall von Triazolinyll, welcher Phenylradikale liefert. Mit steigendem Umsatz ist zu erwarten, dass diese Anzahl noch mehr ansteigt. Dennoch zeigen die ermittelten Werte, dass nur 66% der Ketten für 52% Umsatz neu initiiert werden.

Aus diesen Daten ergibt sich, dass die Initiierung zu schnell gegenüber der Einstellung des Gleichgewichts erfolgt. Wahrscheinlich ist die Terminierungskonstante viel größer als die Deaktivierungskonstante. Mit steigendem Umsatz nimmt die Viskosität des Mediums zu, so dass die Terminierungsreaktionen unterdrückt sind. In diesem Fall hat ein Radikal mehr Möglichkeiten, die Ketten abzufangen, als am Anfang der Polymerisation.

Die Werte der Molekulargewichtsverteilung, die zwischen 2 und 1,91 liegen (Tabelle IV-12), überschreiten die theoretische Grenze, die für die kontrollierte radikalische Polymerisation angesetzt wird. Dies liegt an der kontinuierlichen Bildung von Ketten, wie es in Tabelle IV-13 gezeigt wird.

Zusammenfassung

Die Kontrolle der Polymerisation von 2-Vinylpyridin mit AIBN als Initiator bei 120 °C durch Triazolinyll 1 ist nicht vollständig. Es besteht eine Konkurrenz zwischen der irreversiblen Terminierung der Ketten und der reversiblen Deaktivierung der Ketten mittels Triazolinyll, die zu langsam gegenüber der Aktivierung ist. Aus diesem Grund befindet sich Triazolinyll 1 in einem ungebundenen Zustand, während die Kette wächst und terminiert. Daraus resultiert der Zerfall des Triazolinylls, das bei einer Temperatur von 120 °C eine Lebensdauer von 3 Minuten hat. Folglich ist die Bildung von weiteren neuen Ketten möglich. Die Konzentration an Radikalen in dem Reaktionsgemisch steigt an, wodurch die Terminierungsreaktionen bevorzugt werden. Es resultiert ein Anstieg der Konzentration an „toten Ketten“ und damit eine Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilung.

Eine starke und trotzdem reversible Bindung des Triazolinyllgegenradikals sollte eine Polymerisationskontrolle ermöglichen. In den folgenden Abschnitt soll deshalb untersucht werden, ob der Einsatz des polaren Cyano-Triazolinylls die Dissoziation der P2VP-Triazolinyll-Verbindung und somit den Verlauf der Polymerisation beeinflusst.

IV.2.1.b Polymerisation von 2-VP unter Zusatz von Triazolinyll 2 und 3

Die im vorangegangenen Kapitel (vgl. IV.1.2) detailliert besprochenen kinetischen Untersuchungen werden hier analog für die Polymerisation von 2-Vinylpyridin unter Zusatz der beiden Triazolinyllderivate 2 und 3 durchgeführt.

Tabelle IV-14: Polymerisation von 2-Vinylpyridin in Gegenwart von Biphenyl-Triazolinyll 2 und AIBN bei 120 °C.

Exp.	Zusammensetzung	Zeit (h)	Umsatz %	M _n	M _w	M _w /M _n
5	2-Vinylpyridin: 100 mmol AIBN: 0,1 mmol Triazolinyll <u>2</u> : 0,13 mmol [2-VP] = 9,46 M [AIBN] = 9,46x10 ⁻³ M [<u>2</u>] = 12,30x10 ⁻³ M	0,25	25	24.800	48.800	1,97
		0,5	28,7	25.800	50.800	1,97
		0,75	33,2	30.700	60.500	1,97
		1	37	33.500	63.300	1,89
		1,5	39,6	34.500	64.500	1,87
		2	45,3	39.000	71.700	1,84
		3	50,1	42.000	77.700	1,85

Tabelle IV-15: Polymerisation von 2-Vinylpyridin in Gegenwart von Cyano-Triazolinyll 3 und AIBN bei 120 °C.

Exp.	Zusammensetzung	Zeit (h)	Umsatz %	M _n	M _w	M _w /M _n
6	2-Vinylpyridin: 100 mmol AIBN: 0,1 mmol Triazolinyll <u>3</u> : 0,13 mmol [2-VP] = 9,46 M [AIBN] = 9,46x10 ⁻³ M [<u>3</u>] = 12,30x10 ⁻³ M	0,25	27	30.700	60.200	1,96
		0,5	33	31.600	61.000	1,93
		0,75	37,6	33.500	60.600	1,81
		1	41,2	34.900	62.800	1,80
		1,5	43,6	35.200	63.700	1,81
		2	46,5	37.000	65.500	1,77
		3	50,1	38.000	66.500	1,75

Ein Vergleich der zeitlichen Entwicklung der Umsätze der beiden Polymerisationen zeigt keinen Unterschied der beiden Additive. In beiden Fällen wird nach fünfzehnminütiger Reaktionszeit ein Umsatz von 15% erzielt, der innerhalb von drei Stunden auf 50% zunimmt. Der Anstieg der Molekulargewichte erscheint mit Biphenyl-Triazolinyll 2 ausgeprägter als im Falle von 3. Die Analyse der Molekulargewichtsverteilungen zeigt, dass etwas geringere Polydispersitäten mit Cyano-Triazolinyll 3 erzielt werden. Es wird eine Polydispersität von 1,75 bei M_n=38.000 mit Triazolinyll 3 gegenüber einem Wert von 1,84 für ein gleiches M_n im Falle von Biphenyl-Triazolinyll 2 erhalten.

Zeitliche Entwicklung des Umsatzes

Für einen einfachen Vergleich der Wirkung der Triazolinylyle untereinander werden die kinetischen Daten in Abbildung IV-22 graphisch dargestellt.

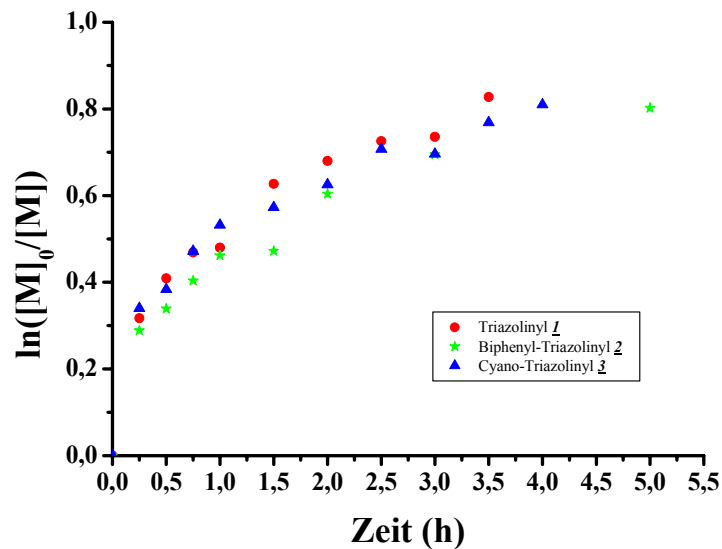


Abbildung IV-22: Polymerisation von 2-Vinylpyridin in Gegenwart von Triazolinylyl 1 sowie dessen Derivaten 2 und 3.

Abbildung IV-22 zeigt, dass sich unabhängig von den verwendeten Radikalen der Verlauf der Graphen nicht unterscheidet. Dieses Verhalten kann nur durch das Modell des stationären Zustands erklärt werden, da hier die Polymerisationsgeschwindigkeit von der Natur des „Gegenradikales“ unabhängig ist. Die Polymerisation wird nur von dem Gleichgewicht zwischen initiierten und terminierten Ketten gesteuert. Ein weiterer Grund für diese Beobachtung ist die Instabilität der Verbindung P2VP-Triazolinylyl. Dadurch ist das Gleichgewicht stark auf die „aktive Seite“ verschoben. Das hat zu Folge, dass einerseits die Konzentration der Radikale zunimmt und die Ketten terminiert werden und dass sich andererseits das „Gegenradikal“ im freien Zustand befindet, was zu dessen Zersetzung führt und damit einen Verlust an Radikalfänger verursacht. Dieses Verhalten führt zum Verlust der Polymerisationskontrolle und steigert somit die Konzentration an „toten Ketten“.

Betrachtet man für die drei Polymerisationen die Auftragung des Molekulargewichts in Abhängigkeit vom Umsatz, zeigt sich im Unterschied zur vorher diskutierten Polymerisation von Styrol eine Abhängigkeit vom verwendeten „Gegenradikal“. Auffällig ist der geringe Anstieg von M_n im Falle des Cyano-Triazolinylyl-Systems, während eine erhebliche Zunahme bei Biphenyl-Triazolinylyl zu verzeichnen ist. Dieses Verhalten kann durch die unterschiedliche

thermische Stabilität des „Gegenradikales“ und die Dissoziation des P2VP-Triazolinyln-Addukts erklärt werden. Da Cyano-Triazolinyln **3** eine höhere Zerfallskonstante gegenüber den anderen Radikalen aufweist, läuft der Terminierungsprozess schneller als bei diesen ab. Aufgrund dessen werden nur kleine Molekulargewichte erzielt.

Im Biphenyl-Triazolinyln-System ist das Gleichgewicht mehr auf die Seite der „schlafenden Spezies“ verschoben. Diese Aussage stützt sich auf die Zunahme des M_n bei 40%-igem Umsatz. Der +M-Charakter der Phenylgruppe (vgl. III.3) stabilisiert die Verbindung P2VP-Triazolinyln und minimiert die Terminierungsreaktionen. Dieser Schluss legt die Vermutung nahe, dass die Bindungsenergie des P2VP-Cyano-Triazolinyln-Addukts kleiner als die des P2VP-Biphenyl-Triazolinyln- und P2VP-Triazolinyln-Addukts ist.

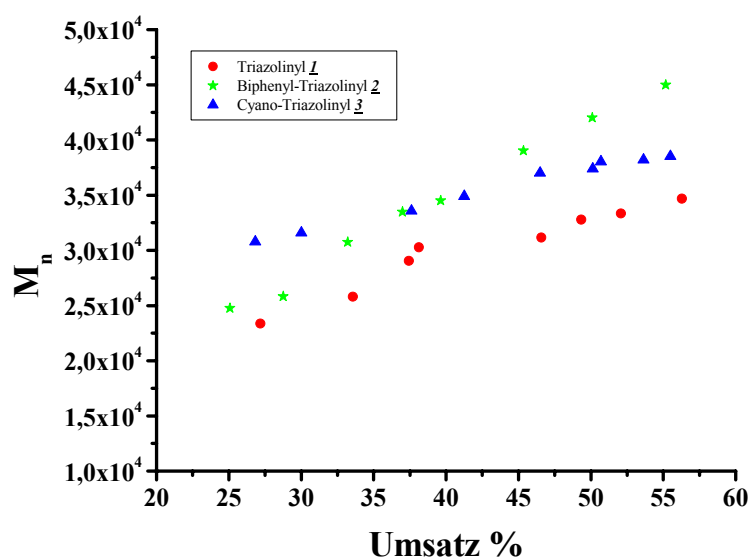


Abbildung IV-23: Auftragung der Molekulargewichtsentwicklung gegen den Umsatz der Polymerisationen von 2-VP unter Zusatz von verschiedenen „Gegenradikalen“.

IV.2.1.c Diskussion der Ergebnisse

Die radikalische Polymerisation von 2-Vinylpyridin unter Zusatz von Triazolinyln **2** und **3** unterscheidet sich nicht von der mit Triazolinyln **1**. Die Reaktion wird stark von dem polaren Charakter des verwendeten Monomers beeinflusst. Am Anfang der Polymerisation nimmt die Konzentration der Radikale zu, was zu Abbruchreaktionen der Ketten und infolgedessen zu einer unkontrollierten Polymerisation führt. Die Einstellung des kontrollierenden Gleichgewichts ist zu langsam gegenüber dem Wachstum- und Terminierungsprozess. Darüber hinaus wirkt sich die

Polarität des Monomers auf die Aktivierungskonstante aus, wobei die Frequenz der Aktivierung der Ketten in einem polaren Medium stark beschleunigt wird, wie es in der Arbeit von Fukuda herausgestellt wird^[88]. Daraus resultiert eine Erhöhung der Konzentration der aktiven Spezies in dem Polymerisationsmedium, was die Bildung der toten Ketten wiederum stark bevorzugt.

Die Zeit-Umsatz-Auftragung sowie die Linearität der Molekulargewichtsentwicklung mit steigendem Umsatz zeigen, dass es sich weder um eine kontrollierte radikalische Polymerisation, wie mit Styrol unter den gleichen Bedingungen, noch um eine konventionelle radikalische Polymerisation, wie bei der Polymerisation ohne Gegenradikal, handelt. Der Einsatz von Triazolinyll bewirkt jedoch eine „anscheinend Kontrolle“. Die reversible Deaktivierung der Ketten mit Triazolinyll ist allerdings gegenüber der irreversiblen Terminierungsreaktion langsam.

IV.2.1.d Simulation der Polymerisation von 2-Vinylpyridin

Um die Anwesenheit des Aktivierungs/Deaktivierung-Gleichgewichts nachzuweisen, wird die Computersimulation mittels Predici unter Annahme durchgeführt, dass die Polymerisation von 2-Vinylpyridin nach dem gleichen Modell wie Styrol verläuft. Daher werden wie im Falle der Polymerisation von Styrol die dort diskutierten Elementarreaktionen herangezogen. Die Wachstumskonstante k_p sowie die Terminierungskonstante k_t sind aus dem *Polymer Handbook* übernommen^[130]. Die verwendeten Geschwindigkeitskonstanten sind in Tabelle IV-16 aufgeführt. Da sich die Autopolymerisation von Styrol nicht von der von 2-Vinylpyridin unterscheidet, werden für die beiden Polymerisationen die gleichen thermischen Initiierungskonstanten benutzt.

Tabelle IV-16: Parameter für die Simulation der Polymerisation von 2-Vinylpyridin bei 120 °C.

k_{ini} (s^{-1})	$k_{i\ddot{t}her}$ ($l^2 mol^{-2} s^2$)	k_p ($l mol^{-1} s^{-1}$)	$k_{rek\ddot{o}m}$ ($l mol^{-1} s^{-1}$)	$k_{TH\ zerf}$ (s^{-1})	$k_{TH\ \ddot{u}ber}$ ($l mol^{-1} s^{-1}$)	$k_{TH\ dis}$ (s^{-1})	k_{Tzerf} (s^{-1})
$1,32 \times 10^{-2}$	$5,6 \times 10^{-10}$	$1,86 \times 10^2$	$3,3 \times 10^7$	5×10^{-3}	1×10^{-2}	1×10^{-5}	$4,56 \times 10^{-3}$

Die in Abbildung IV-24 und Abbildung IV-25 dargestellten Graphen zeigen einen Vergleich der aus den theoretischen Modell ermittelten Werte mit den experimentellen Daten. Hier wird nur die Polymerisation von 2-Vinylpyridin in Gegenwart von Triazolinyll **1** simuliert, da sich die analogen Prozesse mit **2** bzw. **3** annähernd gleich wie **1** verhalten.

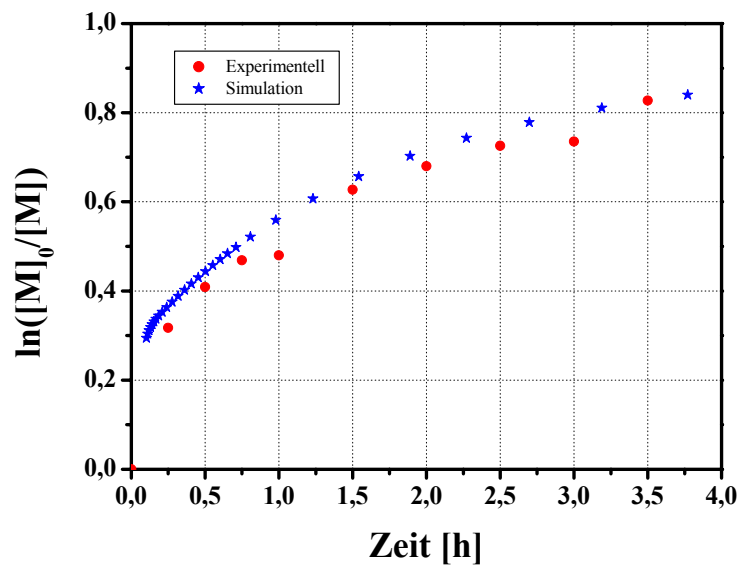


Abbildung IV-24: Theoretisch und experimentell bestimmte Umsätze der Polymerisation von 2-VP unter Zusatz von Triazolinyll 1 bei 120 °C.

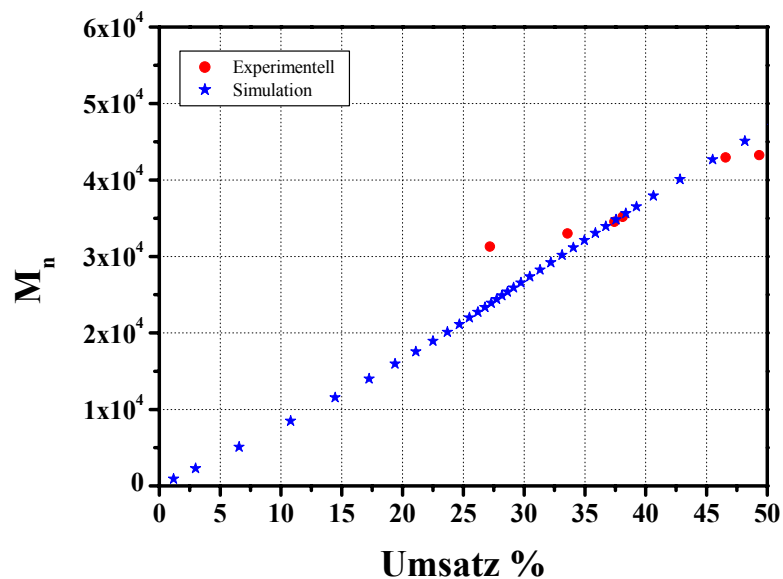


Abbildung IV-25: Theoretisch und experimentell bestimmte Molekulargewichte der Polymerisation von 2-Vinylpyridin bei 120 °C.

Sowohl die ermittelten Umsätze als auch die Molekulargewichte stimmen mit den experimentellen Werten überein. Diese gute Übereinstimmung mit dem vorgeschlagenen theoretischen Modell für die Polymerisation von 2-Vinylpyridin beweist somit die Einstellung des

kontrollierenden Gleichgewichts. Die aus der Simulation ermittelten Aktivierungs-, Deaktivierungs- und Gleichgewichtskonstanten sind in der folgenden Tabelle dargestellt.

Tabelle IV-17: Ermittelten Aktivierungs-, Deaktivierungs- und Gleichgewichtskonstante für die Simulation der Polymerisation von 2-Vinylpyridin und Styrol mit 1.

Konstanten	$k_{akt} (s^{-1})$	$\tau_{akt} (s)$	$k_{deak} (s^{-1} l mol^{-1})$	$K (mol l^{-1})$
2-Vinylpyridin	1×10^{-2}	100	1×10^9	1×10^{-11}
Styrol	1×10^{-3}	1000	5×10^7	2×10^{-11}

Aus diesen Konstanten ergibt sich, dass die Gleichgewichtskonstante im Bereich von 10^{-10} - 10^{-12} bleibt. Deutlich zu erkennen ist die hohe Frequenz der Aktivierung (τ_{akt}) in der Polymerisation von 2-Vinylpyridin im Vergleich zu der von Styrol.

Die hier ermittelten Werte der Aktivierungskonstante k_{akt} bestätigen somit die in Abschnitt IV.1.2 diskutierten Ergebnisse. Zwar erfolgt die Deaktivierung schnell aber dies reicht nicht aus, um eine Kontrolle der Polymerisation zu erlangen. Dieses Faktum hat zur Folge, dass die Ketten sich die meiste Zeit der Reaktion im aktiven Zustand befinden, was zur Begünstigung der Terminierungsreaktion führt.

Zusammenfassung

Der Einsatz von Triazolinylen 2 und 3 in der radikalischen Polymerisation von 2-Vinylpyridin zeigt somit keinen deutlichen Unterschied gegenüber der unsubstituierten Verbindung. Die Polymerisation weicht von der kontrollierten radikalischen Polymerisation ab, folgt aber andererseits keinem konventionellen Verlauf.

Mittels Computer-Simulation wird nachgewiesen, dass ein Aktivierungs- /Deaktivierungsprozess tatsächlich stattfindet, dass aber die hohe Frequenz der Aktivierung zu einer hohen Konzentration der aktiven Spezies während der Reaktion führt. Dies resultiert aus dem polaren Charakter der 2-Vinylpyridin-Einheit, der sich auf die P2VP-Triazolinyln-Bindung auswirkt.

Ein weiterer Beweis für die Einstellung des Gleichgewichts zwischen aktiver und schlafender Spezies konnte durch die Analyse der Endgruppe geliefert werden, denn die schlafenden Ketten tragen den Radikalfänger als Endgruppe.

IV.2.2 Analyse der Endgruppen

Um die Endfunktionalisierung von Poly(2-vinylpyridin) mit Triazolinylnyl zu beweisen, ist die MALDI-TOF-Massenspektrometrie besonders geeignet. Diese Methode kann auch wertvolle Information über den Mechanismus der Reaktion liefern.

IV.2.2.a MALDI-TOF-Massenspektrometrie

Die unter Zusatz von Triazolinylnyl I hergestellten Poly(2-vinylpyridin)e werden unter Verwendung von Dithranol und verschiedener Trifluoroacetat-Salze als Matrix untersucht. Abbildung IV-26 zeigt eines von diesen Spektren mit Natriumtrifluoracetat. Im Gegensatz zu den MALDI-TOF-Massenspektren von Polystyrol werden bei Poly(2-vinylpyridin) klare Verteilungen erzielt. Die gute Auflösung lässt sich auf eine mögliche Wechselwirkung zwischen P2VP und der Matrix zurückführen.

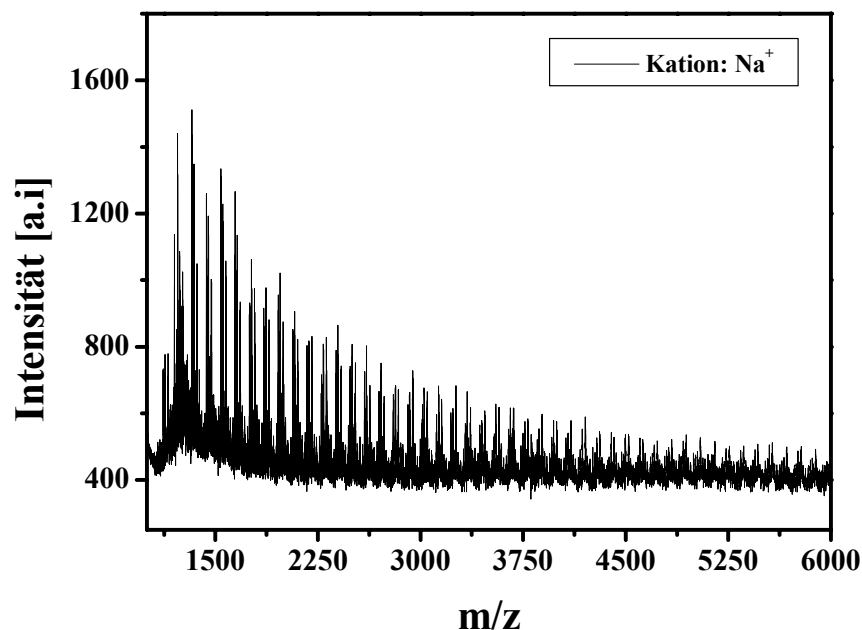


Abbildung IV-26: MALDI-TOF-MS des Poly(2-vinylpyridin)s gemessen in Dithranol und Natrium als Kation.

Neben dem Einsatz von Natriumtrifluoracetat als Kationenquelle werden auch andere Salze eingesetzt. Die in Abbildung IV-27 bis Abbildung IV-30 dargestellten Spektrenausschnitte sind sehr aufschlussreich zur Strukturaufklärung der erhaltenen Poly(2-vinylpyridine). Es sei

angemerkt, dass einige Serien unabhängig vom eingesetzten Salz detektiert werden, während andere nur in Gegenwart bestimmter Kationen desorbiert werden^[131].

Ein weiterer Vorteil der Methode besteht darin, dass sie Aufschluß über die entstandenen Spezies liefern kann. Damit ist es möglich, eventuell entstandene Nebenprodukte zu identifizieren. Eine Quantifizierung der Anteile ist jedoch nicht möglich, da eine unterschiedliche chemische Struktur zu unterschiedlichem Desorptionsverhalten führt.

Aus dem Syntheseweg werden ein Poly(2-vinylpyridin) mit Triazolanyl-Endgruppe und Initiator-Fragment bzw. ein „schlafendes“ und ein „totes“ Polymer erwartet. Anstatt zweier Polymerverteilungen werden jedoch aus der Massenanalyse mit verschiedenen Kationisierungsagenzien sechs Endgruppenverteilungen im Abstand von 103 Da festgestellt, was der Masse einer Monomereinheit entspricht. Diese sind in der Abbildung IV-27 bis Abbildung IV-30 gekennzeichnet und in der Tabelle IV-18 aufgelistet.

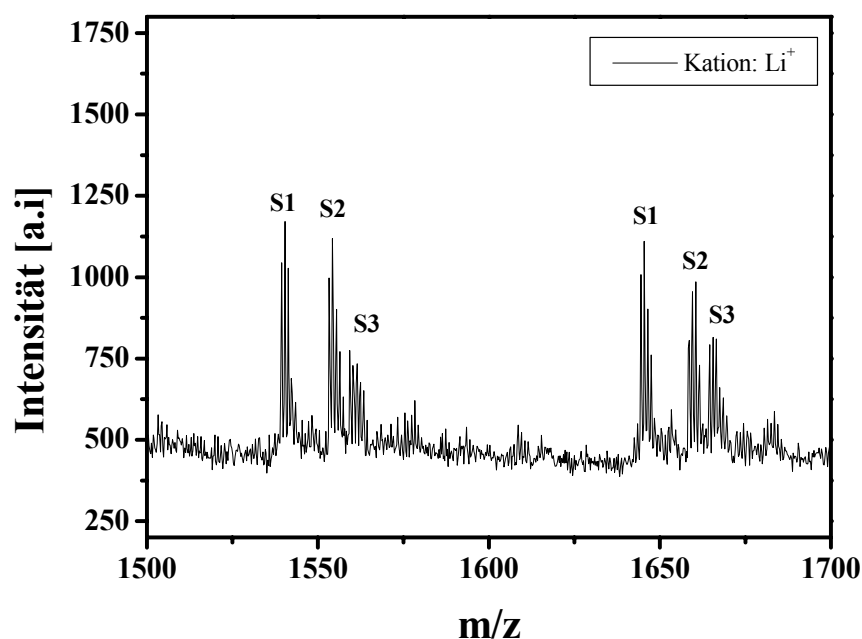


Abbildung IV-27: MALDI-TOF-MS-Ausschnitt des Poly(2-vinylpyridin)-Triazolinyls 1 gemessen mit Lithium-Salz.

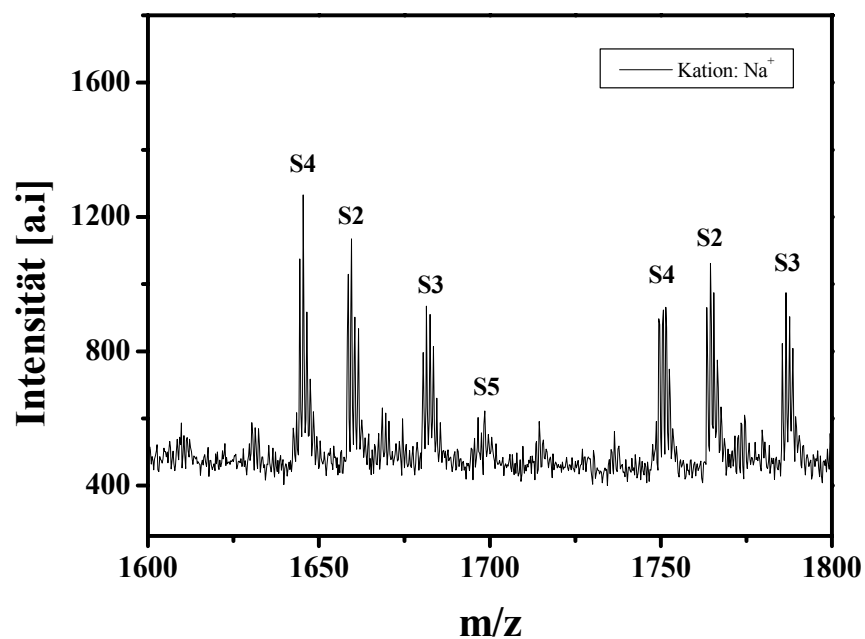


Abbildung IV-28: MALDI-TOF-MS-Ausschnitt des Poly(2-vinylpyridin)-Triazolinyls 1 gemessen mit Natrium-Salz.

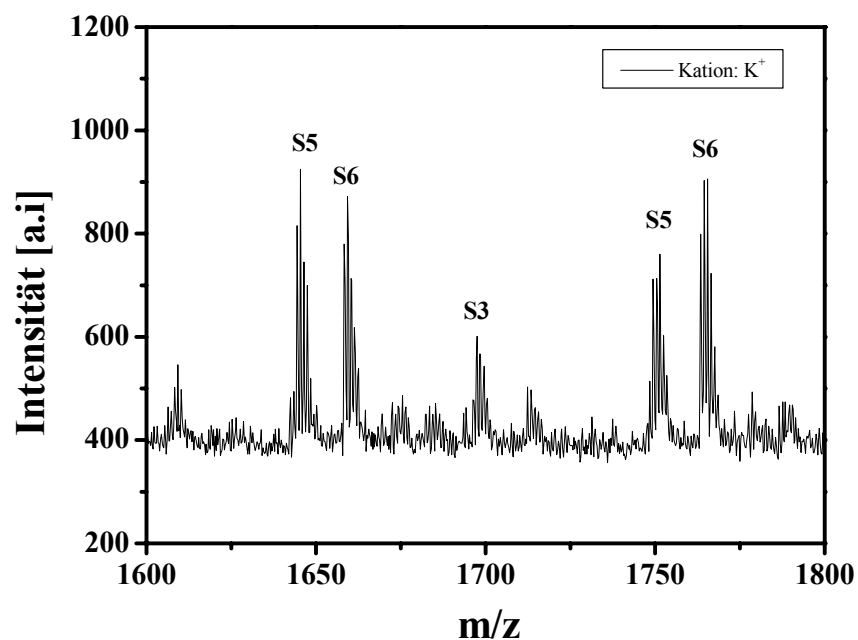


Abbildung IV-29: MALDI-TOF-MS-Ausschnitt des Poly(2-vinylpyridin)-Triazolinyls 1 gemessen mit Kalium-Salz.

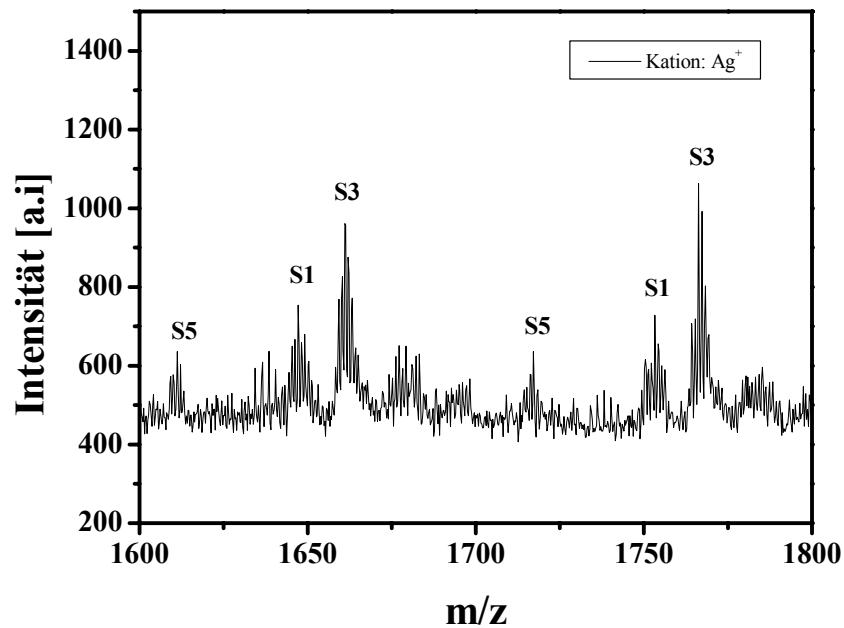


Abbildung IV-30: MALDI-TOF-MS-Ausschnitt des Poly(2-vinylpyridin)-Triazolinyls 1 gemessen mit Silber-Salz.

Wenn das MALDI-Spektrum mit Lithium als Kation gemessen wird (Abbildung IV-27), werden 3 Serien (S1 bis S3) zugeordnet, während in Gegenwart von Natrium (Abbildung IV-28) zwei zusätzliche Serien (S4 und S5) identifiziert werden können. Die Struktur S1 ist jedoch in diesem MALDI-Spektrum nicht mehr sichtbar. Im Spektrum mit Kalium als Kation kann neben den Serien S3 und S5 die neue Serie S6 zugeordnet werden. Alle diese Strukturen entsprechen Produkten aus dem vorgestellten Modell der Polymerisation (vgl. Abbildung IV-10). Von 6 identifizierten Strukturen gehören 4 zu den „toten Ketten“ (S2, S3, S4 und S6), was in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Tabelle IV-13 steht. 2 Strukturen davon S1 und S5 entsprechen „schlafenden“ oder „lebenden“ Ketten, die durch Erhitzung aktiviert werden können, um die Bildung von amphiphilen Blockcopolymeren zu bewirken.

Tabelle IV-18: Die identifizierten Strukturen aus den MALDI-TOF-MS-Spektren.

Signal	Struktur	Molmasse
S1		$M = 135 + n \times 103 + 374$
S2		$M = 205 + n \times 103 + 1$
S3		$M = 135 + n \times 103 + 77$
S4		$M = 1 + n \times 103 + 77$
S5		$M = 68 + n \times 103 + 374$
S6		$M = 68 + n \times 103 + 1$

Anhand der identifizierten Strukturen kann den Mechanismus der Polymerisation rekonstruiert werden

Die Initiierung erfolgt durch:

- die AIBN-Fragmente (S6 und S5), die auch Nebenprodukte bilden können (S1 und S3);
- die Autopolymerisation (S2);
- die Funktion des Phenylradikals, das aus der Triazolinylersetzung entsteht (S4).

Die Terminierung von Poly(2-vinylpyridin) erfolgt durch:

- Angriff des Triazolinyls, wobei die schlafende Kette reversibel abspaltbar ist (S1 und S5),
- Disproportionierung (S2, S4 und S6).

IV.2.2.b UV-VIS-Spektroskopie

Analog zu IV.1.4.b werden hier auch die UV-Absorption von Poly(2-vinylpyridin) (P2VP-1, P2VP-2 und P2VP-3) in Dichlormethan gemessen, um den Endfunktionalisierungsgrad zu bestimmen. Diese Resultate fasst Tabelle IV-19 zusammen.

Tabelle IV-19: Endfunktionalisierungsgrad des Triazolinyl-terminierten Poly(2-vinylpyridin).

Polymer	P2VP- <u>1</u>		P2VP- <u>2</u>		P2VP- <u>3</u>	
M_n (g/mol)	31.300	35.200	25.800	33.500	30.700	34.900
Endfunktionalisierungsgrad	64 %	42 %	69,33 %	46,18 %	64,45%	43,34 %

Die Endfunktionalisierung des P2VP mit Triazolinyl 1-3 ist im Vergleich zu Polystyrol gering. Die vorliegenden Daten stimmen allerdings mit den ermittelten Ergebnissen in Tabelle IV-13 überein.

IV.2.3 Reinitiierung und Bildung von Blockcopolymeren

Nach der qualitativen und quantitativen Analyse der Endgruppe soll nun geprüft werden, ob die hergestellten P2VP eine Kettenverlängerung und eine Blockcopolymerisation eingehen können.

IV.2.3.a Reinitiierung

Für dieses Experiment werden 100 mg von Poly(2-vinylpyridin) ($M_n = 31300$, $M_w/M_n = 2,03$) in 1 mL 2-Vinylpyridin gelöst. Die Lösung wird dreimal entgast und zur Reaktion bei 120 °C

gebracht. Nach einer Stunde wird die Reaktionsmischung in Benzol gelöst und gefriergetrocknet. Gravimetrisch wird ein Umsatz von 30% erhalten. Für die GPC-Analyse wird das Polymer aus THF in Hexan gefällt. Das erhaltene Molekulargewicht ist in Tabelle IV-20 dargestellt.

Tabelle IV-20: Reinitiiierungsexperiment unter Zusatz von Poly(2-vinylpyridin)-Triazolinyll I als Makroinitiator.

Experiment	VP-Triazolinyll <u>I</u>	Nach 1 Stunde	
VP1	$M_n = 31300$ $M_w/M_n = 2,03$	Umsatz = 30%	$M_n = 32000$ $M_w/M_n = 3,30$

Eine Verschiebung des Molekulargewichts wird zwar nicht beobachtet, es wird jedoch ein P2VP mit einer höheren Polydispersität als der Makroinitiator erhalten. Außerdem zeigt das GPC-Eluogramm eine bimodale Verteilung. Dies ergibt sich aus dem hohen Anteil an „toten Ketten“ und dem niedrigen Endfunktionalisierungsgrad, die keine Kettenverlängerung gewährleisten.

IV.2.3.b Blockcopolymerisation

Nach dem Einsatz von Polystyrol als Makroinitiator für die Darstellung des PS-b-P2VP-Blockcopolymers wird nun der konträre Weg genommen. P2VP wird als Makroinitiator für die Polymerisation von Styrol bei 120 °C eingesetzt. Daher werden 100 mg P2VP-I ($M_n = 31300$ g / mol, $M_w/M_n = 2,03$) mit 1 mL Styrol eingesetzt. Das Gemisch wird dreimal entgast und in Ölbad bei 120 °C gestellt. Nach einer Stunde wird die Reaktion abgebrochen, das Polymerisat ins Benzol gelöst und anschließend gefriergetrocknet. Es wird ein Molekulargewicht von $M_n = 45000$ g / mol erhalten. Die GPC-Eluogramm zeigt eine bimodale Verteilung. Daher wird das Polymer fraktioniert, um nicht reagiertes P2VP zu eliminieren. Die Fraktionierung des Polymers erfolgt in Methanol, wobei Methanol ein gutes Lösungsmittel für den Makroinitiator ist, während sich mit dem Blockcopolymer eine trübe Lösung ergibt.

Das Polymer wird in 20 mL THF gelöst. Dazu wird Methanol langsam unter Rühren addiert, bis sich eine Trübung bildet. Es wird dann tropfenweise Methanol zugegeben, bis ein gelartiger Niederschlag entsteht und die Lösung klar wird. Diese wird abdekantiert. Der Niederschlag enthält das Blockcopolymer, während das P2VP sich in Lösung befindet. Der Niederschlag und die Lösung werden in Benzol gefriergetrocknet. Daraus werden 65 mg von P2VP isoliert, was einem Endfunktionalisierungsgrad des Makroinitiators von 35% entspricht. Von dem

Blockcopolymer werden 170 mg erhalten. Die Analyse des Molekulargewichts zeigt allerdings eine geringe Verschiebung zu höheren Molekulargewichten und eine Molmasse von $M_n = 38000 \text{ g/mol}$ ($M_w/M_n = 2,5$).

Zusammenfassung

Das Reinitiiierungsexperiment hat gezeigt, dass eine Kettenverlängerung von Poly(2-vinylpyridin) zwar möglich ist, es werden aber bimodale und breite Verteilungen erhalten. Grund dafür ist einerseits der niedrige Funktionalisierungsgrad des Triazolinyll 1-terminierten P2VPs (64%), andererseits erfolgt die Addition des Monomers zu den aktiven Ketten zu schnell gegenüber der Deaktivierung. Außerdem weisen die hohe Polydispersität und das unveränderte Molekulargewicht auf den Zerfall des Gegenradikals hin, so dass kein Gleichgewicht mehr vorliegt.

Zunächst wird P2VP als Makroinitiator für die Darstellung von P2VP-b-PS eingesetzt. Die GPC-Eluogramm zeigte eine bimodale Verteilung, so dass eine Fraktionierung des Polymers erforderlich war. Dies gelingt in Methanol. Dabei wird das nicht reagiertes P2VP isoliert ; somit bestätigt sich der geringen Funktionalisierungsgrad des P2VPs. In der Tat haben 65% des P2VPs nicht reagiert.

IV.3 Zusammenfassung des Kapitels

Im diesem Kapitel wurden die radikalische Polymerisation, die Endfunktionalisierung und die Bildung von Blockpolymeren von zwei autopolymerisierbaren Monomeren untersucht und diskutiert. Styrol und 2-Vinylpyridin wurden in Substanz bei 120 °C mit drei Initiierungssystemen polymerisiert: der konventionellen mit AIBN, der thermischen und der mit AIBN in Gegenwart von Triazolinyll 1-3. Bei allen vorliegenden Systemen war die Konzentration der aktiven Ketten $[P\bullet]$ der entscheidende Faktor für die Kinetik der Polymerisation, die Entwicklung der Molekulargewichte und die Polydispersitäten. Die Besonderheiten beider Polymerisationen sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Tabelle IV-21: Vergleich der Polymerisation von Styrol mit der von 2-Vinylpyridin unter Zusatz der Triazolinylyle 1-3

	Styrol	2-Vinylpyridin
Polarität (Dipolmoment)	0,375 D	2,215 D
Polymerisation	kontrolliert	„anscheinend“ kontrolliert
Frequenz der Aktivierung τ_{akt}	ca. 17 Minuten	Ca. 2 Minuten
Gleichgewicht	dynamisch	langsam: Terminierungsreaktionen
Triazolinylyl Derivate	Unterschiedliche Verhalten	Kein Effekt
Endfunktionalisierung	f < 90 %	f < 64 %
Reinitiierung	Monomodal ^[25]	bimodal
Blockcopolymerisation	PS-b-P2VP	P2VP-b-PS

Die Geschwindigkeit der Polymerisation sowohl von Styrol als auch von 2-Vinylpyridin in Gegenwart von Triazolinylyl ist mit der thermischen Autopolymerisation nicht identisch, wie es bei den Nitroxid-Systemen der Falle ist. Dies liegt an dem „Selbstregulierungsmechanismus“, welcher für eine Erzeugung von neuen initiierenden Spezies zusätzlich zur Autopolymerisation und für eine Eliminierung des Überschusses an „Gegenradikal“ sorgt.

Die Polymerisation von 2-Vinylpyridin in Gegenwart von Triazolinylyl unterscheidet sich trotz gleicher Bedingungen und ähnlicher Wachstumskonstanten (2-VP: $k_p = 1,86 \times 10^2$ und Styrol: $k_p = 2 \times 10^3$) in einer Reihe von Punkten von der von Styrol. Während bei der Polymerisation von Styrol unter Zusatz von Triazolinylylen 1-3 alle Kriterien für eine kontrollierte radikalische Polymerisation erfüllt werden, weicht die Polymerisation von 2-Vinylpyridin von diesen Kriterien ab. Allerdings kann mittels Computersimulation nachgewiesen werden, dass die Polymerisation von 2-Vinylpyridin unter Steuerung eines Gleichgewichts zwischen aktiven und schlafenden Ketten verläuft. Mit Hilfe der Simulation der Polymerisation ist es gelungen, die

Aktivierungs- und Deaktivierungskonstante zu bestimmen. So wird herausgefunden, dass die Frequenz der Aktivierung in der Polymerisation von 2-Vinylpyridin 8-mal höher als von Styrol ist. Daher ist die Einstellung des Gleichgewichts am langsamsten in der Polymerisation von 2-Vinylpyridin, was zu einem Verlust an „Gegenradikal“ durch Zersetzung führt. Im Gegensatz dazu verläuft die Polymerisation von Styrol kontrolliert. So zeigt die Berechnung der Konzentration der Ketten, die nach dem vollständigen Zerfall des Initiators erzeugt werden, dass beispielsweise für einen identischen Monomerumsatz (28%) 22% neue Polystyrol-Ketten gegenüber 55% Poly(2-vinylpyridin)-Ketten gebildet werden. Deswegen zeigen die Poly(2-vinylpyridine) den niedrigsten Endfunktionalisierungsgrad, wie die bimodale Verteilung nach dem Reinitiiierungsexperiment bei 120 °C belegt. Im Gegensatz dazu werden monomodale Verteilungen für die verlängerten Polystyrol-Ketten erhalten.

Der Einsatz von Triazolinylderivaten, Biphenyl-Triazolinyll 2 und Cyano-Triazolinyll 3, in der Polymerisation von Styrol führt zu einem *persistent radical effect*, wobei die Polarität der Cyano-Verbindung die Aktivierungsfrequenz beeinflusst und eine schnellere Polymerisation als mit Triazolinyll 1 und 2 bewirkt. Im Gegensatz dazu wird in der Polymerisation von 2-Vinylpyridin dieser Effekt nicht verzeichnet. Ein „persistent radical effect“, welcher aus dem Abbruch des Primärradikals resultiert, und die langsame Einstellung des kontrollierenden Gleichgewichts am Anfang der Polymerisation werden für die Polymerisation von Styrol in allen drei Fällen beobachtet.

V Kontrollierte radikalische Polymerisation von Methacrylaten

In dem vorangegangenen Kapitel konnte gezeigt werden, dass die radikalische Polymerisation autopolymerisierbarer Monomere unter Zusatz von Triazolinyll und seinen Derivaten kontrolliert werden kann. In den folgenden Kapiteln soll die radikalische Polymerisation von Methacrylaten, die keine Autopolymerisation aufweisen, in Gegenwart von Triazolinyll **1-3** untersucht werden. Aufgrund der herausragenden Eigenschaftskombination von hoher Transparenz und Festigkeit, ausgezeichneter Witterung und Langzeitstabilität in Verbindung mit einer einfachen Verarbeitbarkeit sind die Methacrylate von großem Interesse, nicht nur in der Kunststoffindustrie, sondern auch im akademischen Bereich.

Ein Vergleich der Untersuchungen der kontrollierten radikalischen Polymerisation von Methacrylaten in der Literatur ist, wie im Falle von Styrol und 2-Vinylpyridin, leider nicht möglich, da es zur Zeit außer Triazolinyll **1** keine „Gegenradikale“ gibt, die eine kontrollierte Umsetzung dieses Monomers erlauben^[25]. Eine Ursache dafür ist die starke Neigung von Methacrylsäureesterradikalen zur Disproportionierung unter β -Eliminierung der Methylgruppe. Dies bewirkt bei der Polymerisation von Methacrylaten unter Zusatz von Nitroxiden eine Abspaltung aus der schlafenden Spezies in Form von Hydroxylaminen. Die Folge ist eine annähernde Inhibierung der Polymerisation von Methacrylaten, wobei nur Oligomere erhalten werden. Im Gegensatz dazu ermöglicht Triazolinyll aufgrund seines „Selbstregulierungsmechanismus“ die Kontrolle der radikalischen Polymerisation von Methylmethacrylat (MMA) und Butylmethacrylat (BMA)^[81,82]. Die Untersuchungen der Polymerisationen unter Zusatz von Triazolinyll **1-3** werden an folgenden Monomeren durchgeführt:

- Methylmethacrylat (MMA),
- Ethylmethacrylat (EMA),
- N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat (DMAEMA).

Angestrebt wird dabei eine quantitative kinetische Behandlung der Polymerisation dieser Monomeren in Gegenwart von **1-3**.

V.1 Polymerisation von Methylmethacrylat

V.1.1 Literatur

Die Kontrolle der radikalischen Polymerisation von Methylmethacrylat gelang erstmals Matyjaszewski et al. durch die reversible Komplexbildung mit organometallischen Verbindungen auf der Basis von Kupfer(I)-Komplexen^[132]. Parallel dazu entwickelte Sawamoto et al. neue auf Ruthenium (III)^[15,17,133]- oder Nickel (II)^[20,21,134-136]- basierende Verbindungen, welche die Darstellung sowohl von PMMA als auch von Methacrylat-Blockcopolymeren ermöglichen^[14,137-141]. Seitdem wurden verschiedene Arbeiten in diesem Bereich veröffentlicht, die auf neue Liganden wie z.B. die von Haddleton et al. entwickelten Schiff-Basen^[142-145] oder aliphatische Amine zurückgreifen, um eine bessere Kontrolle über die Polymerisation zu ermöglichen. Neben der „Atom Transfer radical polymerization“ (ATRP)^[146,147] wurde der reversible Addition chain Transfer (RAFT) zur Polymerisation von MMA verwendet^[2-4,7,10,11,123]. Mit diesen Methoden können kontrollierte Molekulargewichte mit enger Molekulargewichtsverteilung erzielt werden. Dennoch bereiten sowohl die ATRP als auch der RAFT-Prozess Schwierigkeiten im Hinblick auf eine industrielle Anwendung.

Der Einsatz von Triazolinyln **1** erlaubt die Kontrolle der radikalischen Polymerisation von MMA und damit über die Molekulargewichte sowie deren enge Verteilung. Die mit Triazolinyln endfunktionalisierten Ketten ermöglichen die Synthese verschiedener Blockcopolymerstrukturen. Der Verlauf der Polymerisation wird durch den „Selbstregulierungsmechanismus“ erklärt. Eine detaillierte kinetische Untersuchung wurde jedoch für diese ersten Experimente von Steenbock nicht durchgeführt^[25]. Auf Grund dieser Erkenntnisse werden die folgenden Punkte detailliert untersucht.

- Die Kinetik der Polymerisation in Gegenwart von Triazolinyln **1**, Biphenyl-Triazolinyln **2** und Cyano-Triazolinyln **3** unter Berücksichtigung der entsprechenden Modelle zur kinetischen Beschreibung (Modell des stationären Zustands oder Modell des „persistent radical effect“).
- Die Computersimulation der Polymerisation unter Ermittlung der Aktivierungs- und Deaktivierungskonstante des kontrollierenden Gleichgewichts des jeweiligen „Gegenradikals“.
- Die Endfunktionalisierung der erhaltenen Polymere mittels UV-Spektroskopie, GPC und MALDI-TOF-Massenspektrometrie.

- Die Kettenverlängerung unter Zusatz von MMA und die Bildung von Blockcopolymeren in Gegenwart anderer Monomere.

V.1.2 Untersuchung der Kinetik

Die Polymerisation von Methylmethacrylat unter Zusatz von 1-3 wird in Substanz bei 70 °C durchgeführt. Das Verhältnis von „Gegenradikal“ zu Initiator wird auf einen Wert von 1,3 festgesetzt, da bei diesem Verhältnis bereits optimale Resultate erzielt wurden^[25]. Um eine schnellere Initiierungsphase zu gewährleisten, welche zum gleichzeitigen Wachstum aller Ketten führt, wird Benzoylperoxid (BPO) statt AIBN als Initiator verwendet. BPO hat in diesem Temperaturbereich eine höhere Zerfallgeschwindigkeit als AIBN. Aufgrund des langsamen Initiatorzerfalls bei 70 °C wird das Reaktionsgemisch vier Minuten auf 95 °C erhitzt, um eine rasche und vollständige Zersetzung von Benzoylperoxid zu erzielen.

Der Umsatz der Polymerisation von Methylmethacrylat wird gravimetrisch nach Gefriertrocknung bestimmt. Die Molekulargewichte werden mittels GPC (Polymethylmethacrylat: Standard, THF) gemessen.

Für den direkten Vergleich der Polymerisationen von Methylmethacrylat unter Zusatz von Triazolinylderivaten wird auch die von Steenbock durchgeführte Umsetzung mit Triazolinylnyl 1 unter den gleichen Reaktionsbedingungen wiederholt. Denn um mit der Polymerisation von MMA in Gegenwart von Triazolinylnyl 1-3 zu vergleichen, müssen die Polymerisationen unter den gleichen Reaktionsbedingungen durchgeführt werden. Hier werden verschleißbare Reaktionsgläser anstatt Schlenkkolben^[25] für die Kinetik verwendet, wie es im experimentellen Teil detailliert beschrieben wird.

V.1.2.a Polymerisation unter Zusatz von Triazolinylnyl 1

Das Monomer wird sowohl in einer konventionellen radikalischen Polymerisation als auch unter Zusatz von Triazolinylnyl 1 umgesetzt. Der Vergleich der Daten aus der konventionellen mit denen aus der kontrollierten radikalischen Polymerisation ermöglicht dann Rückschlüsse auf den Einfluss und die Wirkungsweise des Gegenradikals.

Tabelle V-1: Substanz-Polymerisation von Methylmethacrylat unter Zusatz von BPO bei 70 °C.

Exp.	Zusammensetzung	Zeit (h)	Umsatz %	M _n	M _w /M _n
7	MMA: 100 mmol BPO: 0,1 mmol 70 °C	0,25	21,4	115.000	2,14
		0,5	24,3	130.000	2,36
		1	39,7	189.800	2,91

Einen Überblick über die ermittelten Daten aus der Polymerisation von MMA unter Zusatz von Triazolinyll I gibt Tabelle V-2 wieder.

Tabelle V-2: Substanz-Polymerisation von Methylmethacrylat unter Zusatz von Triazolinyll I und BPO als Initiator.

Exp.	Zusammensetzung	Zeit (h)	Umsatz %	M _n	M _w	M _w /M _n
8	MMA: 100,09 mmol BPO: 0,1 mmol Triazolinyll <u>I</u> : 0,13 [M] = 9,37 M [BPO] = 9,37x10 ⁻³ M [I] = 1,22x10 ⁻² M	0,25	6	16.000	18.500	1,16
		0,5	10	19.100	23.900	1,25
		1	15,4	28.800	36.600	1,27
		2	20	31.300	42.300	1,35
		3	25,6	36.700	51.400	1,4
		4	29,4	37.400	55.700	1,49
		5	32,6	41.200	59.300	1,44
		5,5	35	46.400	66.300	1,43

Vergleicht man die Umsätze der Polymerisation von MMA nach einer Stunde Reaktionszeit in Anwesenheit von Triazolinyll I und der konventionellen radikalischen Polymerisation (Tabelle V-1 und Tabelle V-2) so erkennt man, dass nur 15% des Monomers bei der kontrollierten radikalischen Polymerisation gegenüber 40% bei der konventionellen Polymerisation verbraucht werden. Der Zusatz von I hat des weiteren auch einen deutlichen Einfluss auf die Molekulargewichte, die gegenüber der konventionellen radikalischen Polymerisation niedriger sind. Hervorzuheben sind außerdem geringere Polydispersitäten, die unter Zusatz von I gegenüber der konventionellen Methoden erreicht werden (1,16 - 1,43).

Zeitliche Entwicklung des Umsatzes

In Abbildung V-1 wird die Entwicklung des Umsatzes als Funktion der Zeit in einer semilogarithmischen Auftragung für die Referenzpolymerisation und die Polymerisation unter Zusatz von **1** dargestellt. Die Polymerisation in Gegenwart von **1** ist gegenüber der konventionellen Polymerisation signifikant verlangsamt. Für letztere ist deutlich zu erkennen, dass die Radikale des zerfallenen BPOs rasch die MMA-Polymerisation initiieren, so dass bereits nach einer Stunde ein Umsatz von etwa 40% erreicht wird, während bei der Polymerisation in Gegenwart von **1** nach gleicher Zeit nur ein Umsatz von 15% erzielt wird.

Für eine kontrollierte Polymerisation lässt sich ein linearer Anstieg von $\ln([M]_0/[M])$ mit zunehmender Reaktionszeit erwarten, wobei die Linearität eine konstante Konzentration der aktiven Spezies während des Verlaufs der Polymerisation voraussetzt. Abbildung V-1 zeigt, dass die Polymerisation in Gegenwart von Triazolinyll **1** dieses Kriterium erfüllt. Allerdings ist zu Beginn der Polymerisation ein nicht-linearer Anstieg des Verhältnisses $\ln([M]_0/[M])$ mit der Zeit zu beobachten. Diese Abweichung soll an späterer Stelle ausführlich diskutiert werden.

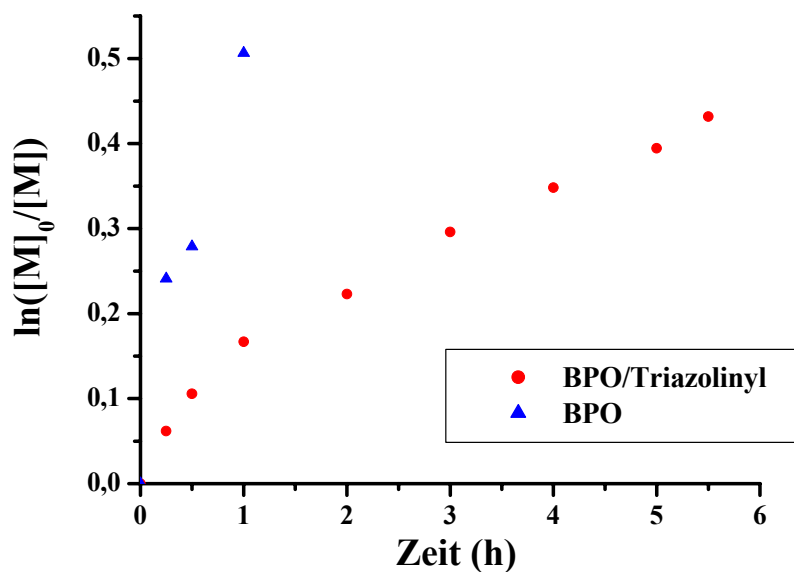


Abbildung V-1: Polymerisation von MMA in Substanz unter Einsatz von Triazolinyll **1** und BPO bei 70 °C.

Entwicklung des M_n mit dem Umsatz

Die lineare Zunahme des Polymerisationsgrads mit dem Umsatz stellt bei einem Geschwindigkeitsgesetz pseudo-erster-Ordnung ein weiteres Kriterium für eine kontrollierte radikalische Polymerisation dar. Betrachtet man die Steigerung von M_n mit zunehmenden Monomerumsätzen, wie sie in Abbildung V-2 gezeigt wird, so ist ein kontrollierter Prozess deutlich zu erkennen.

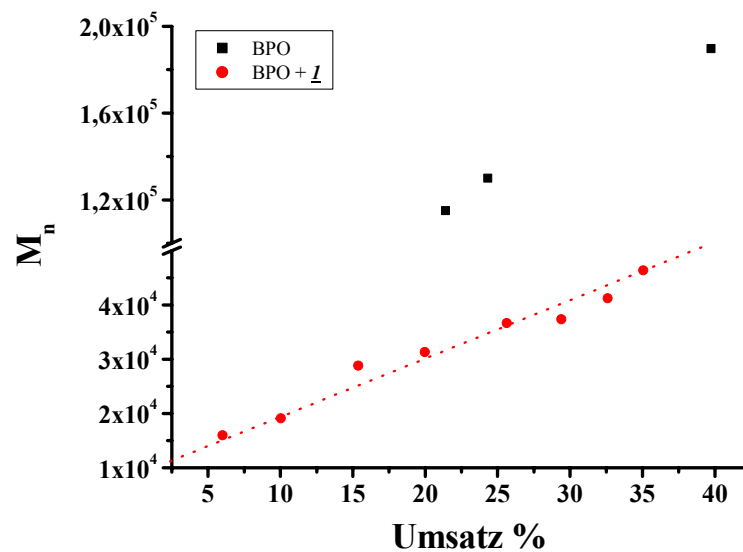


Abbildung V-2: Molekulargewichtsentwicklung der Substanz-Polymerisation von MMA bei 70 °C unter Zusatz von Triazolinyll 1 und BPO als Initiator.

Aus dem Vergleich des kontrollierten mit dem konventionellen Prozess ergibt sich, dass der Zusatz von Triazolinyll 1 deutlich die Molekulargewichte verringert. Zusätzlich sind die Molekulargewichtsverteilungen in Gegenwart von 1 monomodal verteilt und nicht wie bei den konventionell hergestellten Polymeren bimodal (Abbildung V-3). Der Grund für die bimodalen GPC-Eluogramme und breiten Molekulargewichtsverteilungen bei der freien radikalischen Polymerisation von MMA liegt in der sehr hohen Konzentration der Polymerradikale $[P\bullet]$, wodurch die Abbruchreaktionen stark bevorzugt sind. Im Gegensatz dazu weist die kontrollierte radikalische Polymerisation von MMA eine viel geringere Konzentration an freien Radikalen ($[P\bullet]=2,12 \times 10^{-7}$ mol / l) auf, wodurch die Möglichkeit der Terminierungsreaktionen geringer ist. Die hier mittels konventioneller radikalischer Polymerisation erhaltenen Polymere weisen so hohe Molekulargewichte und breite Verteilungen auf, dass sie nach 40%-igem Umsatz unlöslich in THF sind.

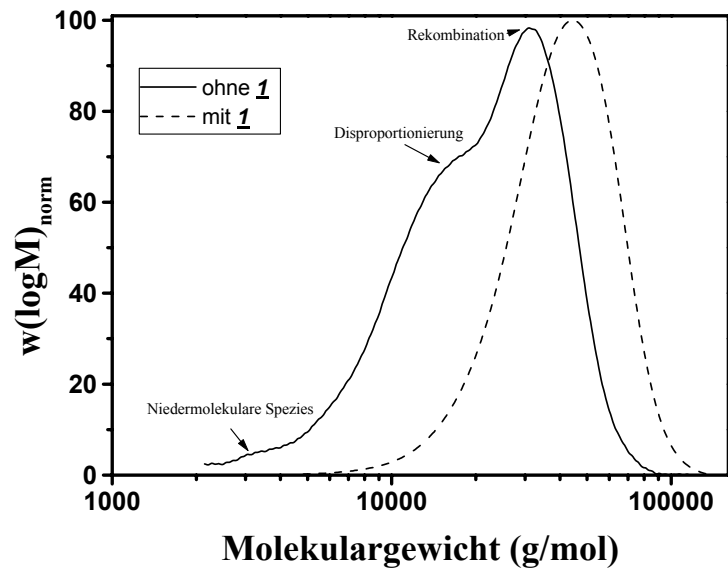


Abbildung V-3: GPC-Eluogramme der einer mit 1 kontrollierten und der konventionellen Polymerisation von MMA isolierten Polymere.

In Abbildung V-4 wird das mittels GPC ermittelte Molekulargewicht mit dem theoretisch berechneten M_n (Gleichung IV-1) verglichen. Die beobachteten Abweichungen des experimentellen von den theoretischen Molekulargewichten können auf verschiedenen Prozessen beruhen.

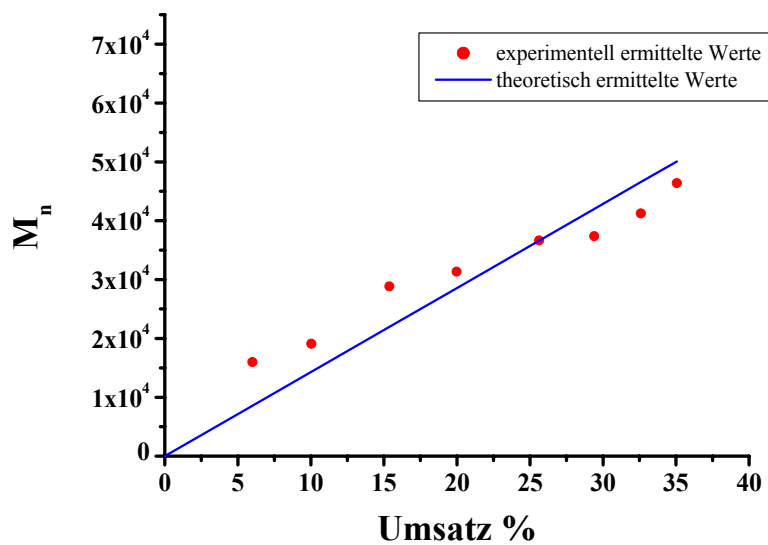


Abbildung V-4: Experimentell und theoretisch bestimmte Molekulargewichte der Polymerisation von MMA mit Triazolinyll 1.

Im Bereich von 5 bis 25% Umsatz weisen die experimentellen M_n höhere Werte auf als die berechneten. Dies liegt an dem Vorheizprozess bei 95 °C. Während dieser kurzen Periode (4 Minuten) zerfällt das Benzoylperoxid so schnell, dass ein Teil davon durch Rekombination oder weitere Zersetzungsreaktion, die ein Phenylradikal liefert, verloren geht. Daraus resultiert eine Absenkung der Initiatoreffizienz, was zu höheren Molekulargewichten führt^[106].

Mit zunehmendem Umsatz sinken die experimentell erzielten Molekulargewichte gegenüber den theoretisch bestimmten ab. Die Ursache dafür sind die Abbruchreaktionen, die nicht vollständig unterdrückt werden können, wodurch ein Zerfall des Überschuss von Triazolinyll I resultiert. Dadurch werden neue Ketten gestartet, was zu der Absenkung des zahlenmittleren Molekulargewichts führt.

Die in Kapitel IV.1.2.a eingeführte Gleichung IV-2 und Gleichung IV-3 ermöglichen es, die Anteile der durch den Zerfall des Triazolinylls und Disproportionierungsreaktionen gestarteten Ketten annähernd zu bestimmen. Ergebnisse dieser Berechnungen sind in Tabelle V-3 dargelegt. $[P_n]^{th}$ bezeichnet die Konzentration der Ketten im Falle einer idealen radikalischen Polymerisation, wobei die Abbruchreaktionen ausgeschlossen werden. $[P_n]^{exp}$ ist die experimentell ermittelte Konzentration und $[P_n]^x$ die Differenzen zwischen dem idealen und dem realen Wert. $[P_n]^x / [P_n]^{exp}$ gibt die Abschätzung der Ketten, die nach dem vollständigen Initiatorzerfall von den unterschiedlich initiiierenden Spezies gestartet werden, an.

Tabelle V-3: Konzentration der Polymerketten ($mol\ l^{-1}$) der Polymerisation von MMA in Gegenwart von I bei 70 °C.

Umsatz %	$[P_n]^{th}$ ($mol\ l^{-1}$)	$[P_n]^{exp}$ ($mol\ l^{-1}$)	$[P_n]^x$ ($mol\ l^{-1}$)	$[P_n]^x / [P_n]^{exp}$ %
25	$6,4 \times 10^{-3}$	$6,4 \times 10^{-3}$	0	0
29	$6,4 \times 10^{-3}$	$7,26 \times 10^{-3}$	$8,6 \times 10^{-4}$	11,84
33	$6,4 \times 10^{-3}$	$7,5 \times 10^{-3}$	$1,1 \times 10^{-3}$	14,66

Betrachtet man die letzte Spalte der vorliegenden Tabelle, so zeigt sich, dass der Anteil von neuen Ketten, die im Laufe der Polymerisation erzeugt werden, allmählich mit steigendem Umsatz zunimmt. Nach 33 % Umsatz bzw. ca. 5 Stunden Reaktion (vgl. Tabelle V-2) werden nur 15% neue Kette gebildet. Eine Initiierung durch BPO ist hier auszuschließen, da dieses schon in

dem Vorheizprozess bei 95 °C vollständig zersetzt wurde. Die initiierenden Spezies resultieren hauptsächlich aus der Zersetzung des Triazolinyls oder möglicherweise einer H-Übertragung. Die niedrige Konzentration der neuen initiierten Ketten spricht wiederum für einen wirksamen und dynamischen Austausch zwischen aktiver und schlafender Spezies.

Entwicklung der Polydispersität mit dem Umsatz

Ein Blick auf die Entwicklung des Polydispersitätsindex im Verlauf der Polymerisation (Abbildung V-6) zeigt, dass bei 5% Umsatz die Polydispersität bei 1,15 liegt. Dieser Wert entspricht annähernd dem, der durch eine lebende anionische Polymerisation von MMA erreicht wird. Mit steigendem Umsatz nimmt dieser Wert bis auf 1,5 bei 30% Umsatz zu. Dies ist auf die Zunahme der Terminierungsreaktionen und der neuen initiierten Ketten, wie es bereits in Tabelle V-3 gezeigt wurde, zurückzuführen. Trotzdem werden Werte von 2 bis 3 wie in der konventionellen radikalischen Polymerisation hier nicht beobachtet. Dies spricht wiederum dafür, dass durch den Zusatz von Triazolinyll I Nebenreaktionen unterdrückt werden.

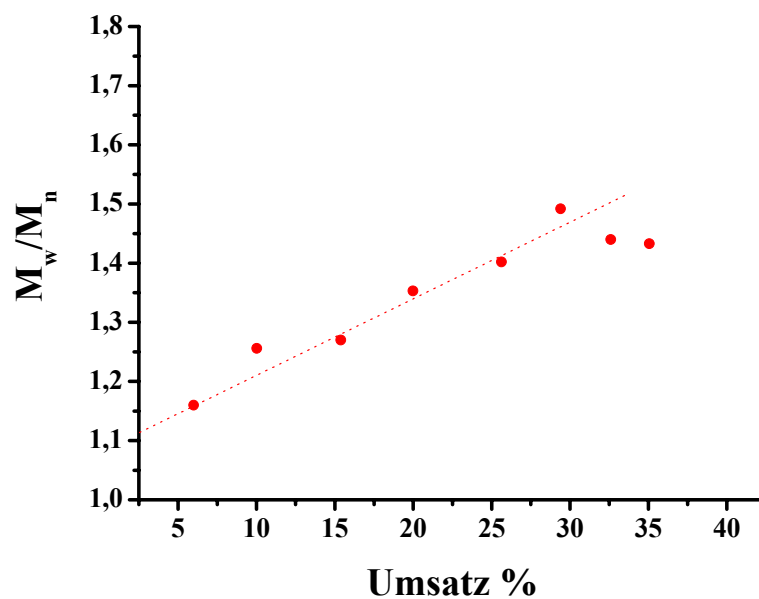


Abbildung V-5: Auftragung der Polydispersität gegen den Umsatz der Polymerisation von MMA mit I.

Zusammenfassung

Der Einsatz von Triazolinyll 1 in der radikalischen Polymerisation von Methylmethacrylat bei 70 °C mit BPO als Initiator hat vor allem eine erhebliche Wirkung auf die Konzentration der aktiven Ketten [P•]. Dies zeigt sich insbesondere in der linearen Entwicklung des Umsatzes mit zunehmender Reaktionszeit sowie der kontrollierten Zunahme des Molekulargewichts. Allerdings stellt der Vorheizprozess einen Nachteil dar, welcher zur Absenkung der Initiatoreffizienz führt. Daraus folgt eine Abweichung der ermittelten M_n von den theoretischen Werten. Die in Gegenwart von Triazolinyll 1 erhaltenen Polymethylmethacrylate zeigen monomodale und enge Molekulargewichtsverteilungen.

Durch die Berechnung der Anteil der Ketten, die im Laufe der Polymerisation erzeugt werden, wird gezeigt, dass dieser Anteil niedrig bleibt. Dies spricht für einen wirksamen und dynamischen Austausch zwischen aktiver und schlafender Spezies.

Im folgenden soll der Einfluss von Biphenyl-Triazolinyll 2 und Cyano-Triazolinyll 3 auf die Polymerisation von MMA untersucht und mit den in diesem Abschnitt erhaltenen experimentellen Daten verglichen werden.

V.1.2.b Polymerisation von MMA unter Zusatz der Triazolinyll 2 und 3

Die Verwendung eines mit Phenyl und eines mit Cyano substituierten Radikals, wie im Falle des Biphenyl-Triazolinylls 2 und des Cyano-Triazolinylls 3, ist für die kontrollierte radikalische Polymerisation von MMA in der Literatur nicht bekannt. Die Polymerisationen von MMA unter Verwendung der Triazolinylderivate 2 und 3 werden unter analogen Bedingungen wie die Polymerisation mit 1 durchgeführt, um eine Aussage über den Einfluss der Substituenten am Triazolinyll auf die reversible Bindung mit der Polymerkette machen zu können. Die Tabellen Tabelle V-4 und Tabelle V-5 zeigen die experimentell bestimmten Daten der Polymerisation von MMA der beiden Additive unter Verwendung von BPO als Initiator.

Tabelle V-4: Substanz-Polymerisation von MMA bei 70 °C in Gegenwart von Biphenyl-Triazolinylnyl **2** und BPO.

Exp.	Zusammensetzung	Zeit (h)	Umsatz %	M _n	M _w	M _w /M _n
9	MMA: 100 mmol BPO: 0,1 mmol Triazolinylnyl 2: 0,13 [M] = 9,36x10 ⁻³ M [BPO] = 9,36x10 ⁻⁶ M [2] = 1,21x10 ⁻⁵ M	0,25	8,2	18.100	21.000	1,16
		0,5	11	20.500	25.000	1,22
		1	14,4	24.700	32.300	1,31
		1,5	18,7	30.500	39.900	1,31
		3	26	35.900	47.400	1,32
		4	32	42.400	58.500	1,38
		5,5	39,6	47.000	68.100	1,45

Tabelle V-5: Substanz-Polymerisation von MMA bei 70 °C in Gegenwart von Cyano-Triazolinylnyl **3** und BPO

Exp.	Zusammensetzung	Zeit (h)	Umsatz %	M _n	M _w	M _w /M _n
10	MMA: 100 mmol BPO: 0,1 mmol Triazolinylnyl 3: 0,13 [M] = 9,37x10 ⁻³ M [BPO] = 9,37x10 ⁻⁶ M [3] = 1,22x10 ⁻⁵ M	0,25	6	18.700	21.700	1,16
		0,5	9,6	23.200	28.800	1,24
		0,75	13	28.800	38300	1,33
		1,5	24,7	35.800	47200	1,32
		2	31,3	42.100	57300	1,36
		3	41,2	52.200	73.600	1,41
		5	57,45	61.300	93.800	1,53

Vergleicht man die Werte der beiden Polymerisationen, so zeigt sich, dass die Polymerisation mit Biphenyl-Triazolinylnyl **2** langsamer verläuft als die mit Cyano-Triazolinylnyl **3**. Es wird ein Umsatz von 40% nach 5,5 Stunden erreicht, während bei der Polymerisation in Gegenwart von Cyano-Triazolinylnyl **3** 57% Umsatz nach 5 Stunden Reaktionszeit erzielt wird. Die mittels GPC bestimmten Molekulargewichte und die Polydispersitäten sind für beide Fälle sehr ähnlich und unabhängig von der Natur des eingesetzten Radikals.

Zeitliche Entwicklung des Umsatzes

Die Daten des Umsatzes der Polymerisationen aller hier vorgestellten Additive (**1-3**) sind graphisch in der Abbildung V-6 dargelegt.

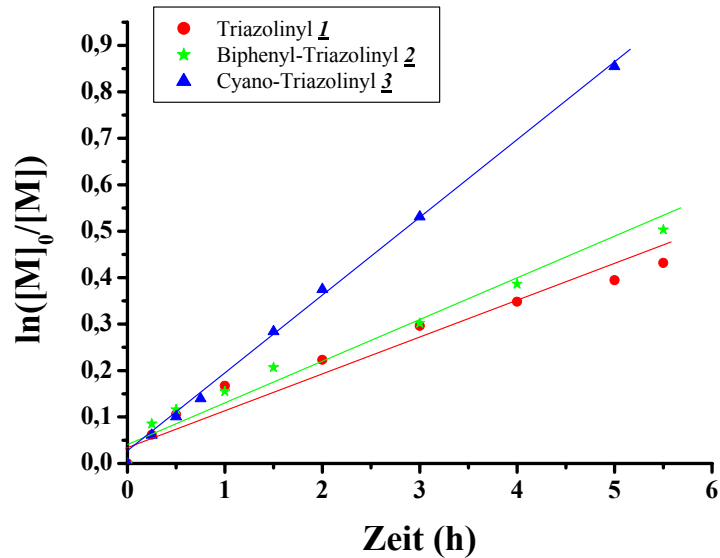


Abbildung V-6: Substanz-Polymerisation von MMA bei 70 °C unter Zusatz von Triazolinyll 1-3 und BPO als Initiator.

Die graphische Darstellung in Abbildung V-6 zeigt deutlich, dass die Polymerisation von MMA in Gegenwart von 2 und 3 kontrolliert verläuft. Die beiden „Gegenradikale“ 2 und 3 unterscheiden sich aber in der Polymerisationsgeschwindigkeit. Zu Beginn der Polymerisation beobachtet man eine ähnliche Wachstumsgeschwindigkeit für alle drei Radikale. Nach einer Stunde weichen die Geschwindigkeiten voneinander ab. Dabei verläuft die kontrollierte radikalische Polymerisation unter Zusatz von Cyano-Triazolinyll 3 mit Abstand am schnellsten, woraus die große Steigung der Geraden im Graphen resultiert, wie es im nächsten Abschnitt gezeigt wird. Vergleicht man die zwei Triazolinyll 1 und 2 miteinander, so erkennt man eine ähnliche Zunahme von $\ln([M]_0/[M])$ mit der Polymerisationszeit t .

Aus der Steigung der Graphen ($k_p[P\bullet]$) in Abbildung V-5 kann man die Polymerisationsgeschwindigkeit V_p sowie die Konzentration an „aktiven Spezies“ $[P\bullet]$ bestimmen. Diese Werte sind in Tabelle V-6 zusammengefasst.

Tabelle V-6: Ermittelte kinetische Parameter der Polymerisation von MMA in Gegenwart der Triazolinyne **1**, **2** und **3** mit BPO als Initiator.

„Gegenradikal“	$k_p[P\bullet]$ (s^{-1})	V_p ($Mol\ l^{-1}\ s^{-1}$)	$[P\bullet]$ ($Mol\ l^{-1}$)	K_{zerf} (s^{-1})
Triazolinyl 1	$1,86 \times 10^{-5}$	$1,74 \times 10^{-4}$	$2,26 \times 10^{-8}$	$3,5 \times 10^{-5}$
Biphenyl-Triazolinyl 2	$2,15 \times 10^{-5}$	$2,01 \times 10^{-4}$	$2,61 \times 10^{-8}$	$2,66 \times 10^{-5}$
Cyano-Triazolinyl 3	$4,83 \times 10^{-5}$	$4,53 \times 10^{-4}$	$5,87 \times 10^{-8}$	$3,88 \times 10^{-5}$

Die Konzentration der aktiven Ketten $[P\bullet]$ bestätigt die vorherige Beobachtung. Für Triazolinyl **1** und Biphenyl-Triazolinyl **2** zeigen sich in etwa identische $[P\bullet]$, während diese Konzentration im Falle des Cyano-Triazolinyls **3** verdoppelt ist. Um diese Ergebnisse zu bewerten, sollen hier zwei Parameter betrachtet werden: die Dissoziation der PMMA-Triazolinyl-Bindung und die Zersetzung des Triazolinyls. Denn diese zwei Phänomene wirken sich direkt auf den Aktivierungs- und Deaktivierungsprozess aus.

Die Beschleunigung der Polymerisationsgeschwindigkeit im Falle von Cyano-Triazolinyl **3** gegenüber **1** und **2** kann auf ein dynamisches kontrollierendes Gleichgewicht zwischen aktiven und schlafenden Ketten zurückgeführt werden. Hier müssen zwei Möglichkeiten in Betracht gezogen werden. Entweder ist die Aktivierungsfrequenz bei **3** höher, so dass das kontrollierende Gleichgewicht hierbei auf die Seite der aktiven Spezies verschoben wird, was zur erhöhten Wachstumsgeschwindigkeit führt, oder die Deaktivierung der Ketten mit **3** ist langsamer verglichen mit **1** und **2**. Daraus resultiert eine hohe Konzentration der aktiven Ketten. Eine genaue Aussage kann nur durch die Ermittlung der Aktivierungs- und Deaktivierungskonstanten gegeben werden. Außerdem weist Cyano-Triazolinyl **3** bei dieser Temperatur die niedrigste Zerfallskonstante auf, was den Verlust an „Gegenradikal“ erniedrigt.

Bei Betrachtung von Abbildung V-6 zeigt sich insbesondere für die Verwendung von Triazolinyl **1** und **2** für kleine Umsätze eine Abweichung vom linearen Verhalten der Kinetik. Dies könnte aus dem „persistent radical effect“ resultieren. Um dies zu bestätigen, werden die Umsätze logarithmisch mit der Zeit $t^{2/3}$ aufgetragen.

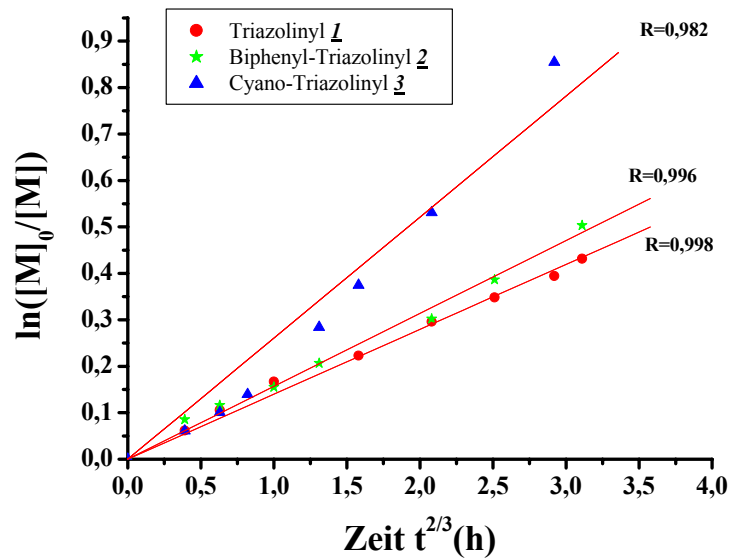


Abbildung V-7: Auftragung des Umsatz gegen der Zeit $t^{2/3}$: Anwendung des „persistent radical effect“

Die Linearität der logarithmischen Auftragung des Umsatzes gegen die Zeit $t^{2/3}$ im Falle von Triazolinyll **1** und Biphenyl-Triazolinyll **2** beweist einen „persistent radical effect“ (PRE), wobei Korrelationskoeffizienten von 0,99 ermittelt werden. Im Gegensatz dazu lässt sich mit Cyano-Triazolinyll **3** eine Abweichung von der Linearität beobachten. Dies hat zur Folge, dass die Polymerisation von MMA unter Zusatz von Cyano-Triazolinyll **3** die Charakteristiken einer stationären Zustandskinetik zeigt.

Der „persistent radical effect“ ist typischerweise eine Folge des Initiierungsprozesses, was eine nicht-effektive Initiierung der Ketten und daraus resultierenden Abbruch der initiierenden Spezies widerspiegelt. Mit Cyano-Triazolinyll **3**, wo kein PRE beobachtet wird, folgt gleich nach der Initiierung der Ketten die Einstellung des kontrollierenden Gleichgewichts, was die Bildung von „toten Ketten“ am Anfang der Polymerisation deutlich verringert. Im Gegensatz dazu ist die Einstellung des aktiven-schlafenden Gleichgewichts mit Triazolinyll **1** oder Triazolinyll **2** ein langsamerer Prozess, was zum Verlust an „Gegenradikal“ und aktiven Ketten führt.

Die Gleichgewichtskonstanten konnten in diesem Fall mit dem PRE-Modell wie in der Polymerisation von Styrol nicht ermittelt werden aufgrund der unbekanntenen Konzentration des Initiators $[I]_0$. Denn während des Vorheizprozess bei 95 °C ändert sich die Lokal-Konzentration der initiierenden Spezies, wobei sich eine Initiator-Monomer-Triazolinyll-Bindung bildet.

Entwicklung des Molekulargewichts mit dem Umsatz

Die lineare Zunahme des Molekulargewichts mit steigenden Umsätzen für die Polymerisationen in Gegenwart von Triazolinylnyl 2 und 3 weist auf kontrollierte Polymerisationen hin. Betrachtet man die Zunahme des M_n der drei Polymerisationen genau (Abbildung V-8), so lässt sich kein signifikanter Unterschied zwischen den verschiedenen Radikalen erkennen. Dies kann dadurch erklärt werden, dass sich das Molekulargewicht bei einer lebenden Polymerisation proportional zu dem reziproken Wert der eingesetzten Initiatorkonzentration verhält. Solange die Polymerisationsbedingungen bzw. die Monomer- und Initiatorkonzentration sowie das Verhältnis von „Gegenradikal“ und Initiator nicht verändert werden, erhält man vergleichbare Molekulargewichte.

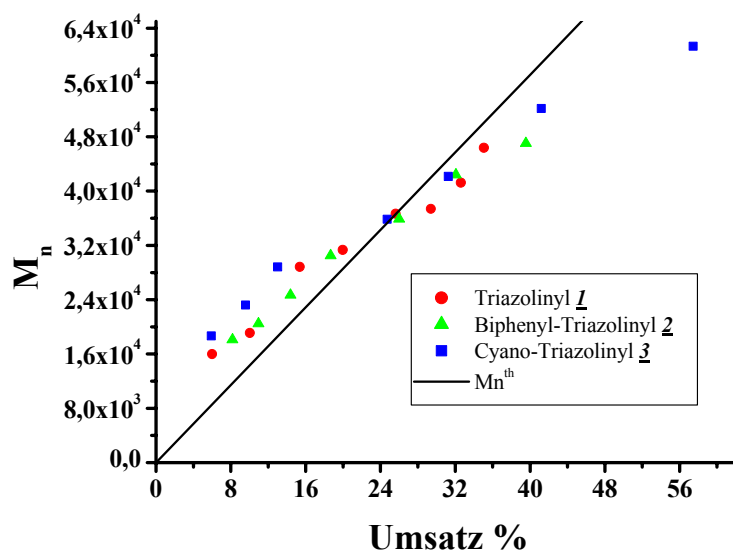


Abbildung V-8: Entwicklung des M_n mit dem Umsatz für die Polymerisation unter Zusatz der Triazolinylnyle 1-3.

Entwicklung der Polydispersität mit dem Umsatz

Die Entwicklung der Molekulargewichtsverteilung mit zunehmendem Umsatz bestätigt, dass es sich um eine kontrollierte radikalische Polymerisation handelt, da die Werte von M_w/M_n unter 1,5 liegen (Abbildung V-9)^[1]. Es wird kaum ein Unterschied zwischen den Triazolinylnen 1, 2 und 3 verzeichnet. Allerdings wird im Falle von Cyano-Triazolinylnyl 3 ein etwas niedrigeres M_w/M_n -Verhältnis bei steigendem Umsatz ermittelt. Dies weist auf eine schnellere Deaktivierung der aktiven Spezies mit 3, im Vergleich zu Triazolinylnyl 1 oder 2.

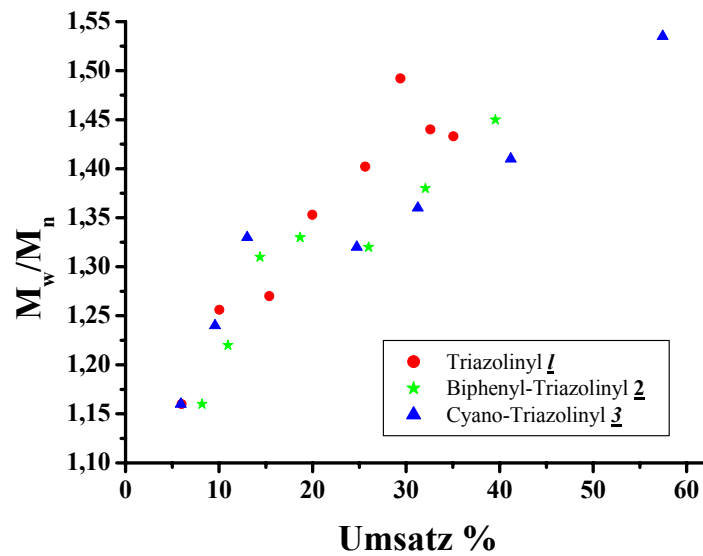


Abbildung V-9: Entwicklung der Polydispersität M_w/M_n mit dem Umsatz für die Polymerisation von MMA bei 70 °C in Gegenwart der Triazolinyne 1-3.

Zusammenfassung

Der Einsatz der Triazolinyne 2 und 3 in der radikalischen Polymerisation von MMA bei 70 °C zeigt wie bei dem Triazolinyl 1 einen kontrollierten Verlauf. Es werden jedoch Unterschiede zwischen den drei Radikalen beobachtet, welche sich wie folgt zusammenfassen lassen.

Die Biphenylgruppe nimmt keinen Einfluss auf das Polymerisationsgleichgewicht. Der Verlauf der Polymerisation und die Polymerisationsgeschwindigkeit unterscheiden sich nicht von der mit Triazolinyl 1. Sowohl in Gegenwart von Triazolinyl 1 als auch mit Triazolinyl 2 ist ein „persistent radical effect“ bei geringerem Umsatz zu verzeichnen, was auf einen Verlust an Initiator durch irreversible Abbruchreaktionen zurückzuführen ist.

Hingegen zeigt Triazolinyl 3 einen deutlichen Unterschied zu den oben diskutierten Radikalen. Zum einen wird kein „persistent radical effect“ beobachtet, was für eine wirksame und effektive Initiierung und Deaktivierung der aktiven Spezies mit 3 spricht, zum anderen führt der elektronenziehende Charakter der Cyano-Gruppe zu einem dynamischen Austausch zwischen aktiven und schlafenden Ketten und einer Stabilisierung der PMMA-3-Bindung, so dass das Gleichgewicht in Richtung der schlafenden Spezies verschoben wird.

An dieser Stelle ist es erforderlich, die Aktivierungs- und die Deaktivierungskonstanten sowie die Gleichgewichtskonstanten der bereits vorgestellten Polymerisationen von MMA in Gegenwart von Triazolinyl 1-3 zu bestimmen. Die Ermittlung dieser Parameter erlaubt die

Feststellung des Mechanismus, nach dem der Aktivierungs- bzw. Deaktivierungsprozess der Polymerisation abläuft. Hilfreich dafür ist das Programm „Predici^{®cc}“, das ebenfalls einen Einblick in den Ablauf einer Polymerisation ermöglicht.

V.1.3 Simulation der Polymerisationen von MMA

Im Kapitel IV wurde gezeigt, dass Predici für die Bestimmung der Konstanten in der kontrollierten radikalischen Polymerisation in Gegenwart von Triazolinyll eingesetzt werden kann. Deswegen wird dieses Programm auf die Polymerisation von MMA angewendet.

Der entscheidende Unterschied zwischen einer theoretischen Beschreibung der Polymerisation von Methylmethacrylaten und der von Styrol ist das Fehlen des Autoinitiierungsprozesses und der signifikante Einfluss der H-Übertragungsreaktionen bei den Methacrylat-Monomeren^[106]. Die Polymerisation von Methylmethacrylat wird vorwiegend durch Disproportionierung abgebrochen^[148].

Die in der Simulation verwendeten Daten sind in der Tabelle V-7 zusammengefasst. Wachstums- sowie Disproportionierungskonstante der Polymerisation von MMA werden im Temperaturbereich von 40 bis 80 °C nach den folgenden Gleichungen bestimmt^[130].

Gleichung V-1: Wachstumskonstante $k_p = 4,8 \times 10^7 \text{ Exp} \left(-\frac{31,3 \times 10^3}{RT} \right)$

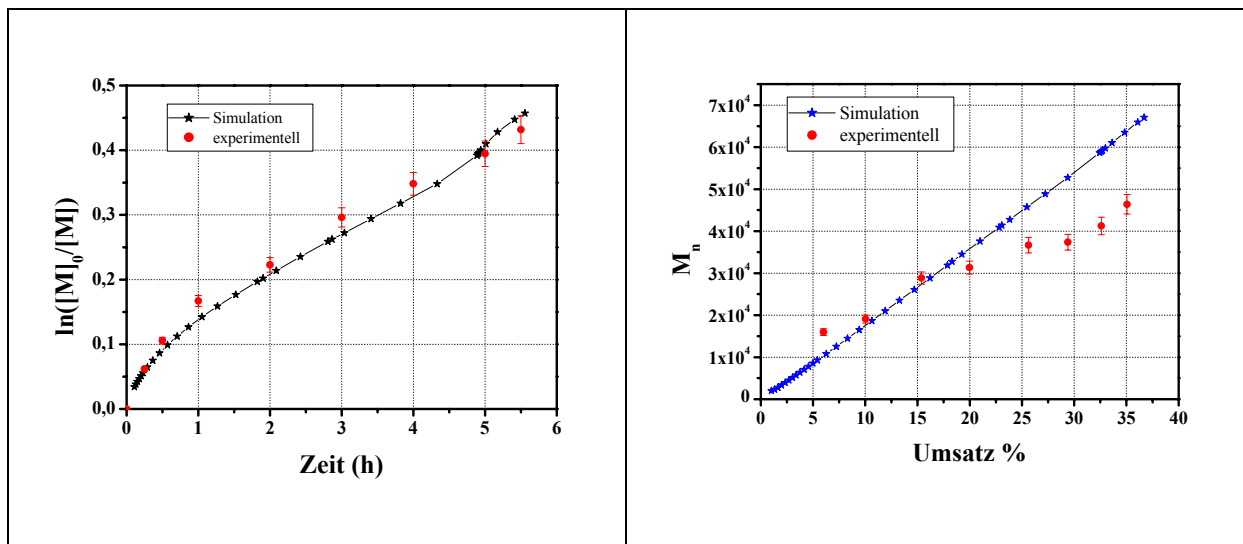
Gleichung V-2: Disproportionierungskonstante $k_{dis} = 6,58 \times 10^{10} \text{ Exp} \left(-\frac{21,1 \times 10^3}{RT} \right)$

Die Zerfallskonstante des Triazolinylls I bei 70 °C wird nach der Gleichung III-2 (vgl. Kapitel III) berechnet.

Tabelle V-7: Verwendete Konstanten für die Simulation der Polymerisation von MMA in Gegenwart von Triazolinylen 1-3 bei 70 °C.

Konstanten	Triazolinyll <u>1</u>	Triazolinyll <u>2</u>	Triazolinyll <u>3</u>
$k_{Tzerf} (s^{-1})$	$3,5 \times 10^{-5}$	$2,66 \times 10^{-5}$	$3,88 \times 10^{-5}$
$k_{ini} (s^{-1})$	1×10^{-3}		
$k_p (mol^{-1} s^{-1})$	$8,22 \times 10^2$		
$k_{rekom} (l mol^{-1} s^{-1})$	2×10^6		
$k_{dis} (l mol^{-1} s^{-1})$	$4,04 \times 10^7$		
$k_{THzerf} (s^{-1})$	1×10^{-3}		
$k_{THüber} (l mol^{-1} s^{-1})$	1×10^{-2}		
$k_{THdis} (s^{-1})$	1×10^{-5}		

Die ermittelten sowie die experimentellen Daten der kontrollierten radikalischen Polymerisation von MMA sind in den Abbildung V-10 bis Abbildung V-11 dargestellt.


Abbildung V-10: Zeitliche Entwicklung des Umsatzes sowie die Entwicklung des M_n mit dem Umsatz der Polymerisation von MMA in Gegenwart von 1.

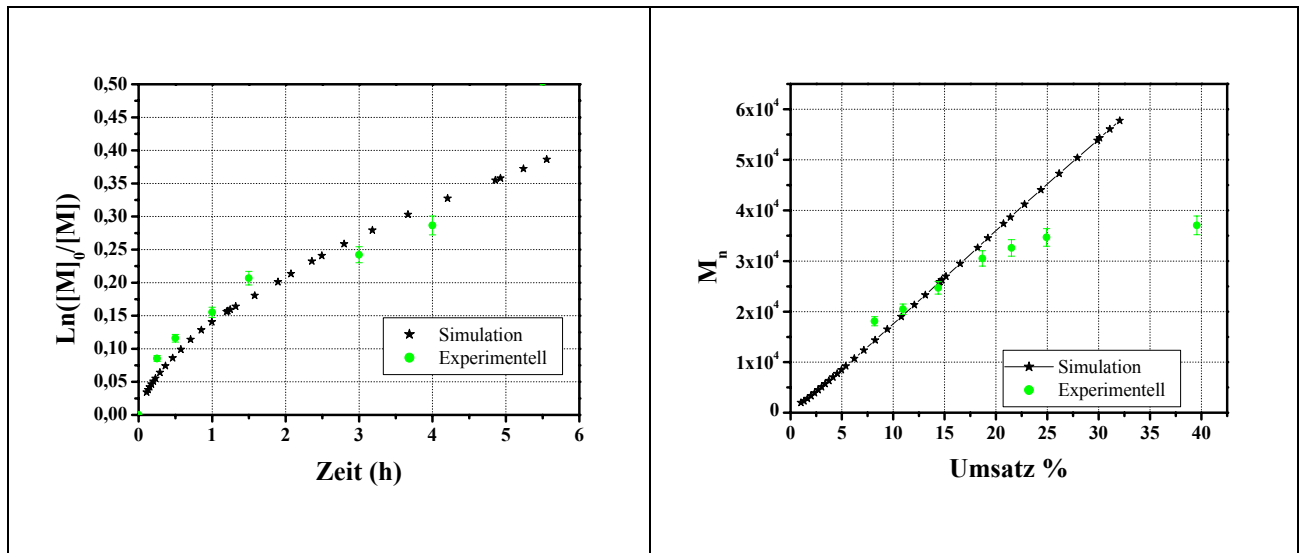


Abbildung V-11: Vergleich der simulierten und experimentellen Polymerisation von MMA unter Zusatz von Triazolinylnyl 2.

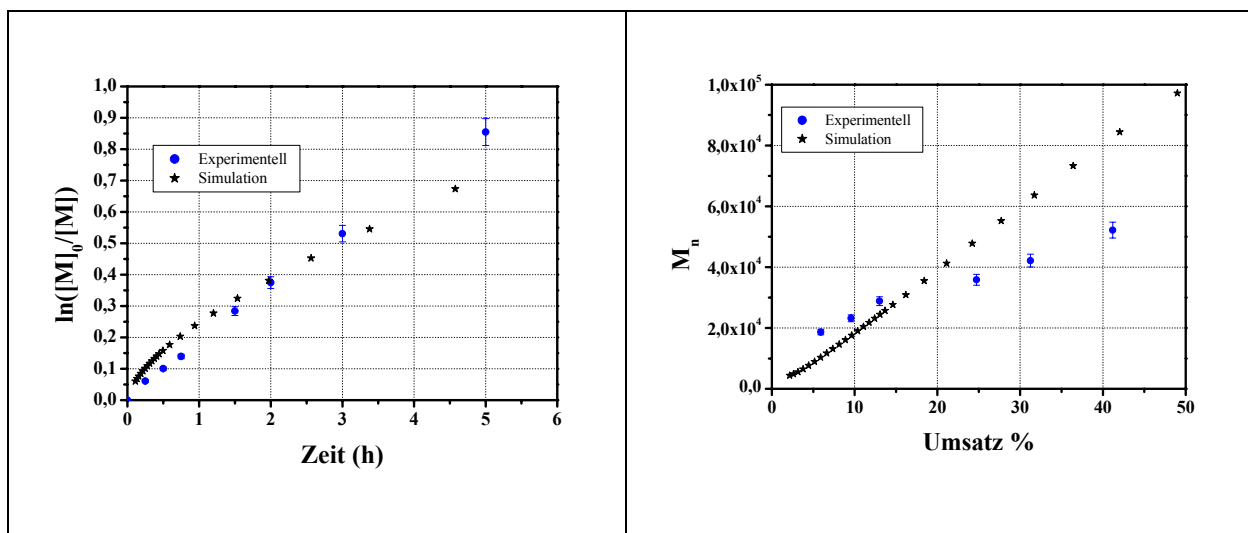


Abbildung V-12: Vergleich der simulierten und experimentellen Polymerisation von MMA unter Zusatz von Cyano-Triazolinylnyl 3.

Die vorliegenden Abbildungen zeigen eine gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen und den mittels Predici berechneten Kurven, insbesondere in der zeitlichen Entwicklung des Umsatzes bei allen drei Kinetiken.

Die Molekulargewichte der isolierten Polymere stimmen mit den mittels Simulation erhaltenen Werten für kleine Umsätze überein. Allerdings weichen für höhere Umsätze die Molekulargewichte der isolierten Polymere zu etwas niedrigeren Werten ab. Dies kann auf die irreversiblen Terminierungsreaktionen zurückgeführt werden. Daraus resultiert eine Zersetzung

des überschüssigen „Gegenradikals“ und die Bildung von neuen Ketten (vgl. Tabelle V-3). Dies hat die Absenkung des Molekulargewichts zur Folge. Aus den Simulationen konnten nun die Aktivierungs- und Deaktivierungskonstante, die in Tabelle V-8 dargestellt sind, ermittelt werden.

Tabelle V-8: Ermittelte Konstanten der Aktivierung k_{akt} , Deaktivierung k_{deak} und des Gleichgewichts der Polymerisation von MMA bei 70 °C.

<i>Radikal</i>	<i>Triazolinyll 1</i>	<i>Biphenyl-Triazolinyll 2</i>	<i>Cyano-Triazolinyll 3</i>
$k_{akt} (s^{-1})$	3×10^{-2}	3×10^{-2}	2×10^{-2}
$\tau_{akt} (s)$	34	34	50
$k_{deak} (s^{-1} mol^{-1})$	1×10^7	1×10^7	$1,2 \times 10^6$
$K (mol l^{-1})$	3×10^{-9}	3×10^{-9}	$1,66 \times 10^{-8}$

Für die Polymerisation mit 1 oder 2 ist jede halbe Minute die schlafende Kette aktiviert und wiederum schnell deaktiviert. Im Gegensatz dazu werden die PMMA-Triazolinyll 3 mit einer Frequenz von 50 Sekunden aktiviert, aber die Deaktivierung ist viel langsamer als mit 1 oder 2. Deswegen verläuft die Polymerisation unter Zusatz von 3 mit der höchsten Geschwindigkeit, und daher ergibt sich eine hohe Konzentration an wachsenden Ketten. Die PMMA Ketten befinden sich die meiste Zeit im aktiven Zustand, und da Cyano-Triazolinyll 3 bei 70 °C die niedrigste Zerfallskonstante hat, ist der Verlust an „Gegenradikal“ minimiert: das Gleichgewicht bleibt erhalten, und es werden niedrige Polydispersität erzielt.

V.1.4 Analyse der Endgruppen

Die Endgruppen der dargestellten Polymethylmethacrylate können mittels ¹H-NMR-Spektroskopie nicht untersucht werden, da die Signale der aromatischen Protonen des Triazolinylls sich mit denen des zerfallenen BPO überlagern. Aus diesem Grund wird die Analyse der Endgruppen der PMMA mittels GPC, MALDI-TOF-Massenspektrometrie und UV-VIS-Spektroskopie durchgeführt.

V.1.4.a GPC

Die Gelpermeationschromatographie erfolgt bei einer Detektorwellenlänge von 310 nm des UV-Detektors, die der Triazolinyllabsorption entspricht. Hierzu wird ein Gelpermeationschromatogramm des Polymers mit der RI-Detektion verglichen. Liegen die Kurven des Polymers mit dem RI-Detektor und die Kurve der UV-Detektor übereinander, so

trägt die Polymerkette eine Triazolinyldgruppe. Die beiden Detektorkurven des PMMA, welche unter Zusatz von 1 dargestellt werden, sind in Abbildung V-13 dargestellt.

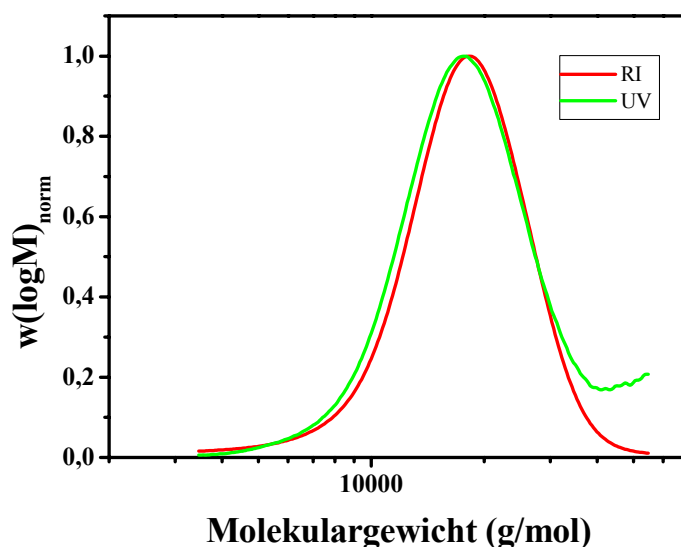


Abbildung V-13: Normierte Molekulargewichtsverteilungen von Triazolinyl 1-terminierten PMMA in der RI- und UV-Detektion.

Die gute Übereinstimmung der beiden Elugramme beweist die Endfunktionalisierung der PMMA mit Triazolinyll 1.

V.1.4.b MALDI-TOF-Massenspektrometrie

Zusätzlich zur GPC-Analyse bietet die MALDI-TOF-MS eine weitere Möglichkeit, die Anwesenheit der Triazolinyne als Endgruppen in Polymethylmethacrylat nachzuweisen. Mit Hilfe dieser Spektren ist es möglich, anhand der molekularen Massen die unterschiedlichen Polymerstrukturen, die während der Polymerisation entstanden sind, zu bestimmen und Rückschlüsse auf die stattgefundenen Reaktionen zu ziehen. Daher werden mit Triazolinyll 1- und 2 terminierte PMMA-Proben in Dithranol mit verschiedenen Kationisierungsagenzien gemessen. Es wurde bereits in Kapitel IV.2.2.a gezeigt, dass ein Salz-Effekt bei den Messungen stattfindet, wobei die identifizierten Strukturen abhängig von dem verwendeten Kation desorbieren. Die Besonderheit von PMMA in der MALDI-TOF-MS-Analyse ist die Fähigkeit, mit unterschiedlichen Kationen zu desorbieren^[149], was die Aufnahme von gut aufgelösten MALDI-TOF-Massenspektren des Polymers erleichtert^[150].

Triazolinyll I-Endfunktionalisiertes PMMA

In Abbildung V-14 ist das Massenspektrum eines PMMA-I mit Lithium als Kationisierungsmittel als Beispiel dargestellt.

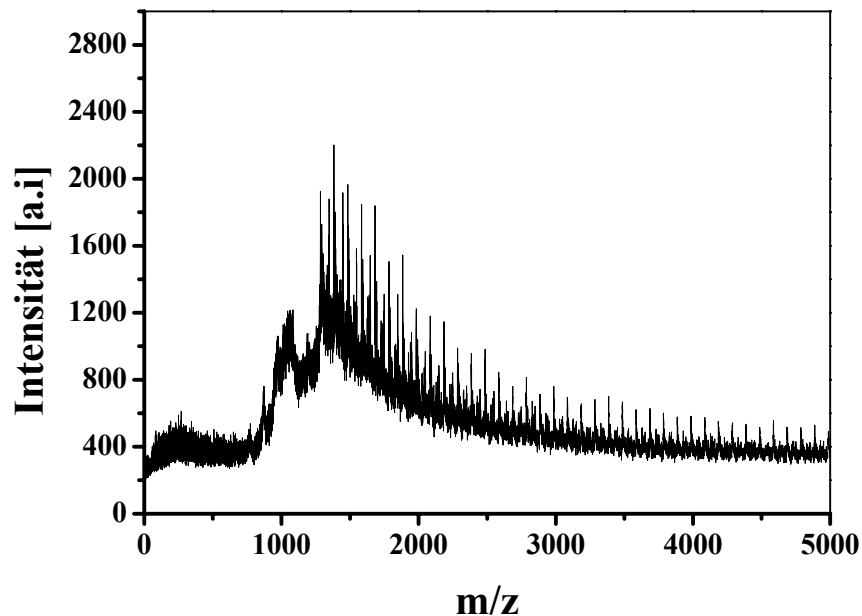


Abbildung V-14: MALDI-TOF-MS des PMMA-Triazolinylls I mit Dithranol als Matrix und Lithiumtrifluoroacetat als Kationisierungsmittel.

Es handelt sich um ein PMMA mit einem Molekulargewicht von $M_n = 16000$ g/mol (GPC) und einer Polydispersität von 1,16. Trotz der engen Verteilung der Probe haben die mittels GPC erhaltenen Molmassen und die aus MALDI-MS erhaltene Verteilung keine Übereinstimmung. Grund dafür ist die Tatsache, dass im MALDI-TOF-MS bevorzugt nur die niedermolekularen Anteile detektiert werden, wie von Montaudo et al. festgestellt wurde^[149].

Detailausschnitte von MALDI-Massenspektren werden im einzelnen (Abbildung V-15 bis Abbildung V-17) dargestellt und die dabei identifizierten Strukturen in Tabelle V-9 aufgelistet. Der Abstand zwischen zwei aufeinander folgenden Signalen innerhalb einer Endgruppenverteilung spiegelt die Masse der Wiederholungseinheit von PMMA wider.

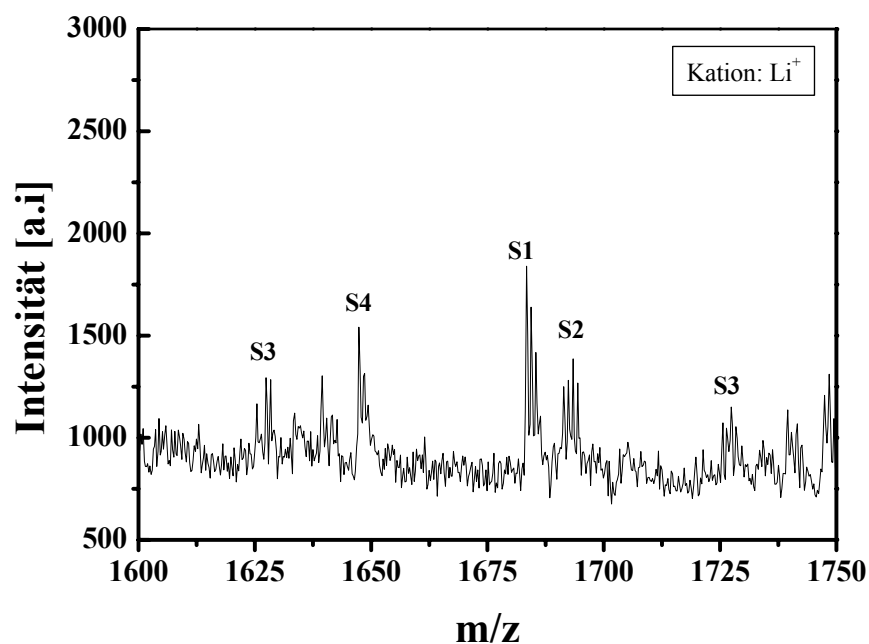


Abbildung V-15: Detailausschnitt des MALDI-Spektrums des PMMA_s-I mit Lithium als Kation.

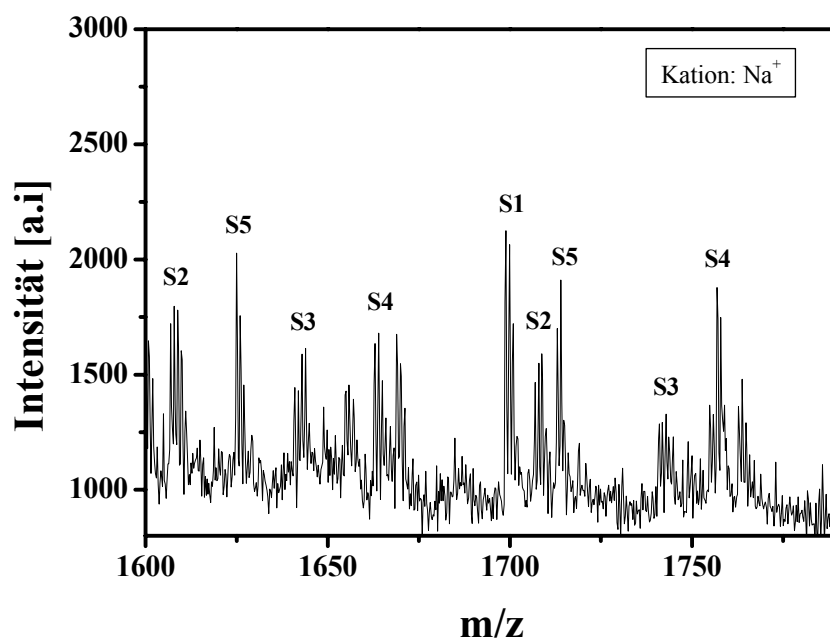


Abbildung V-16: Detailausschnitt des MALDI-Spektrums des PMMA_s-I mit Natrium als Kation.

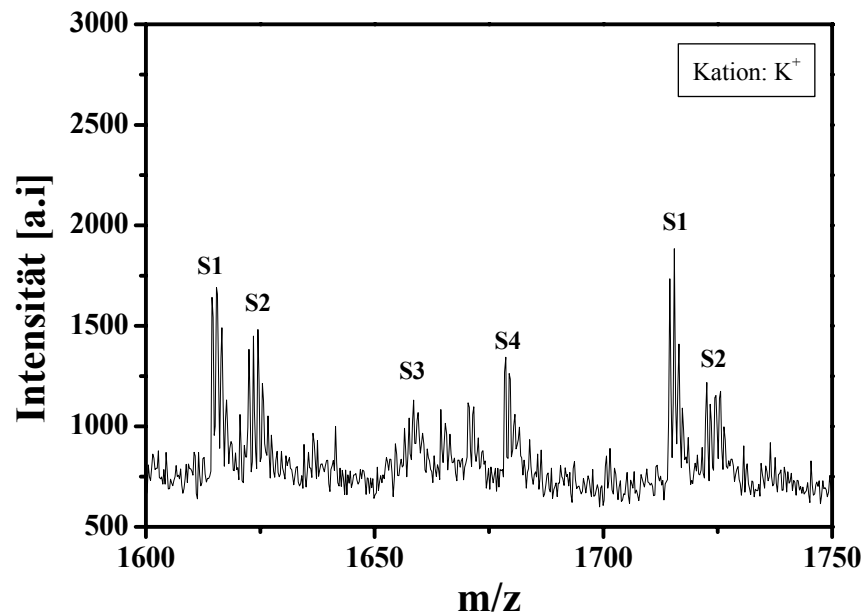
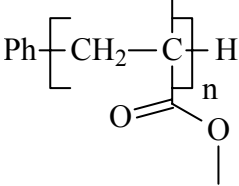
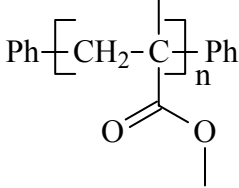
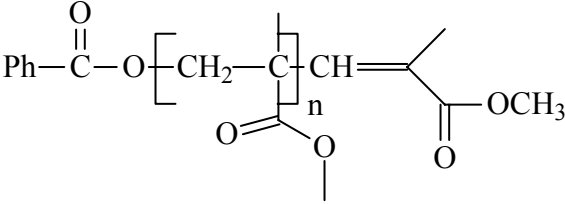
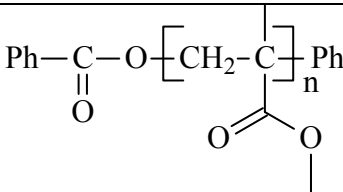
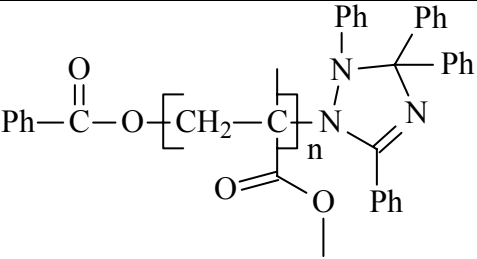


Abbildung V-17: Detailausschnitt des MALDI-Spektrums des PMMA-I mit Kalium als Kation.

Wie in Kapitel IV.2.2.a besprochen wurde, ist hier auch ein Effekt des Kationisierungsagens zu verzeichnen. Mit Lithium als Kation lassen sich vier Verteilungen (S1 bis S4), die Polymethylmethacrylat mit vier verschiedenen Endgruppen entsprechen, identifizieren, während mit Natrium eine weitere Struktur (S5) zugeordnet werden kann. Die einzelnen Strukturelemente sind in Tabelle V-9 mit S1 bis S5 gekennzeichnet.

Tabelle V-9: Mittels MALDI-TOF-MS ermittelte Polymerstrukturen der unter Zusatz von I hergestellten PMMA-Proben.

Signal	Struktur	Molmasse
S1		$M = 77 + n \times 100 + 1$
S2		$M = 77 + n \times 100 + 77$
S3		$M = 121 + n \times 100 + 98$
S4		$M = 121 + n \times 100 + 77$
S5		$M = 121 + n \times 100 + 374$

Die Serien 1 und 2 entsprechen einer Initiierung durch ein Phenylradikal, wobei in der Literatur verlautet^[106], dass die thermische Zersetzung des Dibenzoylperoxid BPO in zweierlei Radikalen, die als primäre- (Benzoylradikal) und sekundäre (Phenylradikal) Radikale gekennzeichnet sind, ergibt. Dieses Phenylradikal kann ebenso aus dem Zerfall des Triazolinyls resultieren, was den „persistent radical effect“ bestätigt. Die Analyse des terminierten PMMA mit einem substituierten Triazolinylnyl in der Position 5 soll die Natur dieses Phenylradikals beweisen^[151]. Diese Strukturen sind die sogenannten „toten Ketten“ und entsprechen einer Terminierung der aktiven Ketten durch Disproportionierung (S1) und Rekombination (S2).

S3 entspricht einer Initiierung durch ein primäres Benzoylradikal und Terminierung durch Disproportionierung. S4 ist möglicherweise ein Rückstand der Rekombination zweier Ketten. Die Signalserie S5 kann der erwarteten Struktur 5 mit einer Benzoylendgruppe auf einer und einer Triazolinylendgruppe auf der anderen Seite zugeordnet werden.

Dies bedeutet nicht, dass die Polymethylmethacrylat nur aus den vorliegenden Strukturen bestehen, sondern es gibt möglicherweise andere Strukturen, die nicht zugeordnet werden können.

Triazolinylnyl 2-Endfunktionalisierte PMMA

Die MALDI-TOF-MS-Untersuchung des Triazolinylnyl 2-endfunktionalisierten PMMA liefert noch mehr Hinweise über die aus der Polymerisation von MMA unter Zusatz von 2 resultierenden Polymerstrukturen. Einige Signale können allerdings nicht identifiziert werden. Sowohl mit Natrium als auch mit Lithium werden 7 Verteilungen identifiziert, während mit Kalium die Struktur S7 sich nicht beobachten lässt.

In den Abbildung V-18 bis Abbildung V-20 sind die Detailausschnitte des MALDI-TOF-Massenspektrums des aus der Polymerisation in Gegenwart von Biphenyl-Triazolinylnyl 2 erhaltenen Polymeren dargestellt.

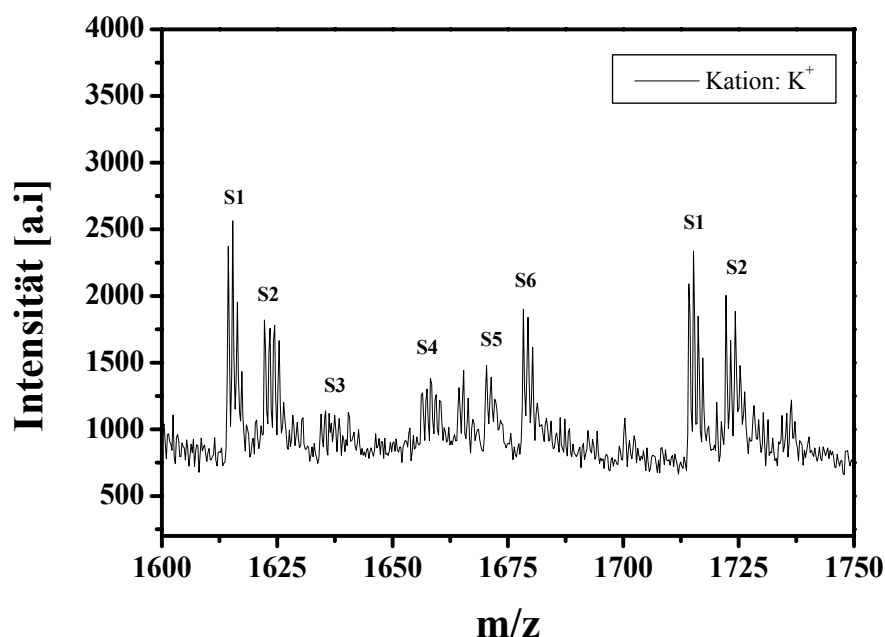


Abbildung V-18: Detailausschnitt des MALDI-Spektrums von PMMA-Triazolinylnyl 2 gemessen in Dithranol als Matrix und Kalium als Kation.

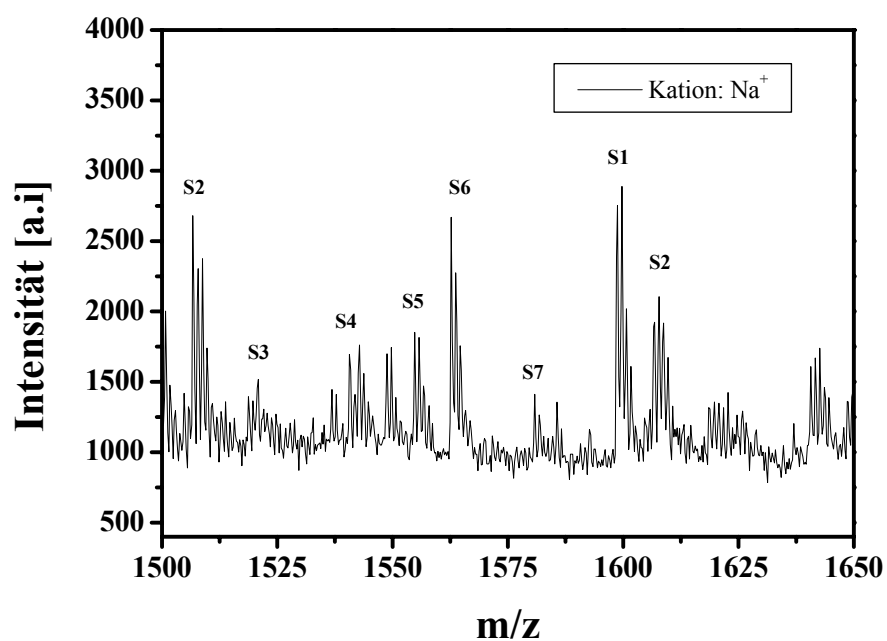


Abbildung V-19: Detailausschnitt des MALDI-Spektrums von PMMA-Triazolinyll 2 gemessen mit Natrium als Kation.

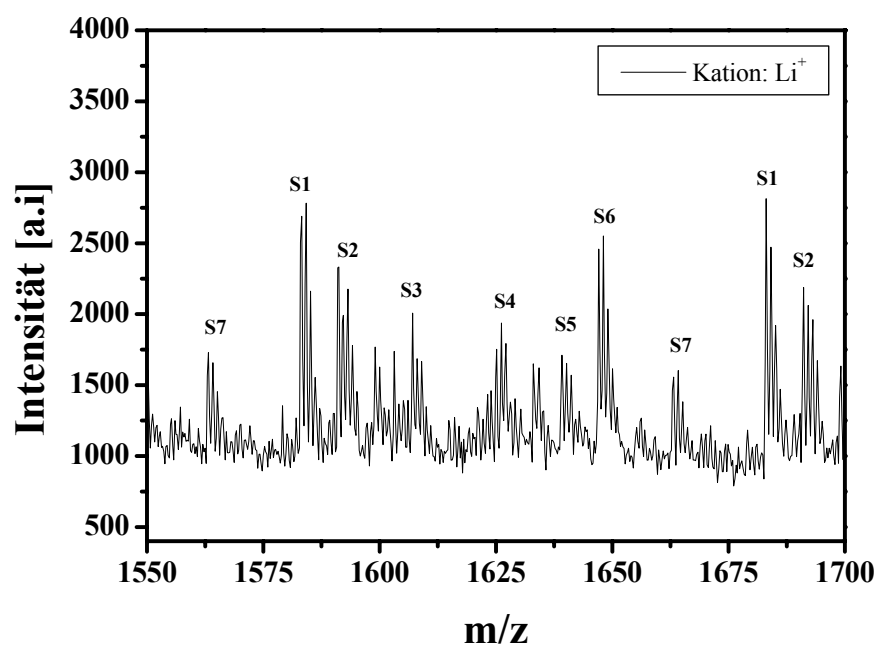


Abbildung V-20: Detailausschnitt des MALDI-Spektrums von PMMA-Triazolinyll 2 gemessen mit Lithium als Kation.

Tabelle V-10: Die aus dem MALDI-TOF-Spektrum identifizierten Strukturen.

Signal	Struktur	Molmasse
S1		$M = 121 + n \times 100 + 450$
S3		$M = 121 + n \times 100 + 77$
S4		$M = 77 + n \times 100 + 450$
S5		$M = 77 + n \times 100 + 98$
S6		$M = 121 + n \times 100 + 121$
S7		$M = 77 + n \times 100 + 77$

In den Strukturen S1 und S4 findet die Initiierung durch ein primäres Radikal (S1) und ein sekundäres Radikal bzw. Phenylradikal (S4) statt. Bei den beiden Strukturen sind die Ketten mit Triazolinyll 2 terminiert und entsprechen somit den „schlafenden Ketten“. Die Strukturen S3, S5, S6 und S7 gehören zu den „toten Ketten“, wobei die Terminierung durch ein Phenylradikal (S3), Disproportionierung (S5), oder Rekombination (S6) und (S7), erfolgt.

Die Serie 2 konnte jedoch trotz intensiver Zusammenarbeit mit S. Trimpin nicht zugeordnet werden. Es muss sich aber um ein Nebenprodukt der Polymerisation handeln, da die Wiederholungseinheit von MMA für diese Serie festgestellt werden kann.

Alle erhaltene MALDI-TOF-Ergebnisse können in folgender Abbildung dargestellt werden. Darin sind die von PMMA-1 erhaltenen Strukturen in Schwarz gezeichnet und die von PMMA-2 in grün.

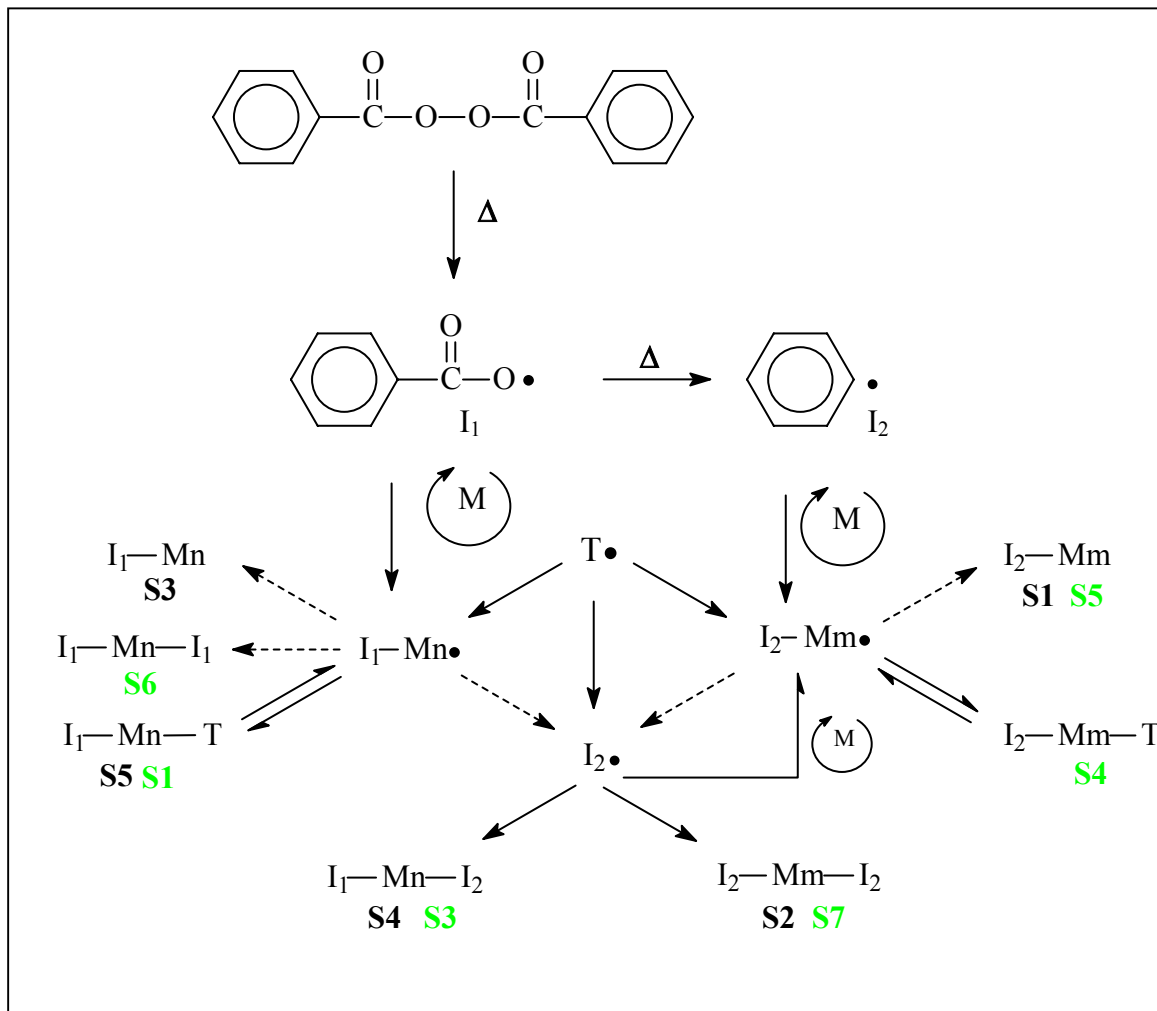


Abbildung V-21: Schematische Darstellung der Polymerisation von MMA unter Zusatz von Triazolinyll.

V.1.4.c UV-VIS- Spektroskopie

Für die UV-VIS-Untersuchung wird die Absorption von Polymethylmethacrylat in Dichlormethan bei einer Konzentration von 1 g / l gemessen. Die daraus erhaltenen Spektren sind in Abbildung V-22 dargestellt. Darin bezeichnet PMMA-1 ($M_n = 16000$ g / mol, $M_w/M_n = 1,16$), PMMA-2 ($M_n=18100$ g / mol, $M_w/M_n = 1,16$) und PMMA-3 ($M_n=18700$ g / mol, $M_w/M_n = 1,16$) die in Gegenwart von Triazolinylnyl 1-3 hergestellten PMMA.

Die UV-VIS-Spektren zeigen neben einer starken Absorption bei 250 nm, die auf die Phenylgruppe zurückzuführen ist, eine weitere Absorption im Wellenlängenbereich von 270 - 310 nm. Da die Polymere zweimal aus THF in Methanol gefällt werden und Methylmethacrylat-Einheiten nicht UV-Aktiv sind, kann diese Absorption nur aus den Triazolinylnylendgruppen resultieren.

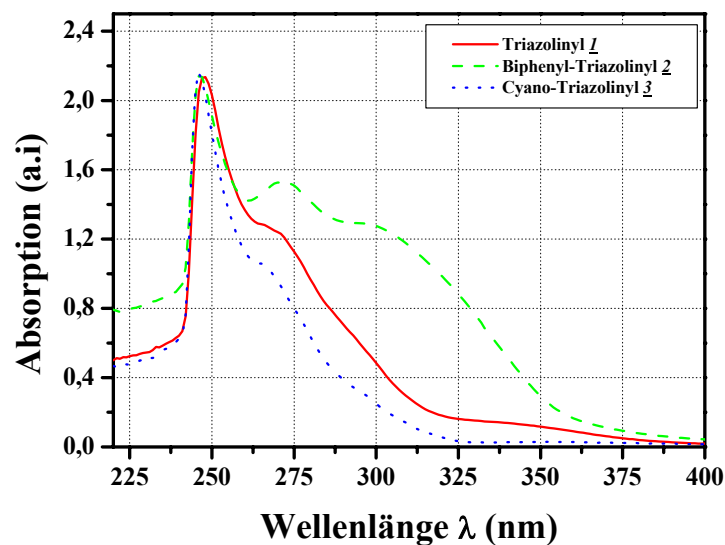


Abbildung V-22: Normierte Absorptionsspektren der unter Zusatz der Triazolinylnyle 1-3 dargestellten PMMA in Dichlormethan gemessen.

Anhand dieser Spektren werden bei Kenntnis des Extinktionskoeffizienten ϵ nach dem Beer-Lambert-Gesetz die Konzentration an Triazolinylnyl-Endgruppen und damit der Endfunktionalisierungsgrad berechnet. Als Extinktionskoeffizient ϵ wird der von der entsprechenden Triazolin-Verbindung (vgl. Tabelle III-1) angenommen. Die somit berechneten

Endfunktionalisierungsgrade in Abhängigkeit vom Umsatz werden in Abbildung V-23 dargestellt.

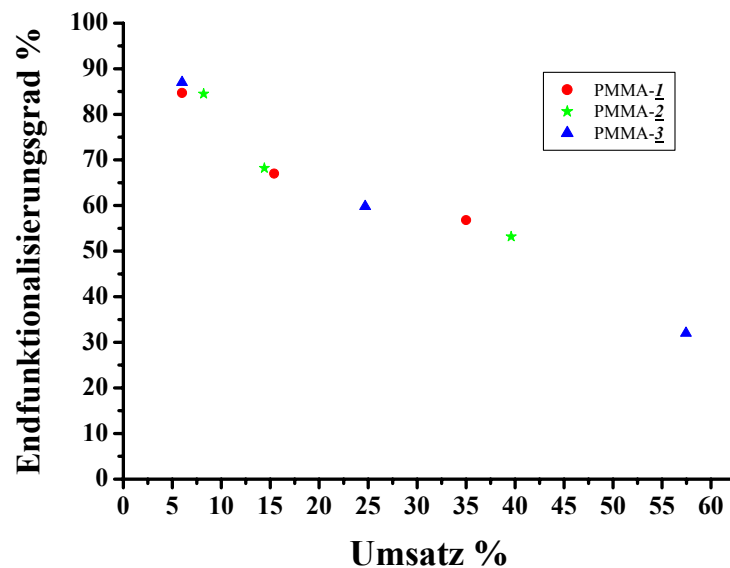


Abbildung V-23: Entwicklung des Endfunktionalisierungsgrades mit dem Umsatz für Triazolinyl-terminiertes PMMA-Proben.

Bei allen gemessenen Proben zeigt sich eine Abnahme des Endfunktionalisierungsgrades mit steigendem Umsatz. Dies steht in Übereinstimmung mit den vorgestellten kinetischen Ergebnissen (vgl. Tabelle V-3). Mit zunehmendem Umsatz und damit auch mit zunehmender Reaktionsdauer nimmt der Anteil der Triazolinyl-terminierten PMMA durch irreversible Terminierungsreaktionen ab. Hier ist kein merkbarer Unterschied zwischen den Triazolinylen zu verzeichnen.

Zusammenfassung

Aus der Endgruppenanalyse mittels UV-VIS-Spektroskopie, GPC und MALDI-TOF-Massenspektrometrie ergibt sich, dass die Polymethylmethacrylate tatsächlich mit Triazolinyl endfunktionalisiert sind. Anhand der UV-VIS-Absorptionen ist es gelungen, den Endfunktionalisierungsgrad abzuschätzen. Dieser nimmt mit steigendem Umsatz ab.

Neben dem Beweis der Endfunktionalisierung von den Polymeren hat die MALDI-TOF-MS wichtige Informationen über die beteiligten Reaktionen in der Polymerisation und die daraus entstehenden Polymerstrukturen geliefert. Eine quantitative Analyse anhand dieser Methode ist jedoch nicht möglich.

Einen weiteren Beweis für den Einbau der Triazolinygruppen muss sich durch die Fähigkeit der Triazolinyl-terminierten PMMA zur Reinitiierung zeigen. Dadurch kann mit MMA eine neue Polymerisation gestartet werden, um die Ketten zu verlängern, oder mit anderen Monomeren zur Bildung von Blockcopolymeren.

V.1.5 Reinitiierung und Bildung von Blockcopolymeren

V.1.5.a Reinitiierung

Zur Reinitiierung werden 100 mg von PMMA-1, PMMA-2 oder PMMA-3 in Gegenwart von 1 mL MMA bei 70 °C umgesetzt. Nach einer Stunde wird der Rückstand in Benzol gelöst und anschließend Gefriergetrocknet. Nach der gravimetrischen Bestimmung des Umsatzes wird das Polymer aus THF in Methanol gefällt und mittels GPC analysiert. Die daraus resultierenden Ergebnisse sind in Tabelle V-11 dargestellt.

Tabelle V-11: Reinitiierungsexperiment von Polymethylmethacrylat bei 70 °C.

Experiment	Ausgangspolymer	Nach 1 Stunde	
PMMA- <u>1</u>	$M_n = 20300$ $M_w/M_n = 1,24$	Umsatz = 24%	$M_n = 38500$ $M_w/M_n = 1,92$
PMMA- <u>2</u>	$M_n = 20400$ $M_w/M_n = 1,22$	Umsatz = 18%	$M_n = 30100$ $M_w/M_n = 1,85$
PMMA- <u>3</u>	$M_n = 18700$ $M_w/M_n = 1,16$	Umsatz = 20%	$M_n = 50900$ $M_w/M_n = 1,82$

Die Auswertung der Ergebnisse zeigt, dass eine Kettenverlängerung stattfindet. Die GPC-Diagramme zeigen keine bimodalen Verteilungen, was für eine erfolgreiche Kettenverlängerung spricht. Laut Tabellen Tabelle V-2 - Tabelle V-5 sollten theoretisch höhere Werte des Umsatzes und des Molekulargewichts und engere Molekulargewichtsverteilungen erhalten werden. Die hier vorliegenden Daten weichen von den erwarteten Werten ab. Diese Abweichungen beruhen auf einer Absenkung der Konzentration von Radikalfänger während des Reinitiierungsprozesses. Dies bestätigt die hohe Polydispersität verglichen mit den Experiment 8, 9 oder 10 (vgl. V.1.2.b). Die hohen Werte der Polydispersitäten resultieren aus einer langsamen Deaktivierung der Ketten

mit Triazolinyll. Dies hat eine längere Aktivierungszeit zur Folge, was Abbruchreaktionen und damit auch die thermische Zersetzung des „Gegenradikals“ nach der Selbstregulierung begünstigt. Daraus entstehen neue Radikal, die neue Kette initiieren werden.

Mit diesen Polymeren wird ein weiteres Experiment durchgeführt. Hierfür werden die verlängerten Polymere mit MMA bei 70 °C eingesetzt. Es werden weder ein weiterer Umsatz noch eine Molekulargewichtsverschiebung beobachtet. Dies bedeutet, dass kein kontrollierendes Gleichgewicht während des ersten Reinitiiierungsexperiments stattfindet und die verlängerten Ketten nicht mit Triazolinyll endfunktionalisiert sind.

V.1.5.b Blockcopolymerisation

Nach der Überprüfung der Möglichkeit einer Kettenverlängerung soll nun die Verwendung des synthetisierten PMMA mit Triazolinyll **1** als Makroinitiator für die Synthese von Blockcopolymeren beschrieben werden.

Blockcopolymere von Poly(methylmethacrylat) finden breite Anwendung zur Kompatibilisierung von Polymerblends, da PMMA mit zahlreichen industriellen Polymeren mischbar ist, wie z.B. Poly(styrol-co-acrylnitril), Poly(vinylchlorid) und Poly(vinyliden fluorid)^[152-154]. Es muss erwähnt werden, dass bei Mischung zweier Homopolymere in den meisten Fällen eine Makrophasenseparation beobachtet wird. Diese wird beim Hinzufügen von Blockcopolymeren unterdrückt.

Zur Darstellung des Makroinitiators wird MMA unter Zusatz von BPO und Triazolinyll **1** bei 70 °C innerhalb von 20 Minuten polymerisiert, um möglichst eine optimale Endfunktionalisierung des PMMA zu erzielen (vgl. Abbildung V-23). Die Isolierung und anschließende Reinigung des Makroinitiators erfolgt durch Fällung aus Methanol und Gefriertrocknung in Benzol. Aus der GPC-Analyse ergibt sich eine Molmasse des Makroinitiators von $M_n = 30400 \text{ g/mol}$ mit einer Polydispersität von 1,2. Die UV-Absorption des Polymers zeigt einen Funktionalisierungsgrad von 80%.

Zunächst wird der Makroinitiator (PMMA-**1**) unter Zusatz von N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat (DMAEMA), Vinylacetat (VAc), tert-Butylmethacrylat (tBuMA), Acrylnitril (AN) oder 2-Vinylpyridin (2-VP) ohne Zugabe von weiterem Initiator vorgelegt. Die Polymerisation läuft bei 70 °C bei allen Reaktionen außer bei 2-Vinylpyridin, bei dem die Blockcopolymerisation bei 120 °C durchgeführt wird. Die Darstellung der Blockcopolymere wird im einzelnen beschrieben und diskutiert.

PMMA-*b*-PDMAEMA

Die Synthese von amphiphilem Poly(methylmethacrylat)-block-Poly(N,N-dimethylaminoethylmethacrylat) wurde Jahrzehnte auf die Gruppentransfer-Polymerisation beschränkt, bis neue Methoden zur kontrollierten radikalischen Polymerisation eingeführt wurden^[155,156]. Durch die Verwendung von Brom-terminiertem PMMA als Makroinitiator ist Matyjaszewski et al. die Synthese von PMMA-*b*-PDMAEMA Blockcopolymeren gelungen^[157]. Daher stellte sich die Frage, ob Triazoliny-terminiertes PMMA die Polymerisation von DMAEMA bei 70 °C starten und somit ein PMMA-PDMAEMA Blockcopolymer darstellen kann.

Zur Darstellung des Blockcopolymers werden 100 mg des PMMA-Makroinitiators in 1 mL DMAEMA gelöst, entgast und zur Polymerisation bei 70 °C für eine Stunde gestellt. Da PMMA in DMAEMA löslich ist, wird die Blockcopolymerisation ohne Lösungsmittel durchgeführt, damit werden die Abbruchreaktionen durch die hohe Viskosität des Mediums unterdrückt. Der Umsatz wird gravimetrisch nach der Gefriertrocknung in Benzol bestimmt. Dabei werden 12 % Monomerverbrauch gefunden. Vor der GPC-Analyse wird das Blockcopolymer PMMA-*b*-PDMAEMA durch Umfällen aus Hexan gereinigt. Die GPC des Blockcopolymers erfolgt in THF. Dabei zeigt sich eine monomodale Verteilung. Aus der GPC-Auswertung ergeben sich ein Molekulargewicht von 50.400 g / mol und eine Polydispersität von 1,87.

Im ¹H-NMR-Spektrum (Abbildung V-24) zeigt sich die Bildung von PMMA-*b*-PDMAEMA anhand des Auftretens der charakteristischen Signale des PDMAEMAs bei $\delta = 2,5$ ppm (-OCH₂-) und bei $\delta = 4$ ppm (-N-CH₂). Die Estermethylgruppe des PMMA erscheint als Singulett bei $\delta = 3,5$ ppm, während die α -Methylgruppe bei $\delta = 1,1-0,7$ ppm absorbiert. Die Methylenprotonen werden bei $\delta = 1,7 - 2$ ppm detektiert. Anhand der Signale bei $\delta = 4$ ppm für den PDMAEMA-Anteil und der Signale für den PMMA-Anteil bei $\delta = 3,5$ ppm können die Mengen der beiden Copolymerkomponenten bestimmt werden. Daraus resultiert ein Blockanteil von 1/3 (PMMA-*b*-PDMAEMA 1/3).

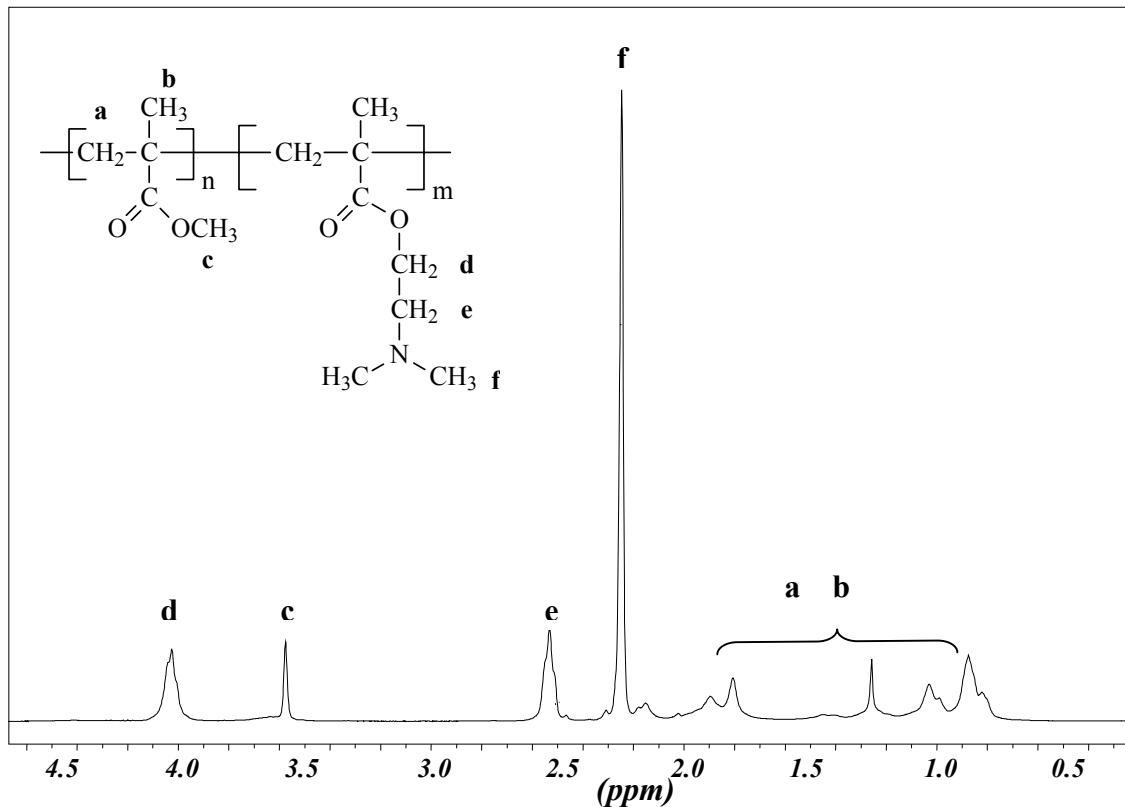


Abbildung V-24: ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz) von PMMA-*b*-PDMAEMA in CD_2Cl_2

Ein Löslichkeitstest des Blockcopolymeren wird in Methanol durchgeführt, wobei Methanol ein selektives Lösungsmittel für den PDMAEMA-Block und ein schlechtes Lösungsmittel für den PMMA-Block ist. Eine Trübung wird hier beobachtet. Dies bestätigt die Bildung von Mizellen.

PMMA-b-PVAc

Die Synthese von PMMA-*b*-PVAc wurde in der Literatur durch „charge-transfer polymerisation“ (CTP) unter Zusatz von Anilin-Benzophenon und UV-Strahlung als Initiierungssystem beschrieben^[158]. Sonst ist niemandem die Herstellung von diesen Blockcopolymeren gelungen, denn Vinylacetat konnte nur radikalisch polymerisiert werden.

Ähnlich der Darstellung von PMMA-*b*-PDMAEMA werden hier 100 mg des PMMA in 2 mL Vinylacetat gelöst und für eine Stunde zur Polymerisation gebracht. Anschließend wird der Rückstand in Benzol gelöst und gefriergetrocknet. Gravimetrisch wird ein Umsatz von 21,47% ermittelt. Das in THF erhaltene GPC-Eluogramm zeigt dennoch eine bimodale Verteilung, was auf die Bildung von Homopolymer PVAc zurückgeführt werden kann. Daher wird das Blockcopolymer gereinigt.

Die Reinigung des Blocks erfolgt durch Extraktion mit dem für PVAc selektiven Lösungsmittel Methanol, um Polyvinylacetat-Homopolymer zu entfernen. Nach der Reinigung wird das Polymer gewogen, und dabei werden nur 0,2432 g von Polymer isoliert. Dies entspricht einem Umsatz von 2,16%. Dieser niedrige Wert macht eine weitere Analyse des Diblocks notwendig, um Aussage über die Bildung von PMMA-block-PVAc zu machen. Im CDCl_3 -gemessenem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist nur die chemische Verschiebung des PMMA ersichtlich. Vermutlich ist das Verhältnis PVAc zu PMMA -Block so gering, dass kein Signal des Vinylacetats beobachtet wird. Aus GPC-Messungen wird ein Molekulargewicht von $M_n = 32900 \text{ g/mol}$ ($M_w/M_n = 1,6$) erhalten. Vermutlich erfolgt nach der homolytischen Abspaltung des Triazolinyls eine Addition von Vinylacetat-Einheiten an das aktive PMMA. Diese Addition wird jedoch durch Übertragungsreaktionen abgebrochen und es verläuft hingegen eine Homopolymerisation des Vinylacetats.

PMMA-b-PtBuMA

Die Kombination von MMA und tert-Butylmethacrylat bietet die Möglichkeit, durch Spaltung/Verseifung des tert-Butylesters Polymethylmethacrylat-block-Polymethacrylsäure darzustellen, welche hauptsächlich als Emulgator für die Emulsionspolymerisation verwendet wird. Darüber hinaus gilt dieses Blockcopolymer als Modell für ein hydrophob-hydrophiles Diblockcopolymer, welches Mizellarstrukturen in selektiven Lösungsmitteln bilden kann. PMMA-b-Pt-BuMA wird hauptsächlich durch anionische Polymerisation hergestellt^[159,160]. Daher stellt die Synthese solcher Blockcopolymerer durch radikalische Polymerisation unter Verwendung eines PMMA-Makroinitiators eine große Herausforderung dar.

Die Synthese des Diblockcopolymerer erfolgt in Gegenwart von 100 mg PMMA-I und 2 mL frisch destilliertem tert-Butylmethacrylat. Nach einer Stunde wird die Reaktion abgebrochen und der Rückstand in Benzol gefriergetrocknet. Es wird ein Umsatz von 0,9% erhalten. Dies liegt im Fehlerbereich. Außerdem zeigt das GPC-Eluogramm keine Verschiebung des Molekulargewichts. Alle diese Befunde deuten darauf hin, dass keine Blockcopolymerisation stattgefunden hat. Vermutlich werden die aktiven PMMA-Ketten abgebrochen, ohne weitere Addition des tert-Butylmethacrylats. Die Konzentration der aktiven Radikal ist wahrscheinlich zu gering, um eine Polymerisation von tert-Butylmethacrylat zu starten.

PMMA-b-PAN

Es gibt in der Literatur wenige Arbeiten, die sich mit der Darstellung von Acrylnitril-Blockcopolymeren durch kontrollierte radikalische Polymerisation beschäftigen. In vielen Literaturstellen findet man die Copolymerisation von Acrylnitril mit Styrol oder Butadien, darauffolgend die Blockcopolymerisation mit anderen Monomeren, wie z.B. Polystyrol-b-Poly(styrol-co-acrylnitril) und Poly(styrol-co-acrylnitril)-b-Polybutadiene-b-Poly(styrol-co-acrylnitril)^[70,161-163]. Letztens ist Matyjaszewski et al. die Synthese von Polyacrylnitril-b-Polybutylacrylat durch Kombination von Nitroxid- und Übergangsmetall-kontrollierter radikalischer Polymerisation gelungen^[164]. Die Synthese eines Polyacrylnitril-blocks stellt folgende Probleme. Erstens ist Polyacrylnitril nur in DMF löslich, daher ist die Wahl des Lösungsmittels ein großes Problem bei der Herstellung von Blockcopolymeren, und Polyacrylnitril ist in dem meisten verwendeten Monomeren wie z.B. (Meth)Acrylaten und Styrol unlöslich. Zweitens ist das Monomer so reaktiv, dass eine weitere Kontrolle des zweiten Blocks unmöglich ist. Ein weiteres Problem ist, dass Polyacrylnitril und die (Meth)Acrylate im allgemein nicht mischbar sind. Deswegen kommt es bei der Blockcopolymerisation zu einer Mikrophasenseparation^[165].

Für die Darstellung des Blockcopolymeres werden 200 mg von Triazolinyll-terminierten PMMA ($M_n = 20.200 \text{ g / mol}$ und $M_w/M_n = 1,26$) in 2 mL DMF gelöst, dazu werden 2 g frisch destilliertes Acrylnitril gegeben. Die Synthese von Polymethylmethacrylat-b-Polyacrylnitril findet in DMF bei 70 °C statt, da DMF ein gemeinsames Lösungsmittel für beide Blocksegmente ist. Nach 1 Stunde Reaktion wird das Polymerisationsgemisch mit DMF verdünnt und aus einer Mischung von Wasser/Methanol (1/1) umgefällt. Dabei erhält man einen Umsatz von 25%. Die GPC-Analyse erfolgt in DMF bei 50 °C unter Verwendung von Polystyrol als Standard. Daraus ergibt sich eine bimodale Verteilung des Blockcopolymeres. Dies ist vermutlich auf die Bildung von Polyacrylnitril-Homopolymer zurückzuführen, da der Makroinitiator zu 90% mit Triazolinyll endfunktionalisiert ist. Polyacrylnitril wird durch Fraktionierung in THF entfernt. Daraus werden 250 mg Polyacrylnitril mit einer Molmasse $M_n = 23.750 \text{ g / mol}$ ($M_w/M_n = 1,14$) isoliert. Das PMMA-PAN Blockcopolymer hat eine Molmasse von $M_n = 47.090 \text{ g / mol}$ ($M_w/M_n = 1,67$). Abbildung V-25 zeigt die deutliche Verschiebung des Molekulargewichts.

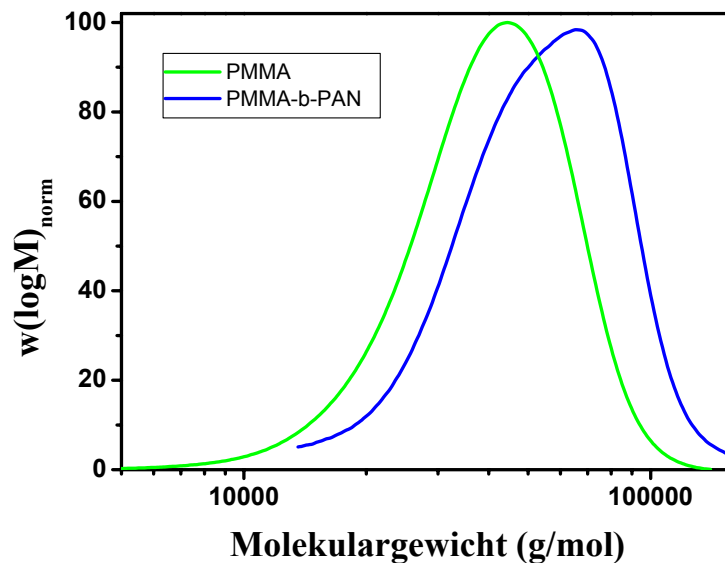


Abbildung V-25: Reinitiiierung von PMMA-I mit Acrylnitril bei 70 °C.

PMMA-b-P2VP

Das Polymethylmethacrylat-b-Poly(2-vinylpyridin) (PMMA-b-P2VP) ermöglicht durch eine Quaternisierungsreaktion, ein amphiphiles Blockcopolymer darzustellen, welches Mizellen in wässrigem Medium bildet. Solche Mizellen wurden in der Literatur intensiv untersucht^[166-168]. Diese Blockcopolymeren waren allerdings nur durch anionische Polymerisation zugänglich. ATRP oder Nitroxide erlauben diese Kombination von Monomeren nicht, daher wird in keiner Literaturstelle die Synthese von diesem Blockcopolymer beschrieben. Durch den Einsatz von Triazolinyli-terminiertem PMMA ist es gelungen, ein PMMA-b-PS Blockcopolymer bei 120 °C zu erhalten^[25].

Daher kam die Idee auf, das 2-Vinylpyridin (2 mL) bei 120 °C zur Polymerisation unter Zusatz des PMMA-I Makroinitiators (100 mg) einzusetzen. Nach einer Stunde wird die Polymerisation abgebrochen, um die Bildung von P2VP-Homopolymer zu vermeiden. Der Rückstand wird in Benzol gefriergetrocknet. Dabei wird ein 2-Vinylpyridinverbrauch von 45% verzeichnet. Dies beinhaltet das gebildete Blockcopolymer und das P2VP-Homopolymer.

Da Methanol ein selektives Lösungsmittel für das Blockcopolymer ist, wird es 2 Tage unter Rühren in Methanol gestellt, um das gebildete P2VP-Homopolymer zu entfernen. Anschließend wird die Lösung filtriert, Methanol einrotiert und beide Rückstände in Benzol gefriergetrocknet. Die Bestimmung des Umsatzes zeigt, dass 20% des 2-Vinylpyridins mit PMMA reagiert haben und

25 % Homopolymer gebildet wurde. Die GPC-Analyse ergibt ein $M_n = 16.800$ g / mol mit einer Polydispersität von 3,78 für das Homopolymer, während der Diblock einen Wert von $M_n = 218.000$ g / mol und $M_w/M_n = 2,07$ hat (Abbildung V-26).

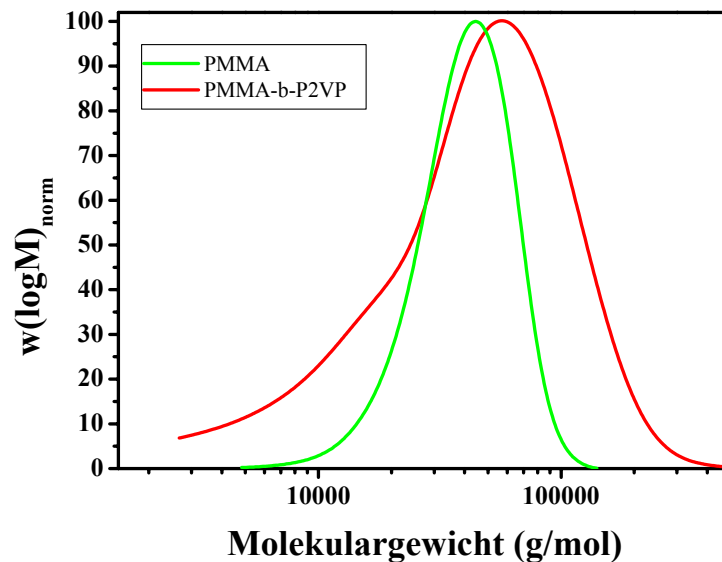


Abbildung V-26: Verteilungskurven der Reinitiiierung der PMMA-I in Gegenwart von 2-Vinylpyridin bei 120 °C.

Das PMMA-b-P2VP Blockcopolymer wird mittels FTIR-Spektroskopie analysiert. Dies zeigt Abbildung V-27. Deutlich zu erkennen ist das Schwingungsband der Pyridingruppe bei $900-700$ cm^{-1} und das von aromatischem -CH bei $1700-1500$ cm^{-1} . Dies ist wiederum ein Beweis für die Bildung von PMMA-b-P2VP Blockcopolymer.

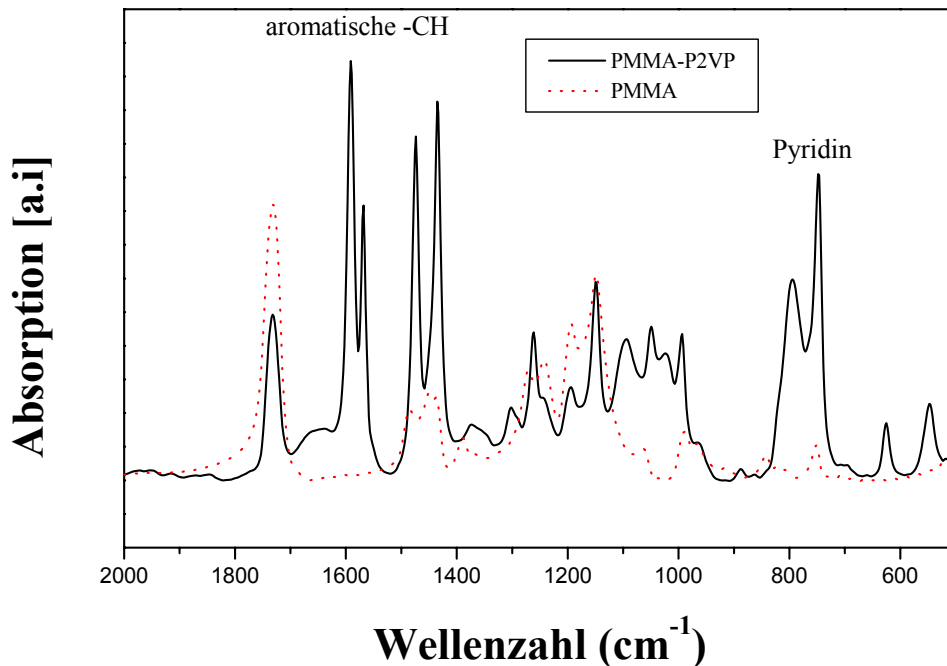


Abbildung V-27: FTIR-Spektrum von PMMA-b-P2VP im Bereich von 2000-500 cm^{-1} .

Mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ist es gelungen, einen weiteren Beweis für die Bildung von PMMA-b-P2VP zu erbringen. Dies zeigt die folgende Abbildung. Neben den Signalen von PMMA sind die vier charakteristischen Signale des Pyridinanteils bei $\delta = 8,4 - 6$ ppm zu erkennen. Das $\alpha\text{-H}$ -Atom des P2VP erscheint als Singulett bei $\delta = 1,9$ ppm. Die Zusammensetzung des Blockcopolymer lässt sich durch die Integration der Signale der aromatischen Protonen (P2VP) und der Signale des Methoxyesters (PMMA) feststellen. Daraus ergibt sich ein Zusammensetzung des PMMA-b-P2VP von 1/10.

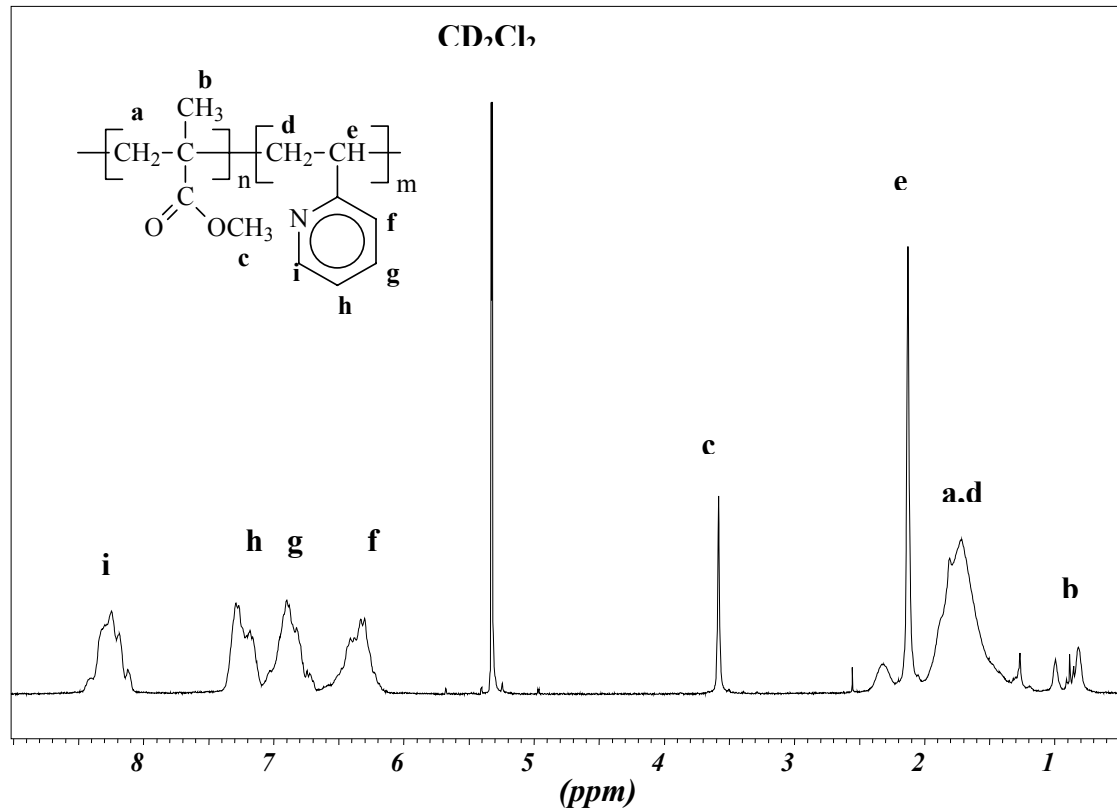


Abbildung V-28: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von PMMA-block-P2VP in CD_2Cl_2

Zusammenfassung

Durch die Reinitiierungsexperimente bei 70 °C wird gezeigt, dass eine Kettenverlängerung des PMMA möglich ist. Während der Reinitiierung ist jedoch kein kontrollierendes Gleichgewicht zu verzeichnen. Beweis dafür ist der Einsatz dieser Polymere in einer weiteren Reinitiierung, wobei keine Molekulargewichtsverschiebung beobachtet wird.

Durch den Einsatz von Triazoliny-lyl-endfunktionliertem PMMA als Makroinitiator ist es gelungen, PMMA-block-PDMAEMA, PMMA-block-PAN und PMMA-block-P2VP, darzustellen. Dies wird durch die GPC-Analysen und $^1\text{H-NMR}$ -Spektrskopie für die PMMA-DMAEMA und PMMA-P2VP Blockcopolymerenachgewiesen. Mit Vinylacetat und tert-Butylmethacrylat wird jedoch keine deutliche Verschiebung des Molekulargewichts erzielt, was auf die Deaktivierung des aktiven Makroradikals durch Abbruchreaktionen zurückzuführen ist.

V.2 Polymerisation von Ethylmethacrylat

Im vorangegangenen Abschnitt wurde die radikalische Polymerisation von Methylmethacrylat in Gegenwart von unterschiedlichen Triazolinylen diskutiert. Dabei hat sich gezeigt, dass der Einsatz von Cyano-Triazolinylen **3** eine bessere Kontrolle über die Polymerisation ermöglicht.

Hier soll die radikalische Polymerisation von Ethylmethacrylat unter Zusatz von Triazolinylen **1-3** untersucht werden. Dabei werden die gleichen Reaktionsbedingungen der Polymerisation von Methylmethacrylat angewendet. Es sollen die folgende Fragen geklärt werden:

- Wie wirkt sich der Zusatz von Triazolinylen **1-3** auf die radikalische Polymerisation von Ethylmethacrylat?
- Wie wird sich die Polymerisation von EMA von der mit MMA unterscheiden?
- Welchen Einfluss kann die Alkylgruppe des Ethylmethacrylats auf die radikalische Polymerisation in Gegenwart von Triazolinylen **1** haben?

Neben den erwähnten Eigenschaften des Polymethylmethacrylats in dem entsprechendem Abschnitt zeigt das Polyethylmethacrylat eine hohe Transparenz und exzellente akustische Resonanz, die hauptsächlich in der U-Boot- und Aquariumsindustrie genutzt wird. Daher wurde Polyethylmethacrylat als Basismaterial für den Bau des größten Aquariums der Welt genutzt¹. Darüber hinaus findet Polyethylmethacrylat Anwendung in der Zahnmedizin, wobei es meistens für provisorische Füllungen oder Kronen verwendet wird.

V.2.1 Kinetische Untersuchung

Die radikalische Polymerisation von Ethylmethacrylat (EMA) unter Zusatz von Triazolinylen **1** und dessen Derivaten Biphenyl-Triazolinylen **2** und Cyano-Triazolinylen **3** wird unter den gleichen Reaktionsbedingungen, z.B. Temperatur, Initiator und „Gegenradikal“-zu-Initiator Verhältnis, wie bei der Polymerisation von Methylmethacrylat (MMA) durchgeführt und anschließend mit diesen Polymerisationen verglichen.

¹ <http://poseidonresorts.com/visibility.html>

V.2.1.a Polymerisation unter Zusatz von Triazolinyll I

In Tabelle V-12 sind die kinetischen Ergebnisse der Polymerisation in Gegenwart von Triazolinyll I wiedergegeben. Ein Blick auf die Ergebnisse zeigt, dass der Umsatz allmählich mit der Reaktionszeit ansteigt, wobei ein Umsatz von 39% nach 4 Stunden erreicht wird. Nach dieser Zeit ist eine Zunahme des Molekulargewichts von 11.700 zu 76.000 g / mol zu verzeichnen, während die Polydispersitäten im Bereich von 1,25 bis 1,8 liegen.

Tabelle V-12: Substanz-Polymerisation von Ethylmethacrylat unter Zusatz von Triazolinyll I und BPO als Initiator.

Exp.	Zusammensetzung	Zeit (h)	Umsatz %	M _n	M _w	M _w /M _n
11	EMA: 100,09 mmol BPO: 0,1 mmol Triazolinyll <u>I</u> : 0,13 70 °C [EMA] = 8,04 M [BPO] = 8,04x10 ⁻³ M [<u>I</u>] = 0,01 M	0,25	3,5	11.700	14.600	1,25
		0,5	10	30.200	40.500	1,34
		0,75	12	32.400	44.700	1,38
		1	17,1	39.400	57.100	1,45
		1,5	23,5	56.700	86.700	1,53
		2	28,3	63.200	106.200	1,68
		3	38	75.000	138.900	1,84
		4	39,3	76.000	141.300	1,86

Die Auftragung der Entwicklung von $\ln([M]_0/[M])$ mit zunehmender Reaktionszeit dieser Polymerisation wird mit der von Methylmethacrylat in Abbildung V-29 verglichen. Der lineare Anstieg des Umsatzes mit der Zeit weist auf eine konstante und niedrige Konzentration der aktiven Zentren hin. Damit erfüllt die Polymerisation von EMA mit Triazolinyll I das erste Kriterium für eine kontrollierte radikalische Polymerisation. Die Abweichung von der Linearität nach drei Stunden Polymerisation zeigt, dass Terminierungsreaktionen auftreten.

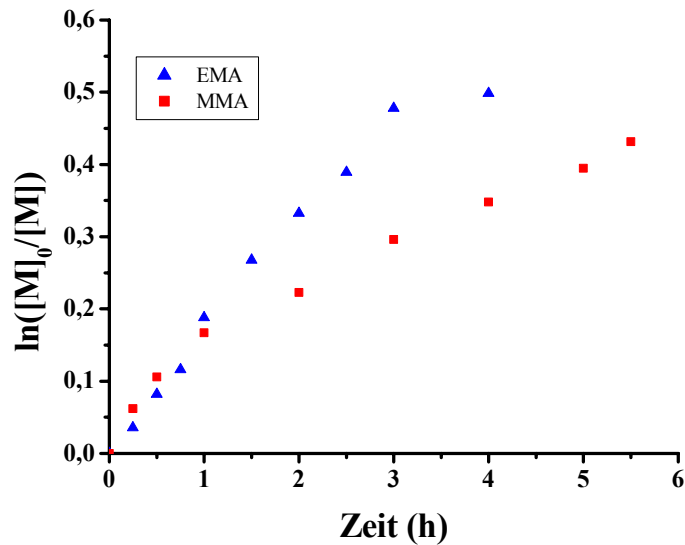


Abbildung V-29: Vergleich der zeitlichen Entwicklung von $\ln([M]_0/[M])$ der Polymerisation von EMA und MMA unter Verwendung von Triazolinyll 1 bei 70 °C.

Die Polymerisation von EMA verläuft doppelt so schnell wie die von MMA. Dies zeigt sich bei einem Vergleich der Werte für $k_p[P\bullet]$ und die Polymerisationsgeschwindigkeit V_p , die in Tabelle V-13 dargelegt sind.

Tabelle V-13: Polymerisationsgeschwindigkeit und Konzentration der aktiven Ketten in der Polymerisation von MMA bzw. EMA mit 1 bei 70 °C.

<i>Polymer</i>	$k_p[P\bullet]$ (s^{-1})	V_p ($mol\ l^{-1}\ s^{-1}$)	$[P\bullet]$ ($mol\ l^{-1}$)
MMA	$1,86 \times 10^{-5}$	$1,74 \times 10^{-4}$	$2,26 \times 10^{-8}$
EMA	$4,62 \times 10^{-5}$	$3,71 \times 10^{-4}$	4×10^{-8}

Diese Befunde können auf zwei Faktoren, die beide in Zusammenhang miteinander stehen, zurückgeführt werden.

- Die unterschiedlichen kinetischen Parameter: die Wachstums- (k_p) und Terminierungskonstante (k_t).
- Die thermische Dissoziation der Addukte PEMA-Triazolinyll 1 und PMMA-Triazolinyll 1 und die daraus resultierenden Aktivierungs- und Deaktivierungskonstanten.

Da Ethylmethacrylat eine Wachstumskonstante von $1,15 \times 10^3 \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$ aufweist, im Vergleich zu $8,22 \times 10^2 \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$ von MMA, werden innerhalb der gleichen Zeitskala mehr Monomere an die PEMA-Ketten als bei MMA angelagert. Dies steht im Zusammenhang mit dem zweiten Faktor, dem zufolge die Frequenz der Aktivierung bei EMA größer ist. Diese Vermutung kann durch die Bestimmung von k_{akt} mittels Computer-Simulation bestätigt werden.

Simulation der Polymerisation von EMA mit I

Die Reaktionskonstanten k_{THzerf} , $k_{THüber}$ und k_{THdis} werden analog der Simulation von MMA bei 70 °C verwendet. Die Wachstumskonstante k_p wurde durch die Gleichung V-3 berechnet^[130]. In Tabelle V-14 sind alle Konstanten, die für die Simulation der Polymerisation von EMA mit Triazolinyll I verwendet wurden, aufgezählt.

Gleichung V-3: Wachstumskonstante
$$k_p = 1,5 \times 10^6 \text{ Exp} \left(-\frac{20,46 \times 10^3}{RT} \right)$$

Tabelle V-14: Verwendete Konstante für die Simulation der Polymerisation von EMA mit I bei 70 °C.

k_{ini} (s^{-1})	k_p ($l \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	k_{rekom} ($l \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	K_{dis} ($l \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	$k_{TH zerf}$ (s^{-1})	$k_{TH über}$ ($l \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	$k_{TH di}$ (s^{-1})	k_{Tzerf} (s^{-1})
1×10^{-3}	$1,15 \times 10^3$	1×10^7	$4,04 \times 10^7$	1×10^{-3}	1×10^{-2}	1×10^{-5}	$3,5 \times 10^{-5}$

In Abbildung V-30 sind neben den berechneten Werten die experimentell ermittelten Werte der Polymerisation von Ethylmethacrylat dargestellt. Zu erkennen ist eine gute Übereinstimmung der Simulation mit dem Experiment. Daraus werden die Aktivierungs- und Deaktivierungskonstanten ermittelt, die in Tabelle V-15 aufgelistet werden.

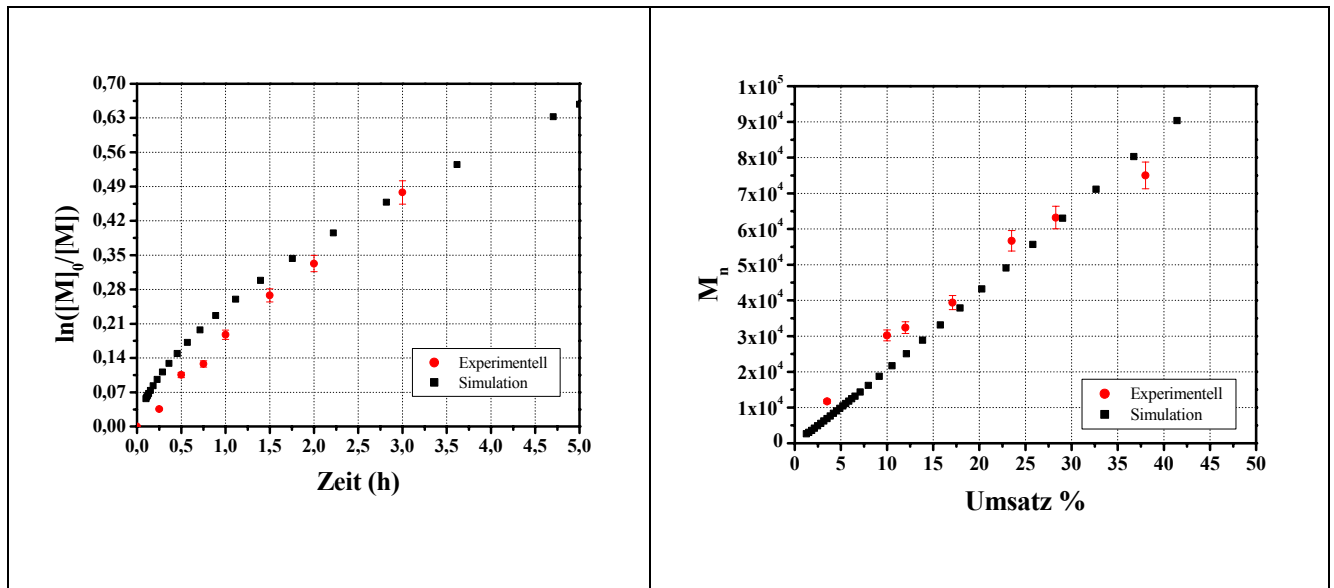


Abbildung V-30: Simulierte und experimentelle Polymerisation von EMA unter Zusatz von Triazolinyll I bei 70 °C.

Tabelle V-15: Ermittelte Aktivierungs- k_{akt} und Deaktivierungskonstant k_{deak} der Polymerisation von EMA bzw. MMA mit I.

Konstante	EMA	MMA
$k_{akt} (s^{-1})$	7×10^{-2}	3×10^{-2}
$\tau_{akt} = 1 / k_{akt} (s)$	14	34
$k_{deak} (l s mol^{-1})$	1×10^7	1×10^7
$K (mol l^{-1})$	7×10^9	3×10^9

Die Deaktivierung der Ketten sowohl in der Polymerisation von EMA als auch von MMA erfolgt mit der gleichen Geschwindigkeit. Dies ist zu erwarten, da es sich um das gleiche „Gegenradikal“ handelt. Der Unterschied zwischen beiden Polymerisationen liegt in der Aktivierung der Ketten.

Aus den Berechnungen der Frequenz der Aktivierung τ_{akt} ist deutlich zu erkennen, dass jede 14 Sekunden schlafende PEMA aktiviert sind, um EMA zu addieren, während die Addition einer MMA-Einheit je 34 Sekunden erfolgt. Daran kann man erkennen, dass die Konzentration der aktiven Ketten und die Polymerisationsgeschwindigkeit von EMA höher ist als die von MMA.

Entwicklung des Molekulargewichts mit dem Umsatz

Eine lineare Zunahme des Molekulargewichts von PEMA mit zunehmendem Monomerumsatz ist in der Abbildung V-31 zu erkennen. Dies ist ein weiterer Beweis, dass die Polymerisation von Ethylmethacrylat in Gegenwart von Triazolinyll I kontrolliert verläuft. Wie in der Polymerisation von MMA unter den gleichen Bedingungen (vgl. Abbildung V-4) wird keine Ursprungsgerade erhalten. Dies liegt an dem Vorheizprozess bei 95 °C, wobei die reversible Deaktivierung der wachsenden Spezies zu langsam gegenüber der Initiierung und dem Wachstum der Ketten erfolgt. Außerdem sinkt während dieser Zeit aufgrund der Radikalabbruchreaktion die Effizienz des Initiators, was zu einem hohen Molekulargewicht führt.

Betrachtet man die graphische Darstellung des Polymerisationsgrads (DP) der Polymerisation von MMA und der von EMA, so stellt man fest, dass im Gegensatz zu Polymethylmethacrylat längere Polyethylmethacrylat-Ketten bei identischem Umsatz gebildet werden. Dies resultiert aus der höheren Frequenz der Aktivierung bei PEMA.

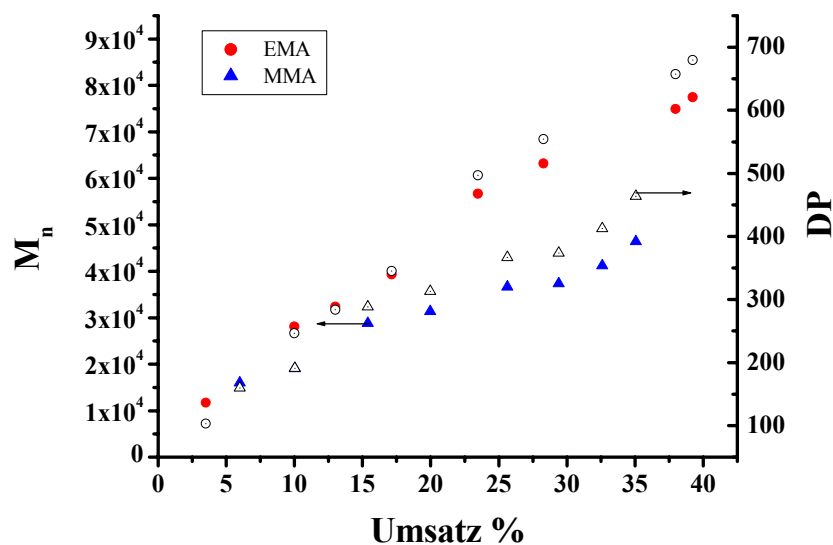


Abbildung V-31: Molekulargewichtsentwicklung der EMA-Polymerisation in Gegenwart von Triazolinyll I im Vergleich zu MMA.

Vergleicht man die experimentellen Molekulargewichte mit den theoretisch berechneten Werten (Abbildung V-32), ergibt sich eine Abweichung erst nach 17% Umsatz (bzw. 1 Stunde Reaktion). Dies ist auf die Terminierungsreaktionen zurückzuführen, wobei die Ethylgruppe des Methacrylats die Übertragungsreaktionen begünstigt. Laut dem „Selbstregulierungsprinzip“ zerfällt das überschüssige „Gegenradikal“, und dadurch werden neuen Ketten erzeugt, die für eine Absenkung des zahlenmittleren Molekulargewichts führen. Um dies zu quantifizieren, wird

die Konzentration der neuen erzeugten Ketten anhand von Gleichung IV-2 und IV-3 für drei Umsätze bestimmt. Die Werte sind in Tabelle V-16 dargelegt.

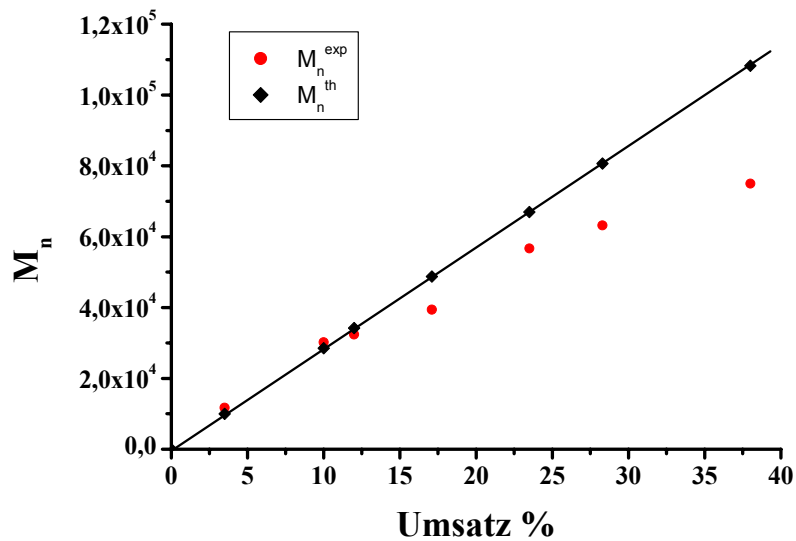


Abbildung V-32: Theoretische und experimentelle Molekulargewichte der Polymerisation von EMA bei 70 °C.

Tabelle V-16: Konzentration der Polymerketten (mol l^{-1}) für die Polymerisation von EMA in Gegenwart von \underline{I} bei 70 °C.

<i>Umsatz</i> %	$[P_n]^{th}$ (mol l^{-1})	$[P_n]^{exp}$ (mol l^{-1})	$[P_n]^x$ (mol l^{-1})	$[P_n]^x / [P_n]^{exp}$ %
17	$3,22 \times 10^{-3}$	4×10^{-3}	$7,8 \times 10^{-4}$	19,5
23,5	$3,22 \times 10^{-3}$	$4,1 \times 10^{-3}$	$8,8 \times 10^{-4}$	21,46
38	$3,22 \times 10^{-3}$	$4,7 \times 10^{-3}$	$1,48 \times 10^{-3}$	31,5

Nach 17% Umsatz bzw. einer Stunde Reaktion sind bereits 19% neue Ketten erzeugt. Dieser Anteil nimmt als Folge der irreversiblen Terminierungsreaktionen mit steigendem Umsatz zu. Nach einer Stunde Polymerisation ist eine Initiierung durch BPO ausgeschlossen. Daher resultieren diese initiiierenden Spezies hauptsächlich aus der H-Übertragung, wobei die Ethylestergruppe solche Reaktionen begünstigt.

Entwicklung der Polydispersität mit dem Umsatz

Abbildung V-33 zeigt den Graphen, in dem die Polydispersitäten gegen den Umsatz aufgetragen sind. Es zeigt sich, dass die geringe Veränderung des Monomers durch eine Methylgruppe die Polydispersität des Polymers stark beeinflussen kann. In dem konkreten Fall unterscheidet sich die Polydispersität signifikant, was auf die unterschiedlich großen Aktivierungskonstanten zurückzuführen ist. Unterscheiden sich diese in zwei Polymerisationen, dann verlaufen sie in unterschiedlichem Tempo ab, wodurch bei der schnelleren die Wahrscheinlichkeit der Terminierung einer Kette durch die Disproportionierung drastisch ansteigt. Diese Konsequenz zeigt sich im vorliegenden Fall deutlich im Verlauf des Graphen in Abbildung V-33.

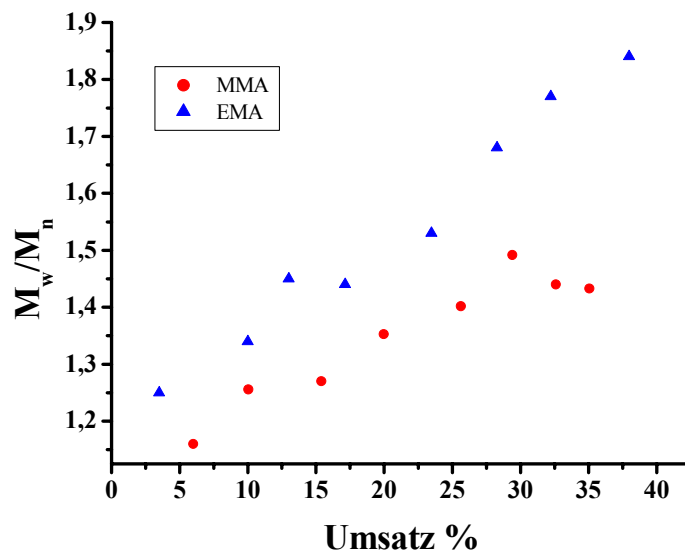


Abbildung V-33: Molekulargewichtsverteilung bei der kontrollierten radikalischen Polymerisation von EMA und MMA in Gegenwart von Triazolinyll 1.

Zusammenfassung

Die radikalische Polymerisation von Ethylmethacrylat bei 70 °C mit BPO als Initiator und Triazolinyll 1 als „Gegenradikal“ erfüllt alle Kriterien für eine kontrollierte radikalische Polymerisation. Es wird eine konstante und niedrige Konzentration der wachsenden Ketten im Laufe der Reaktion gefunden sowie eine lineare Zunahme des Molekulargewichts mit steigendem Umsatz erhalten.

Verglichen mit der Polymerisation von Methylmethacrylat unter den gleichen Reaktionsbedingungen verläuft die Polymerisation von EMA schneller, und es wird ein höherer

Polymerisationsgrad bei identischem Monomerumsatz erzielt. Dies erklärt sich dadurch, dass die EMA-Ketten im Gegensatz zu MMA mit einer höheren Frequenz aktiviert werden. Dies hat zur Folge, dass die irreversiblen Abbruchreaktionen häufiger auftreten, was zu Polymeren mit höheren Polydispersitäten führt als in der Polymerisation von MMA.

V.2.1.b Polymerisation unter Zusatz von Triazoliny-Derivaten

Für einen Vergleich der kontrollierten radikalischen Polymerisation von EMA und MMA werden neben dem bereits diskutierten Additiv **1** auch die beiden Triazolinyne **2** und **3** für die Umsetzung von EMA unter den analogen Reaktionsbedingungen verwendet. Diese Bedingungen und die experimentell ermittelten Daten der Polymerisation sind in Tabelle V-17 und Tabelle V-18 zusammengefasst.

Tabelle V-17: Substanz-Polymerisation von Ethylmethacrylat unter Zusatz von Triazoliny **2** und BPO als Initiator bei 70 °C.

Exp.	Zusammensetzung	Zeit (h)	Umsatz %	M _n	M _w	M _w /M _n
12	EMA: 100,09 mmol	0,25	3	10.300	12.700	1,23
	BPO: 0,1 mmol	0,5	8,2	25.800	33.000	1,28
	Triazoliny 2 : 0,13 mmol	0,75	11,8	35.400	46.700	1,32
		1	16,6	42.000	60.900	1,45
	[EMA] = 8,04 M	1,5	24,1	58.100	85.400	1,47
	[BPO] = 8,04x10 ⁻³ M	2	27,9	64.600	101.400	1,57
	[2] = 0,01 M	2,5	33,6	69.800	117.300	1,68
		3	38,2	82.800	140.800	1,7

Tabelle V-18: Substanz-Polymerisation von Ethylmethacrylat unter Zusatz von Triazolinyll 3 und BPO als Initiator bei 70 °C.

Exp.	Zusammensetzung	Zeit (h)	Umsatz %	M _n	M _w	M _w /M _n
13	EMA: 100,09 mmol	0,5	9	20.100	25.100	1,25
	BPO: 0,1 mmol	1	12,7	23.700	32.000	1,35
	Triazolinyll <u>3</u> : 0,13 mmol	1,5	16,7	31.100	45.100	1,45
		2	19,4	39.500	62.400	1,58
	[EMA] = 8,04 M	2,5	22,4	42.200	69.200	1,64
	[BPO] = 8,04x10 ⁻³ M	3	23,6	47.300	85.100	1,8
	[<u>3</u>] = 0,01	4	29,7	55.800	103.200	1,85

Zeitliche Entwicklung von $\ln([M]_0/[M])$

Die zeitliche Entwicklung des Umsatzes der Polymerisation von EMA unter Zusatz der Additive 1, 2 und 3 wird in der Abbildung V-34 graphisch dargestellt. Die Zeit-Umsatz-Kurven der drei Polymerisationen von EMA unter Verwendung der Triazolinyll 1-3 unterscheiden sich deutlich voneinander.

Erstaunlicherweise ist die Reihenfolge der Polymerisationsgeschwindigkeiten für die unterschiedlichen „Gegenradikale“ gegenüber der für die Polymerisation von MMA umgekehrt, denn mit Cyano-Triazolinyll 3 als Additiv verläuft die Polymerisation am langsamsten. Die Triazolinyll 1 und 2 zeigen hingegen ein identisches Reaktionsverhalten. Mit zunehmender Reaktionszeit vergrößert sich der Unterschied zwischen 3 und den beiden anderen „Gegenradikalen“.

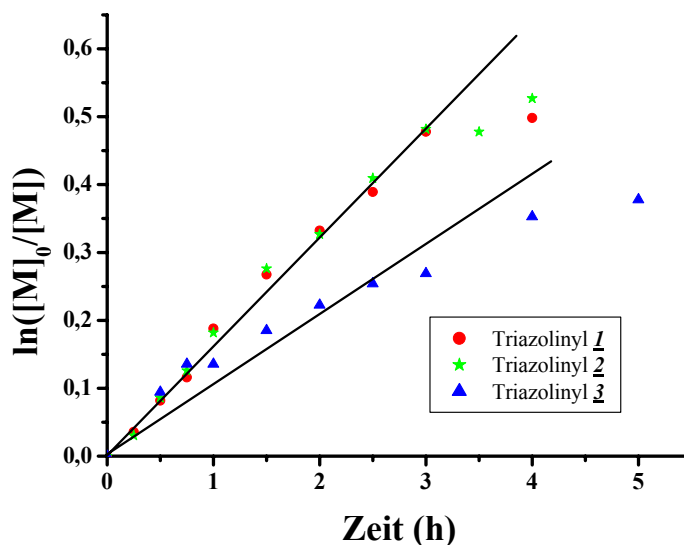


Abbildung V-34: Vergleich der zeitlichen Entwicklung von $\ln([M]_0/[M])$ der Substanz-Polymerisation von EMA unter Zusatz der Triazolinyne 1-3.

Bei allen drei Polymerisationen ist jedoch in der vorliegenden Abbildung eine Abweichung von der Linearität bei längeren Reaktionszeiten zu beobachten. Diese Verlangsamung der Polymerisation beruht auf den irreversiblen Terminierungsreaktionen. Aus diesen Kurven werden die Polymerisationsgeschwindigkeiten sowie die Konzentrationen der aktiven Ketten ermittelt, welche in Tabelle V-19 dargestellt sind.

Tabelle V-19: Polymerisationsgeschwindigkeit und Konzentration der aktiven Ketten bei der Polymerisation von EMA mit den Triazolinylen 1-3.

„Gegenradikal“	$k_p[P^*]$ (s^{-1})	V_p ($mol\ l^{-1}\ s^{-1}$)	$[P^*]$ ($mol\ l^{-1}$)
Triazolinyl <u>1</u>	$4,62 \times 10^{-5}$	$3,71 \times 10^{-4}$	4×10^{-8}
Biphenyl-Triazolinyl <u>2</u>	$4,58 \times 10^{-5}$	$3,68 \times 10^{-4}$	4×10^{-8}
Cyano-Triazolinyl <u>3</u>	$2,26 \times 10^{-5}$	$1,81 \times 10^{-4}$	$1,96 \times 10^{-8}$

Die Werte der Polymerisationsgeschwindigkeit bestätigen die vorherigen Beobachtungen. Die Polymerisation von EMA mit 1 bzw. 2 verläuft doppelt so schnell wie die mit 3. Der Einsatz von 3 als „Gegenradikal“ in der Polymerisation zeigt ein identisches Verhalten zu der von 1 in der Polymerisation von MMA, wobei annähernd die gleiche V_p erhalten wird. Die gleichen Beobachtungen gelten auch für die Konzentration der aktiven Polymere.

Erklären lässt sich dieses Verhalten durch eine Gleichgewichtsverschiebung zwischen den PEMA-Triazolinyll-Addukten und den Polymerketten-Radikalen, den „aktiven Ketten“. Aufgrund der schnelleren Dissoziation der PEMA-1-Addukte liegen die Polymerketten häufiger in der aktiven Form vor und lagern so mehr Monomere an als bei dem PEMA-3-Addukt. Neben der langsameren Dissoziation zeigt sich bei der Polymerisation mit 3 für geringere Umsätze eine Abweichung von der Linearität. Dies deutet auf den „persistent radical effect“ (PRE) hin. Um diese Vermutung zu bestätigen, werden die Umsätze gegen die Zeit $t^{2/3}$ aufgetragen (Abbildung V-35). Der Linearfit der drei Auftragungen zeigt, dass Cyano-Triazolinyll 3 einen PRE bewirkt. Dies bedeutet, dass die Polymerisationskinetik unter Zusatz von 3 mit dem PRE-Modell beschrieben werden kann, während die Polymerisationen mit 1 und 2 dem Stationären-Zustands-Modell entsprechen.

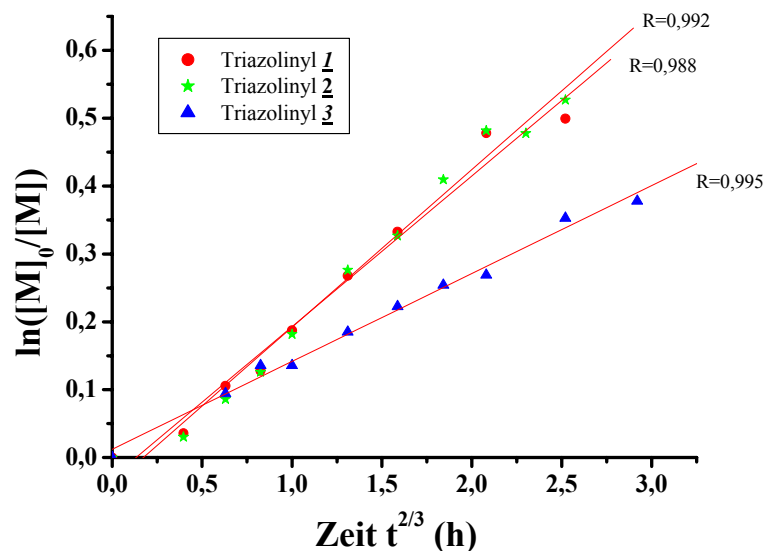


Abbildung V-35: Anwendung des „persistent radical effect“ in der Polymerisation von EMA mit Triazolinyll 1-3.

Diese Auswertung zeigt, dass zu Beginn der Polymerisation die Deaktivierung der aktiven Ketten mit 3 zu langsam gegenüber der Initiierung der Ketten ist. Diese hohen Konzentrationen an aktiven Ketten führen bevorzugt zu Abbruchreaktionen der Radikale. Im Gegensatz dazu werden die Triazolinyll 1 bzw. 2 gleich am Anfang die aktiven PEMA deaktivieren, was zur effektiven Einstellung des Gleichgewichts und somit zu einer Verringerung der Zahl der „toten Ketten“ führt.

Entwicklung des Molekulargewichts mit dem Umsatz

Abbildung V-36 stellt die Molekulargewichtsentwicklung mit zunehmendem Monomerumsatz in der Polymerisation von Ethylmethacrylat unter Zusatz von Triazolinyln 1-3 dar. Bei allen drei Polymerisationen ist ein linearer Anstieg des Molekulargewichts mit dem Umsatz zu verzeichnen. Dies zeigt, dass die Polymerisation von EMA mit Triazolinyln-Derivaten kontrolliert verläuft. Allerdings ist ein geringer Unterschied der Gerade von 3 gegenüber der von 1 bzw. 2 zu erkennen, und zwar liegen die mit 3 erhaltenen M_n etwas niedriger als die mit 1 und 2. Dieser Unterschied ist auf den Initiierungsprozess zurückzuführen und stimmt mit dem bereits diskutierten „persistent radical effect“, der in der Polymerisation mit 3 beobachtet wird, überein.

Der Verlust des Initiators durch irreversible Abbruchreaktionen wird durch die Zersetzung des Triazolinylns 3 laut dem „Selbstregulierungsprozess“ kompensiert, wobei neue Ketten initiiert werden, und dadurch sinken die Werte der zahlenmittleren Molmasse.

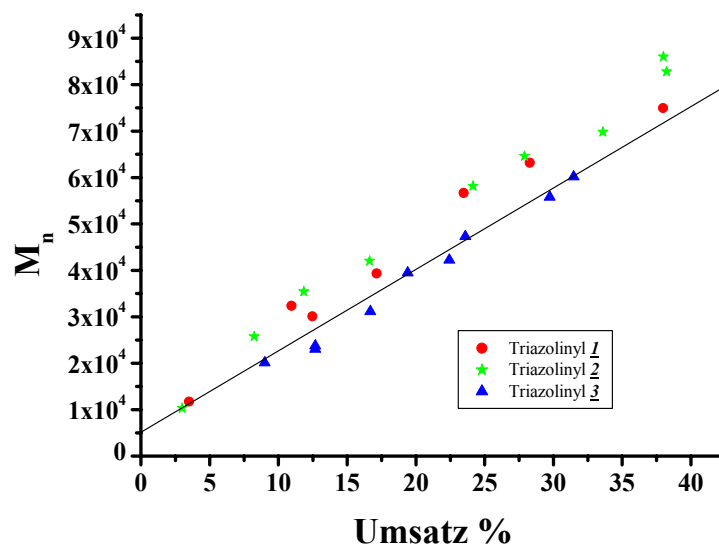


Abbildung V-36: Molekulargewichtsentwicklung als Funktion des Umsatzes in der Polymerisation von EMA in Gegenwart der Triazolinyne 1-3.

Entwicklung der Polydispersität mit dem Umsatz

Die Polydispersitäten der drei Polymerisationen von EMA, unter Verwendung von jeweils einem der drei Triazolinyln-Derivate, nehmen mit steigendem Umsatz zu (Abbildung V-37). Das Derivat 3 zeigt mit 2,2 bei 35% Umsatz den größten Wert für die Polydispersität, wohingegen die Triazolinyne 1 und 2 bei gleichem Umsatz einen Wert von 1,8 bzw. 1,7 für die Polydispersität aufweisen.

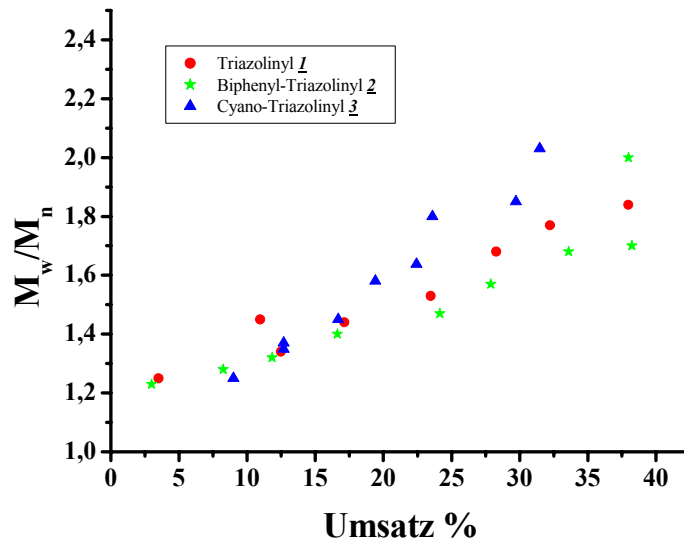


Abbildung V-37: Entwicklung der Polydispersität mit dem Umsatz in der Polymerisation von EMA unter Zusatz der Triazolinyne 1-3.

Dieses Verhalten erklärt sich dadurch, dass aufgrund des „persistent radical effects“ am Anfang der Polymerisation und der daraus resultierenden Dissoziation des Triazolinyls 3 nur ein Teil des verbleibenden „Gegenradikals“ für das kontrollierende Gleichgewicht zur Verfügung steht. Diese Phänomen bevorzugt das Auftreten von Terminierungsreaktionen bei höheren Umsätzen, während mit Triazolinyl 1 und 2 dieser Verlust an Radikalfänger viel geringer ist, da am Anfang kein „persistent radical effect“ beobachtet wird.

Zusammenfassung

Der Einsatz von Biphenyl-Triazolinyl 2 und Cyano-Triazolinyl 3 in der radikalischen Polymerisation von Ethylmethacrylat bewirkt eine kontrollierte Polymerisation, wobei eine konstante Konzentration der aktiven Spezies im Laufe der Polymerisation und eine kontrollierte Molekulargewichtszunahme mit dem Umsatz erzielt wird. Triazolinyl 3 unterscheidet sich jedoch von 1 und 2, darin hat sich ergeben, dass es eine langsamere Polymerisation bewirkt. Außerdem liegen bei gleichem Umsatz die mit 3 erhaltenen M_n niedriger als die mit 1 oder 2. Dies ist die Folge des „persistent radical effect“, der mit 3 beobachtet wird, wobei die Zersetzung von 3 zur Bildung neuer Ketten führt, was eine Absenkung des Molekulargewichts hervorruft. Der Verlust an „Gegenradikal“ durch den Zerfall des Triazolinyls 3 am Anfang der Polymerisation wirkt sich auch auf die Polydispersitäten im Laufe der Polymerisation aus, wobei höhere Polydispersitäten verglichen mit 1 bzw. 2 zu verzeichnen sind.

Computersimulation

Um die Aktivierungs- (k_{akt}) und die Deaktivierungskonstante (k_{deak}) zu ermitteln, wird die Simulation der Polymerisation von Ethylmethacrylat in Gegenwart von **2** und **3** durchgeführt. Die Simulationskurven sind in Abbildung V-38 und Abbildung V-39 zusammen mit den experimentellen Werten dargestellt.

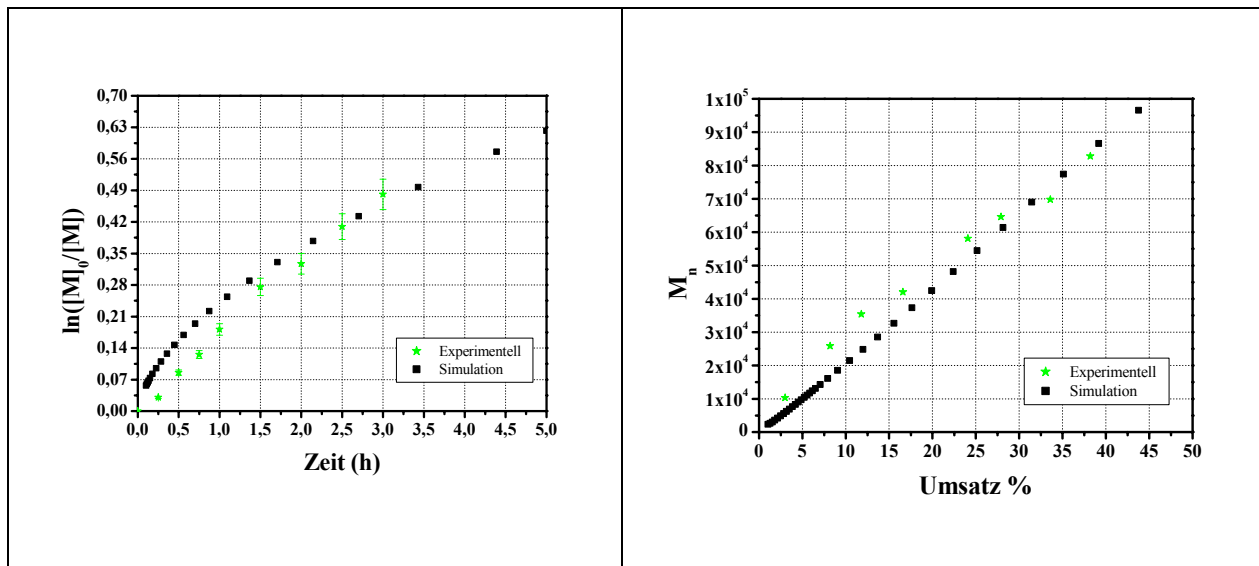


Abbildung V-38: Einsatz von Triazolinyll **2** in der Polymerisation von EMA. Simulation und Experiment.

In der vorliegenden Abbildung ist eine Abweichung der experimentellen von den durch die Simulation ermittelten Umsätzen zu verzeichnen. Dabei liegen die Umsätze im Intervall von $\pm 5\%$ der simulierten Kurve. Dies beruht auf der Konzentration des Initiatorsradikal während des Vorheizprozesses bei $95\text{ }^{\circ}\text{C}$, die in der Simulation nicht berücksichtigt wird. Es wird angenommen, dass diese gleich der eingesetzten Konzentration des BPO ist. Daher entstehen Abweichungen, die auch bei den Molekulargewichten beobachtet werden, und zwar weichen für kleine Umsätze die Molekulargewichte der isolierten Polymere zu etwas größeren Werten ab, da bei $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ bereits schlafende Oligomeren mit einem bestimmten M_n gebildet werden.

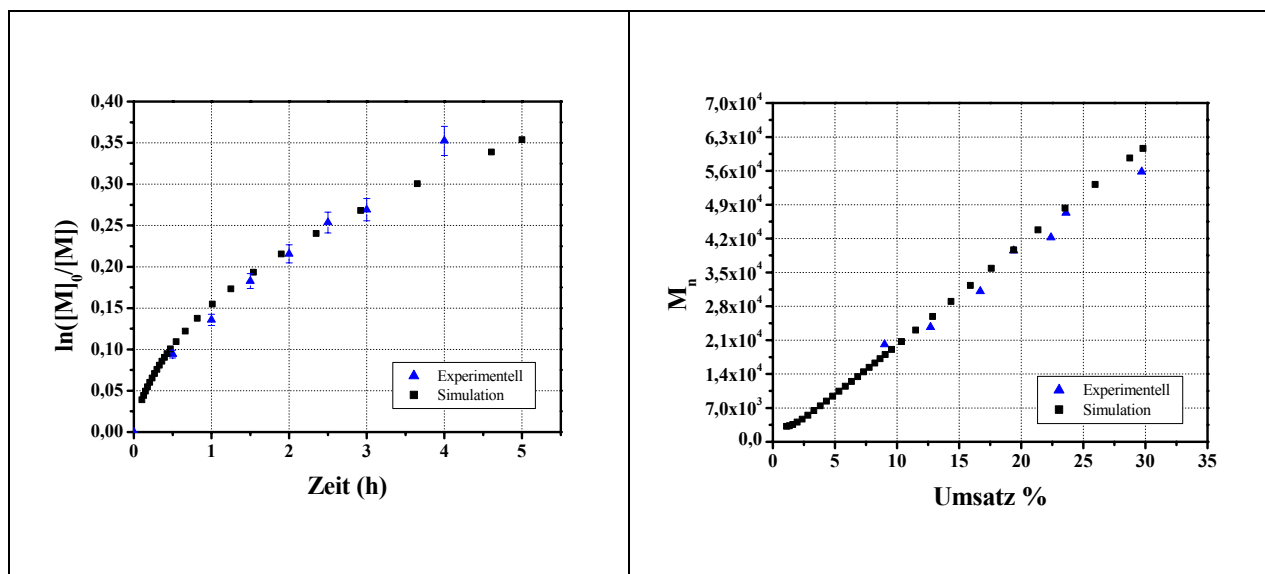


Abbildung V-39: Polymerisation von Ethylmethacrylat unter Zusatz von Triazolinylnyl 3. Simulation und Experiment.

Auffällig im Falle des Triazolinylnyl 3 ist eine sehr gute Übereinstimmung der berechneten mit den experimentellen Daten. Aufgrund des „persistent radical effects“ werden in dem Vorheizprozess keine schlafenden Oligomere gebildet, sondern nur niedermolekulare Spezies Initiator-Monomer-Triazolinylnyl. Daher ist kein Unterschied zwischen den experimentellen und den ermittelten M_n zu beobachten.

Die in der vorliegenden Simulation eingesetzten Aktivierungs-, k_{akt} , und Deaktivierungskonstanten, k_{deak} , sowie die berechnete Frequenz der Aktivierung, τ_{akt} , und die Gleichgewichtskonstante K sind in Tabelle V-20 mit denen von Triazolinylnyl 1 (vgl. Tabelle V-15) zusammengestellt.

Tabelle V-20: Die aus der Simulation ermittelten Aktivierungs-, Deaktivierungs- und Gleichgewichtskonstanten der Polymerisation von EMA unter Zusatz der Triazolinylnyle 1-3.

Radikal	Triazolinylnyl <u>1</u>	Biphenyl-Triazolinylnyl <u>2</u>	Cyano-Triazolinylnyl <u>3</u>
$k_{akt} (s^{-1})$	7×10^{-2}	7×10^{-2}	2×10^{-2}
$\tau_{akt} (s)$	14	14	50
$k_{deak} (l s mol^{-1})$	1×10^7	1×10^7	1×10^7
$K (mol l^{-1})$	7×10^{-9}	7×10^{-9}	2×10^{-9}

In Gegenwart von Triazolinyln 1 und 2 werden in 14 Sekunden die schlafenden PEMA aktiviert, um weiteres EMA zu addieren. Mit 3 ist die Aktivierung der Ketten wesentlich langsamer, wobei alle 50 Sekunden ein EMA an ein aktives PEMA addiert wird. Die Deaktivierung der Ketten erfolgt jedoch mit der gleichen Geschwindigkeitskonstante. Somit werden die Ergebnisse der Kinetik in dem Sinn bekräftigt, dass sich der Aktivierungsprozess hauptsächlich auf die Polymerisationsgeschwindigkeit auswirkt.

Zusammenfassung

Aus den ermittelten Aktivierungs- und Deaktivierungskonstanten folgt, dass die Frequenz der Aktivierung der schlafenden PEMA mit Triazolinyln 1 und 2 etwa drei mal höher ist als die mit Triazolinyln 3. Daher wird eine langsamere Polymerisation mit 3 erzielt. Die Deaktivierung des wachsenden PEMAs mittels Triazolinyln erfolgt allerdings mit der gleichen Konstante. Daraus resultiert eine annähernd gleiche Molekulargewichtsverteilung sowohl mit 1 bzw. 2 als auch mit 3 bei geringeren Umsätzen.

V.2.2 Endgruppenanalyse

Ebenso wie bei der Untersuchung des Triazolinyln-terminierten Polymethylmethacrylats lässt sich auch hier die Endfunktionalisierung der Polyethylmethacrylate qualitativ und quantitativ nachweisen. Daher werden die Proben mittels UV-Spektroskopie, GPC-Analyse und MALDI-TOF-Massenspektrometrie analysiert.

V.2.2.a GPC

Einen Hinweis auf die Endfunktionalisierung des PEMAs mit Triazolinyln geben die GPC-Messungen beim Vergleich der Molekulargewichtsverteilung des Polymers, die sowohl mit einem RI- als auch mit einem UV-Detektor gemessen werden. Da die EMA-Einheit nicht UV-aktiv ist, ist diese Methode besonders für die Endgruppenanalyse geeignet. Als Beispiel wird nur das GPC-Elugramm des mit Triazolinyln 1 hergestellten PEMA dargestellt.

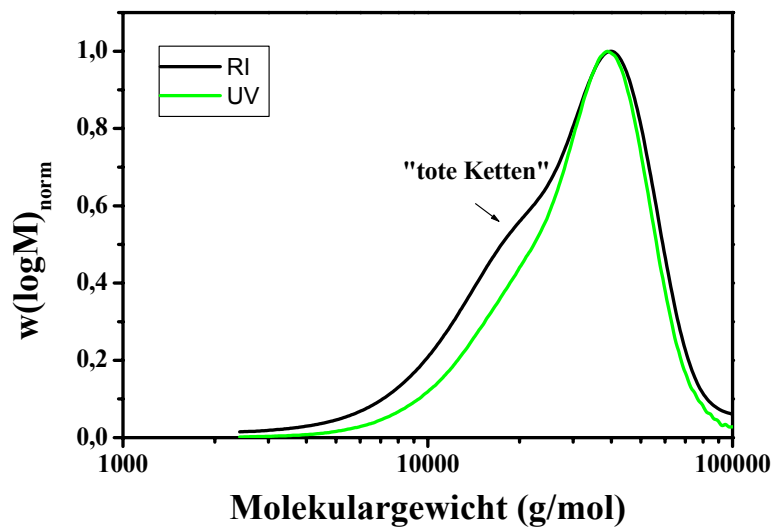


Abbildung V-40: GPC-Elugramm mit RI- und UV-Detektor gemessen von Poly(ethylmethacrylat)-Triazolinylnyl 1.

Die Übereinstimmung des UV- mit dem RI-gemessenen Signal ist zunächst deutlich in der Abbildung V-40 zu erkennen. Dieser Befund spricht eindeutig für die Endfunktionalisierung des PEMA mit Triazolinylnyl 1. Allerdings ist bei der RI-Detektion eine Schulter ersichtlich, die nicht bei UV-Detektion zu verzeichnen. Dies weist auf die „toten Ketten“ hin, die nicht UV-aktiv sind.

V.2.2.b UV-VIS-Spektroskopie

Bei der Untersuchung des mit den Triazolinylnen 1-3 polymerisierten PEMA mit Hilfe der UV-VIS-Spektroskopie zeigt sich eine starke Absorption im Wellenlängenbereich von 240 bis 400 nm (Abbildung V-41). Da die Polymere zuvor mit Hexan ausgefällt werden, um überschüssiges Triazolinylnyl zu entfernen, kann davon ausgegangen werden, dass die beobachteten Signale in diesem Wellenlängenbereich ausschließlich auf eingebaute Triazolinylnyle zurückzuführen sind.

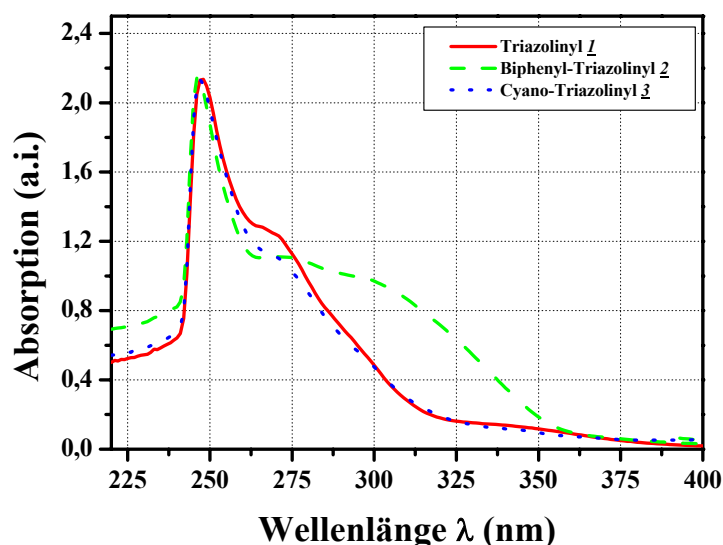


Abbildung V-41: Normierte UV-VIS-Spektren der Triazolinyl 1-, 2- und 3-terminierten Polyethylmethacrylate gemessen in Dichlormethan bei einer Konzentration von 1 g / l.

Anhand der vorliegenden Absorptions-Spektren wird der Funktionalisierungsgrad des Polymers für 2 Umsätze berechnet (Tabelle V-21). Der Extinktionskoeffizient ϵ wird der von der entsprechenden Triazolin-Verbindung (vgl. Tabelle III-1) angenommen.

Tabelle V-21: Endfunktionalisierungsgrad des Triazolinyl-terminierten PEMAs.

Polymer	PEMA- <u>1</u>		PEMA- <u>2</u>		PEMA- <u>3</u>	
Umsatz	10	17	8,2	16,6	9	12,7
Endfunktionalisierungsgrad	67%	54%	69%	53,76%	69,4%	58,7 %

Erstaunlicherweise sind hier niedrigere Endfunktionalisierungsgrade der Polyethylmethacrylate verglichen mit denen von PMMA (vgl. Abbildung V-23) zu verzeichnen. Wie bereits in der Diskussion zur Kinetik erwähnt wird, begünstigt die Ethylgruppe des Methacrylats Übertragungsreaktionen, und dies spiegelt sich in der Endfunktionalisierung wider. Bei niedrigen Umsätzen werden bereits ca. 30% „tote Ketten“ erhalten, gegenüber ca. 10% bei PMMA. Der Zahl der „toten Ketten“ nimmt, wie erwartet, mit dem Umsatz zu. Dieser niedrige Endfunktionalisierungsgrad wirkt sich hauptsächlich auf die Blockcopolymerisation aus.

V.2.2.c MALDI-TOF-MS

Eine MALDI-TOF-MS-Untersuchung wird in diesem Fall durchgeführt, um Information über die in der Polymerisation beteiligten Elementarreaktionen zu gewinnen. Hier wird nur die Triazolinyll I-endfunktionalisierte PEMA-Probe untersucht. Das Molekulargewicht dieser Probe beträgt 11700 g / mol (GPC). Das Polymer wird mit 3 verschiedenen Salzen, Lithium-, Kalium- und Silbertrifluoroacetat, in Dithranol als Matrix gemessen. Die resultierenden Detailausschnitte sind in den Abbildung V-42 bis Abbildung V-44 dargestellt.

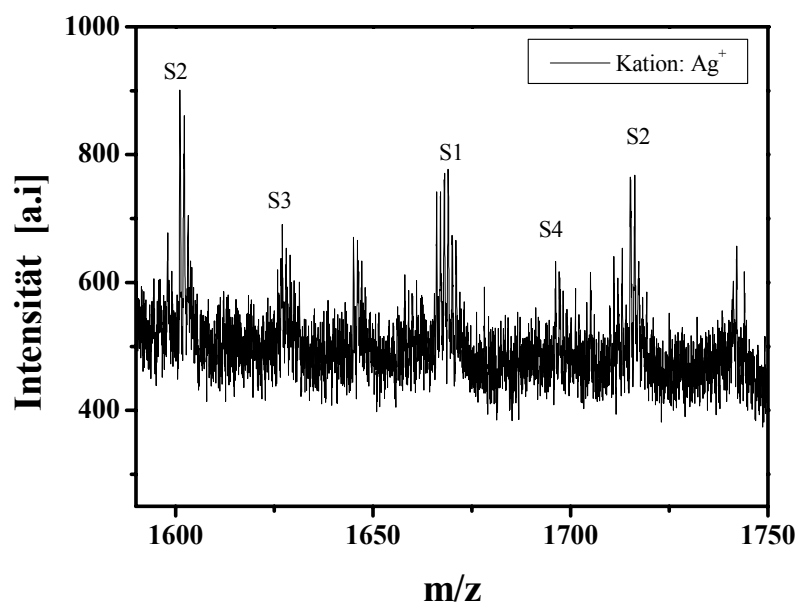


Abbildung V-42: Detailausschnitt des MALDI-Spektrums des PEMA-Triazolinylls I gemessen mit Silber als Kationisierungsagens.

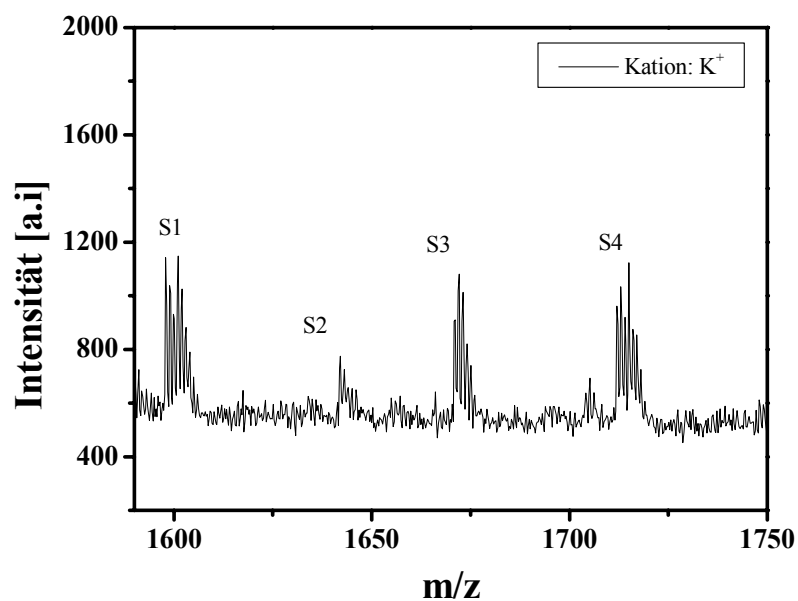


Abbildung V-43: Detailausschnitt des MALDI-Spektrums des PEMA-Triazolinylls 1 gemessen mit Kalium als Kationisierungsagens.

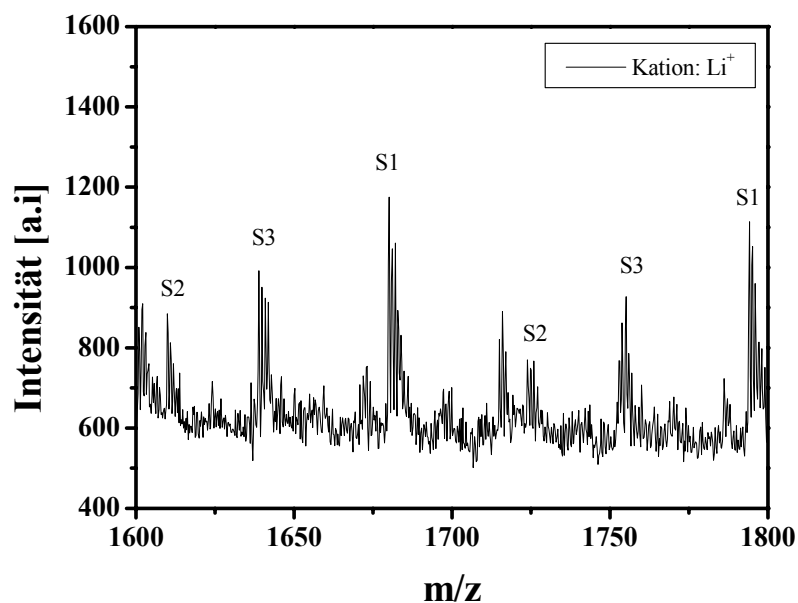
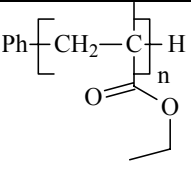
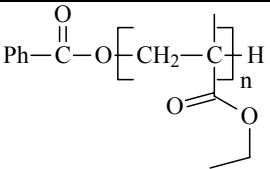
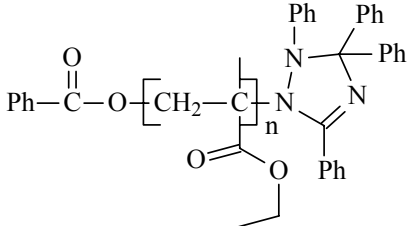
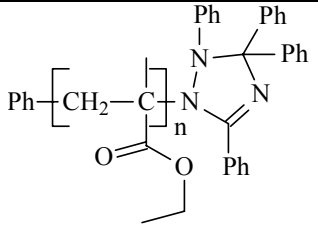


Abbildung V-44: Detailausschnitt aus dem MALDI-Spektrum des PEMA-Triazolinylls 1 gemessen mit Lithium als Kationisierungsagens.

In den vorliegenden Detailausschnitten erkennt man, dass die Massenpeaks vier Serien bilden, ausser in dem von Lithium (Abbildung V-44), wo die vierte Serie nicht zugeordnet werden kann. Vermutlich ist Lithium als Kation zu leicht, um diese Struktur (S4) zu desorbieren. Einige Signale konnten nicht identifiziert werden. Im ersten Detailausschnitt (Abbildung V-42) ist eine Unterscheidung zwischen den verschiedenen Serien noch nicht sehr stark ausgeprägt, aber mit Kalium oder Lithium als Kationisierungsgens ist der Unterschied doch deutlich erkennbar. Die so identifizierten Strukturen sind in Tabelle V-22 dargelegt.

Tabelle V-22: Strukturbestimmung des PEMA-Triazolinyls I durch MALDI-TOF-MS.

Signal	Struktur	Molmasse
S1		$M = 77 + n \times 114 + 1$
S2		$M = 121 + n \times 114 + 1$
S3		$M = 121 + n \times 114 + 374$
S4		$M = 77 + n \times 114 + 374$

Die Strukturen S1 und S2 sind die „toten Ketten“, die sowohl aus der Disproportionierung als auch aus der H-Übertragung resultieren. Diese „toten Ketten“ sind mit einem primären Radikal (S2) und einem sekundären Radikal (S1) gestartet. Allerdings kann für S1 das Phenylradikal genauso aus dem Zerfall des Triazolinyls stammen.

Die Strukturen S3 und S4 entsprechen den schlafenden bzw. den endfunktionalisierten Ketten. Der Unterschied zwischen beiden Strukturen liegt in der Initiierungsart. Bei einem folgt die Initiierung durch ein Benzoyl-Radikal (S3), während bei der Struktur S4 das Polymer durch ein Phenylradikal gestartet wird.

Aus der MALDI-TOF-Massenspektrometrie kann nun eine Darstellung des Mechanismus der Polymerisation und der beteiligten Reaktionen gemacht werden. Dies ist in folgender Abbildung zu sehen.

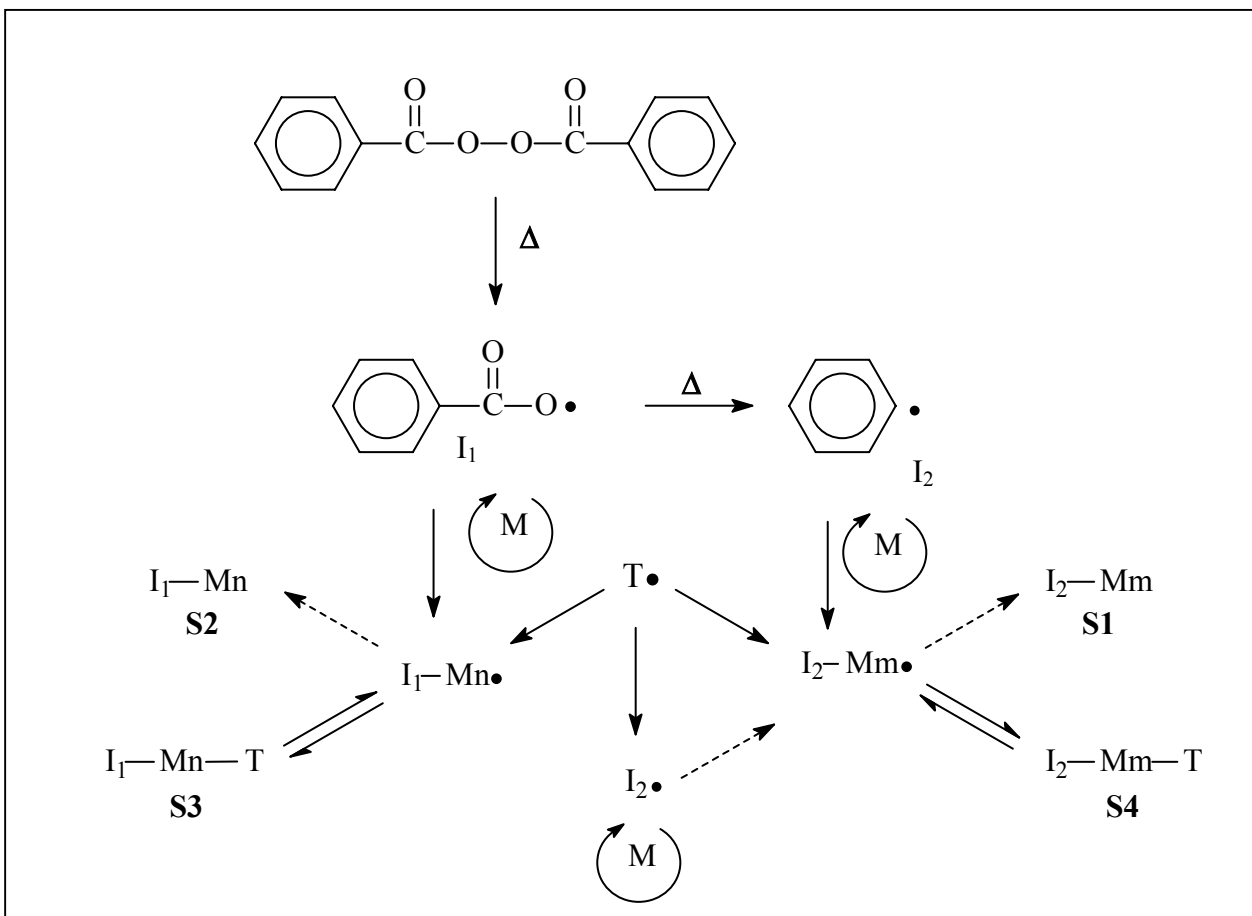


Abbildung V-45: Schematische Darstellung der Triazolinyll-kontrollierten Polymerisation von EMA.

Zusammenfassung

Die aus den radikalischen Polymerisationen von Ethylmethacrylat in Gegenwart der Triazolinyne **1-3** isolierten Polymere sind mit Triazolinylnyl endfunktionalisiert. Dies wird durch GPC, UV-VIS-Spektroskopie und MALDI-TOF-Massenspektrometrie nachgewiesen. Der aus der UV-Absorption berechnete Endfunktionalisierungsgrad ist jedoch gering. Bereits bei geringeren Umsätzen ist ein hoher Anteil an „toten Ketten“ zu verzeichnen, was auf die Übertragungsreaktionen zurückzuführen ist. Die daraus resultierenden Polymerstrukturen werden mittels MALDI-TOF-Massenspektrometrie identifiziert.

V.2.3 Reinitiiierung und Bildung von Blockcopolymeren

V.2.3.a Reinitiiierung

Der Beweis, dass Triazolinylnyl-terminierte PEMA fähig sind, durch einen thermischen Prozess weitere EMA-Monomere zu addieren, wird durch das folgende Experiment geliefert. Je 100 mg von PEMA-Triazolinylnyl **1-3** werden in Gegenwart von 1 ml EMA bei 70 °C erhitzt. Nach einer Reaktionszeit von einer Stunde wird die Reaktion abgebrochen und das Reaktionsgemisch in Benzol gefriergetrocknet. Der Umsatz der Polymerisation wird gravimetrisch bestimmt, und die GPC werden in THF mit PMMA-Eichung gemessen. Die Resultate sind in Tabelle V-23 wiedergegeben. Eine Verschiebung des Molekulargewichts wird zwar beobachtet, es wird aber eine bimodale Verteilung erhalten. Dies ist aufgrund der unvollständigen Funktionalisierung des Makroinitiators nicht verwunderlich.

Tabelle V-23: Reinitiiierung von Triazolinylnyl-terminiertem PEMA bei 70 °C.

Experiment	Ausgangspolymer	Nach 1 Stunde	
PEMA- 1	$M_n = 17300$ $M_w/M_n = 1,29$	Umsatz = 14 %	$M_n = 29000$ $M_w/M_n = 1,65$
PEMA- 2	$M_n = 10300$ $M_w/M_n = 1,23$	Umsatz = 13%	$M_n = 24700$ $M_w/M_n = 1,98$
PEMA- 3	$M_n = 20100$ $M_w/M_n = 1,25$	Umsatz = 10%	$M_n = 31100$ $M_w/M_n = 2,57$

PEMA-1 mit einem Funktionalisierungsgrad von 65% ergibt sich ein Polymer mit der kleinsten Polydispersität im Vergleich zu PEMA-3. Bei ihm sind nur 55% der Ketten endfunktionalisiert, daher ist eine Verbreiterung der Polydispersität zu verzeichnen.

V.2.3.b Blockcopolymerisation

Nachdem gezeigt wurde, dass die Reinitiiierung besser mit PEMA-1 erfolgt, soll nun untersucht werden, ob die Herstellung von Blockcopolymeren gelingt. Dafür werden der bereits hergestellte PEMA-1-Makroinitiator ($M_n=11700 \text{ g / mol}$, $M_w/M_n= 1,25$) in Gegenwart von Methylmethacrylat (MMA), tert-Butylmethacrylat (tBuMA) oder Acrylnitril (AN) bei 70 °C zur Reaktion gebracht. Die Bildung der Blockcopolymeren wird im einzelnen diskutiert.

PEMA-b-PMMA

Zu 200 mg PEMA-Makroinitiator werden 1 mL MMA addiert. Das Reaktionsgemisch wird entgast und bei 70 °C zur Polymerisation für eine Stunde gestellt. Das resultierende Polymer wird in Benzol gelöst und anschließend gefriergetrocknet. Dabei wird gravimetrisch ein Umsatz von 17,5% ermittelt. Für die GPC-Analyse wird das Blockcopolymer in Hexan aus THF ausgefällt. Die GPC erfolgt in THF, daraus ist zwar eine Verschiebung des Molekulargewichts ($M_n = 37300 \text{ g / mol}$, $M_w/M_n= 3,6$) zu sehen, es wird jedoch eine bimodale und breite Verteilung erhalten. Dies resultiert aus dem nicht funktionalisierten PEMA einerseits und aus der Homopolymerisation von MMA andererseits. Hier kann keine Fraktionierung des Polymers gemacht werden, da PMMA und PEMA sich in den gleichen Lösungsmitteln entweder gut oder schlecht lösen.

PEMA-b-PtBuMA

Die Synthese von PEMA-b-PtBuMA ist der Darstellung von PEMA-b-PMMA sehr ähnlich. Die Reaktionsdauer wird aufgrund der geringeren Reaktivität des t-Butylmethacrylats, gegenüber MMA, auf 2 Stunden verlängert. Die Ausfällung des PEMA-b-PtBuMA erfolgt in Methanol/Wasser (8/2).

Es wird ein Umsatz von 3% und ein Molekulargewicht von 18.500 g / mol erhalten. Die Polymerisation kam bei niedrigem Umsatz durch die Nebenreaktionen zum Ende, wie bei der PMMA-PtBuMA-Blockcopolymerisation. Hier wie auch bei der PEMA-PMMA-Blockcopolymerisation wird eine bimodale Verteilung erhalten. Die Fraktionierung des Blockcopolymeren wird nicht durchgeführt, da der tert-Butylmethacrylatanteil sehr gering ist.

PEMA-b-PAN

Die Blockcopolymerisation wird in DMF bei 70 °C unter Verwendung von 200 mg PEMA und 2 g Acrylnitril durchgeführt. Die Polymerisation wird nach 1 Stunde abgebrochen. Der Rückstand wird in Hexan aus DMF ausgefällt. Die gravimetrische Bestimmung des Umsatzes zeigt, dass bereits 45% des Acrylnitrils reagiert haben. Die in DMF ermittelte GPC zeigt jedoch eine Schulter und eine bimodale Verteilung. Der Rückstand beinhaltet PEMA, PAN und wahrscheinlich das PEMA-PAN-Blockcopolymer. Dies ist einerseits auf eine nicht quantitative Endfunktionalisierung des PEMA (Schulter) und andererseits auf die hohe Reaktivität des Acrylnitrils (Bimodalität) zurückzuführen. Da die Reinitiierung kein kontrollierter Prozess ist, verläuft die Addition des AN schnell. Daraus resultieren der hohe Umsatz verglichen mit den anderen Monomeren und eine breite Verteilung ($M_w/M_n = 3,8$), die auf der Abbruchreaktionen im Laufe der zweiten Polymerisation beruhen. Eine Reinigung des Blockcopolymers ist jedoch, trotz mehrmaliger Fraktionierung in THF und Diethylether, nicht gelungen, aufgrund der Komplexität des Polymergebisses.

Zusammenfassung

Es wird gezeigt, dass die Triazolinylenfunktionalisierten PEMA als Makroinitiator sowohl für eine Kettenverlängerung als auch für die Blockcopolymerisation eingesetzt werden können. Die Reinitiierung von PEMA in Gegenwart von Ethylmethacrylat, Methylmethacrylat, tert-Butylmethacrylat und Acrylnitril erfolgte bei 70 °C. Es wird zwar eine Verschiebung der Molekulargewichtsverteilung zu höheren Molmassen gefunden, allerdings werden auch Schultern und bimodale Verteilungen in den GPC-Elugrammen erhalten. Dies ließ sich vor allem durch die niedrige Endfunktionalisierung des Makroinitiators erklären. Bei Poly(ethylmethacrylat)-b-Poly(t-butylmethacrylat) erfolgt keine Reinitiierung als Folge der Nebenreaktionen bei niedrigem Umsatz. Im Gegensatz dazu wird bei der Umsetzung mit Acrylnitril ein hoher Umsatz erzielt. Es wurde jedoch ein Gemisch von Homopolymer und Blockcopolymer erhalten, das sich nicht reinigen lässt. Mit PEMA können zwar Blockcopolymere erhalten werden, diese enthalten aber immer noch Homopolymer, welches nicht ohne weiteres abgetrennt werden kann.

V.3 Polymerisation von N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat

Poly(N,N-dimethylaminoethylmethacrylat) gehört zu der Familie der wasserlöslichen kationischen Polymere wie Dextran DEAE, Poly(L-lysin), Poly(ethylenimin) und die Chitosan-Derivate. Sie finden Anwendungen im Bereich der Biologie und Medizin als DNA-Bindungsagentien^[169-173]. In diesem Bereich der Forschung werden definierte Materialien benötigt. Aus diesem Grund wird im folgenden Abschnitt die kontrollierte radikalische Polymerisation von N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat (DMAEMA) unter Verwendung der Triazolinylderivate 1-3 besprochen. Es soll gezeigt werden, inwieweit die radikalische Polymerisation mit den Additiven 1-3 kontrolliert werden kann. Hierzu wird die Kinetik der Polymerisationen untersucht und mit den theoretischen Betrachtungen verglichen. Daneben wird eine Endgruppenanalyse mittels UV- und ¹H-NMR-Spektroskopie sowie der GPC durchgeführt, die zeigen soll, ob sich mit den dargestellten Polymeren auch Blockcopolymere darstellen lassen.

V.3.1 Kinetische Untersuchung

Die radikalische Polymerisation von DMAEMA mit und ohne Triazolinylderivat erfolgt in Substanz bei 70 °C unter Verwendung von AIBN als Initiator. Das Verhältnis des stabilen Radikals zum Initiator wird auf 1,3 festgelegt, wie in der Polymerisation von autopolymerisierbaren Monomeren (vgl. Kapitel III) sowie MMA und EMA (vgl. IV.1 und IV.2). Das Reaktionsgemisch wird etwa 5 Minuten auf 95 °C aufgeheizt, um einen vollständigen Zerfall des Initiators hervorzurufen. Die Umsätze werden gravimetrisch nach mehrmaliger Gefriertrocknung des Polymers, um den restlichen Gehalt an Monomer (DMAEMA) zu entfernen, und mittels ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt. Die ¹H-NMR-Spektren des Reaktionsgemisches werden nach der Polymerisation in CDCl₃ gemessen. Der Umsatz kann aus dem Intensitätsverhältnis des Peaks der -CH₂-Gruppe des Esters bei $\delta = 4 \text{ ppm}$, der als interner Standard dient, da er während der Polymerisation konstant bleibt, und der Vinyl-Gruppe des Monomers bei $\delta = 5,5 - 6 \text{ ppm}$ bestimmt werden.

Nach Ausfällung des Polymers in n-Hexan bei niedriger Temperatur (-10 °C) erfolgt die Bestimmung des Molekulargewichts und der Polydispersitäten mittels GPC-Analyse in DMF als Lösungsmittel bei 50 °C. Als Standard wird Polystyrol verwendet.

V.3.1.a Polymerisation unter Zusatz von Triazolinyll I

In Tabelle V-24 sind die Reaktionsbedingungen sowie die Molekulargewichte und Polydispersitäten der erhaltenen Polymeren aus der Umsetzung mit Triazolinyll I aufgeführt. GT bezeichnet den nach der Gefrierdrocknung bestimmten Umsatz.

Tabelle V-24: Substanz-Polymerisation von N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat unter Zusatz von Triazolinyll I und AIBN als Initiator.

Exp.	Zusammensetzung	Zeit (h)	Umsatz %		M _n	M _w	M _w /M _n
			NMR	GT			
14	DMAEMA: 100,1 mmol AIBN: 0,1 mmol Triazolinyll <u>I</u>: 0,13 [DMAEMA] = 5,95 M [AIBN] = 5,95x10 ⁻³ M [<u>I</u>] = 7,72x10 ⁻³ M	0,25	8	7,6	52.200	72.000	1,32
		0,5	11	10,8	57.900	79.900	1,38
		0,75	16	13,6	63.700	92.300	1,45
		1	17	17	72.600	106.700	1,47
		1,5	21	22	81.400	127.000	1,56
		2	23	27	93.000	149.000	1,61
		2,5	26	29	97.000	158.000	1,63

Eine Umsetzung des DMAEMA ohne Additive wird ebenfalls durchgeführt, um eine Schlussfolgerung über die Einwirkung von Triazolinyll einzuziehen. Hier wird das Reaktionsgemisch direkt bei 70 °C zur Polymerisation gestellt. Nach bestimmten Zeiten werden die Proben in THF gelöst und das restliche DMAEMA im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird anschließend in Benzol gelöst und gefriergetrocknet. Für die GPC-Analyse werden diese Proben nach der Umsatzbestimmung in Hexan aus THF bei -20 °C ausgefällt. Die erhaltene Umsätze und Molekulargewichte sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst

Tabelle V-25 Substanz-Polymerisation von N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat unter Zusatz von AIBN bei 70 °C.

Exp.	Zusammensetzung	Zeit (h)	Umsatz %	M _n	M _w /M _n
15	DMAEMA: 100 mmol AIBN: 0,1 mmol 70 °C	0,25	23,7	118.000	3,66
		0,5	56	136.100	3,12
		0,75	76	131.400	3,36

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen deutlich die Unterschiede zwischen der konventionellen Polymerisation und der mit Triazolinyll I. Nach einer Reaktionszeit von 30 Minuten wird ein Umsatz von 56% für die konventionelle Polymerisation und 11% für die Polymerisation mit Triazolinyll I ermittelt. Die bemerkenswerten Unterschiede liegen insbesondere in den Polydispersitäten. Die Werte betragen für die konventionelle Polymerisation zwischen 3,3 und 3,6, während mit I M_w/M_n Werte im Bereich von 1,3-1,6 erzielt werden.

Zeitliche Entwicklung des Umsatzes

Die Zeit- $\ln([M]_0/[M])$ Kurven der Substanz-Polymerisationen von DMAEMA in Gegenwart von Triazolinyll I sowie der Referenzpolymerisation sind in Abbildung V-46 dargestellt.

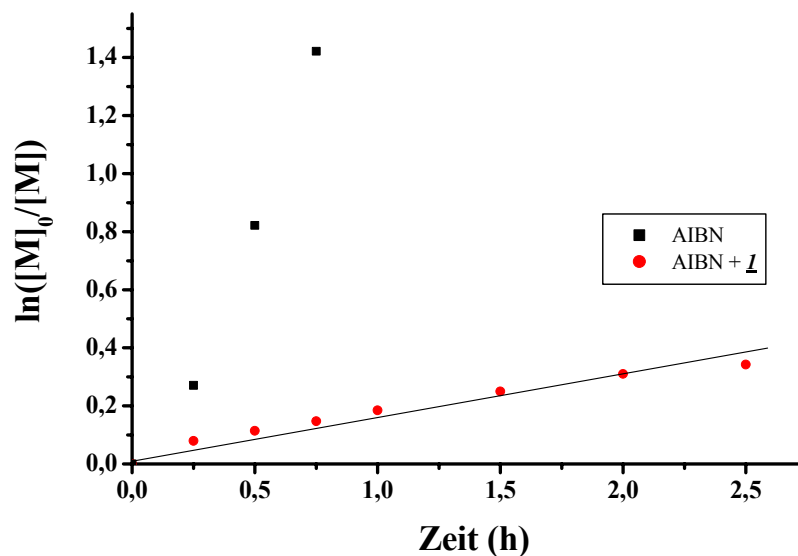


Abbildung V-46: Auftragung von $\ln([M]_0/[M])$ gegen die Zeit der Substanz-Polymerisation von DMAEMA bei 70 °C mit und ohne Gegenradikal.

Die Abbildung V-46 zeigt einen starken Anstieg der $\ln([M]_0/[M])$ -Werte der Referenzpolymerisation, mit 76% Umsatz innerhalb von 45 Minuten, wohingegen eine langsame Zunahme der $\ln([M]_0/[M])$ -Werte im Falle der Polymerisation in Gegenwart von Triazolinyll I zu verzeichnen ist. Die Zugabe von I führt zu einer deutlichen Reduzierung der Polymerisationsgeschwindigkeit einerseits und zum linearen Anstieg der $\ln([M]_0/[M])$ -Werte mit der Zeit andererseits. Daraus folgt, dass die Zahl der aktiven wachsenden Ketten, die sich in einem dynamischen Gleichgewicht mit den „schlafenden“ Ketten befinden, während des Verlaufs der Polymerisation gegenüber der freien radikalischen Polymerisation deutlich erniedrigt ist. Aus der Steigung wird die Polymerisationsgeschwindigkeit V_p berechnet und mit den Ethylmethacrylat-Werten verglichen. Diese Daten fasst Tabelle V-26 zusammen. Die

Konzentration der aktiven Ketten $[P\bullet]$ konnte nicht ermittelt werden, da die Wachstumskonstante k_p der Polymerisation von DMAEMA unter diesen Bedingungen in der Literatur nicht bekannt ist.

Tabelle V-26: Polymerisationsgeschwindigkeit V_p in der Polymerisation von EMA und DMAEMA mit Triazolinyll I bei 70 °C.

<i>Polymer</i>	$k_p[P\bullet] (s^{-1})$	$V_p (Mol l^{-1} s^{-1})$
PEMA	$4,62 \times 10^{-5}$	$3,71 \times 10^{-4}$
PDMAEMA	$3,67 \times 10^{-5}$	$2,18 \times 10^{-4}$

Die Polymerisation von DMAEMA mit I und AIBN als Initiator verläuft wesentlich langsamer gegenüber der von EMA mit BPO als Initiator. Dies beruht vermutlich auf einem langsamen Aktivierungsprozess in der Polymerisation von DMAEMA, was sich auch im Monomerverbrauch widerspiegelt.

Entwicklung des M_n mit dem Umsatz

Ein weiterer Beweis für den kontrollierten Verlauf einer radikalischen Polymerisation ist die lineare Entwicklung des Molekulargewichts M_n mit dem Monomerumsatz. Abbildung V-47 zeigt die Entwicklung des M_n mit dem Umsatz der Polymerisation mit bzw. ohne Zusatz von I. Die Umsetzung unter Verwendung des Triazolinylls I zeigt deutlich einen linearen Anstieg, der auch nicht wie bei der freien radikalischen Polymerisation in ein Plateau übergeht, das auf kontinuierliche Abbruchreaktionen bzw. Initiierungsreaktionen hinweist. Dies ist ein weiterer Beweis für die kontrollierte radikalische Polymerisation von DMAEMA mit I. Das kontrollierende Gleichgewicht stellt sich allerdings erst nach ein paar Minuten ein. Infolgedessen startet die Reaktion nicht mit einem Molekulargewicht von Null, sondern höher.

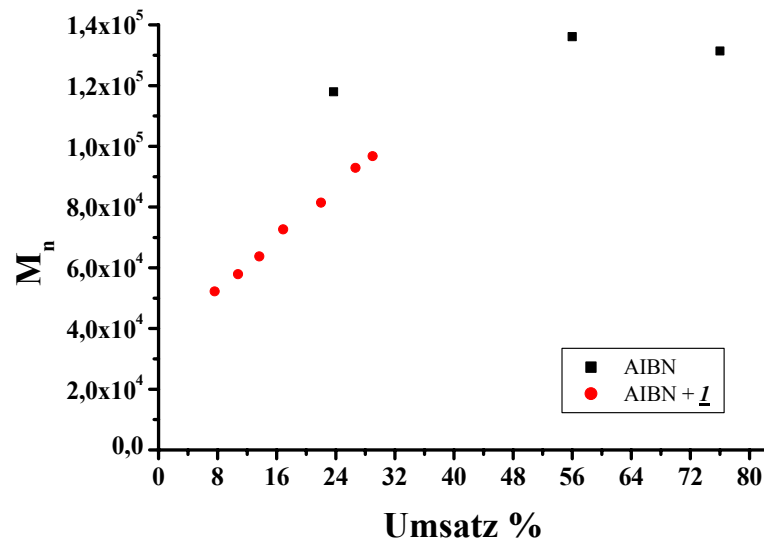


Abbildung V-47: Auftragung der Molekulargewichtsentwicklung mit dem Umsatz in der Polymerisation von DMAEMA mit und ohne Triazolinyll I.

Neben dem diskutierten Unterschied zwischen der konventionellen und der kontrollierten Polymerisation von DMAEMA soll noch ein Punkt in Betracht gezogen werden, nämlich die Abweichung der experimentellen Werte des Molekulargewichts von den theoretisch berechneten Werten. Die theoretisch berechneten und die mittels GPC ermittelten Molekulargewichte sind in der Abbildung V-48 dargestellt.

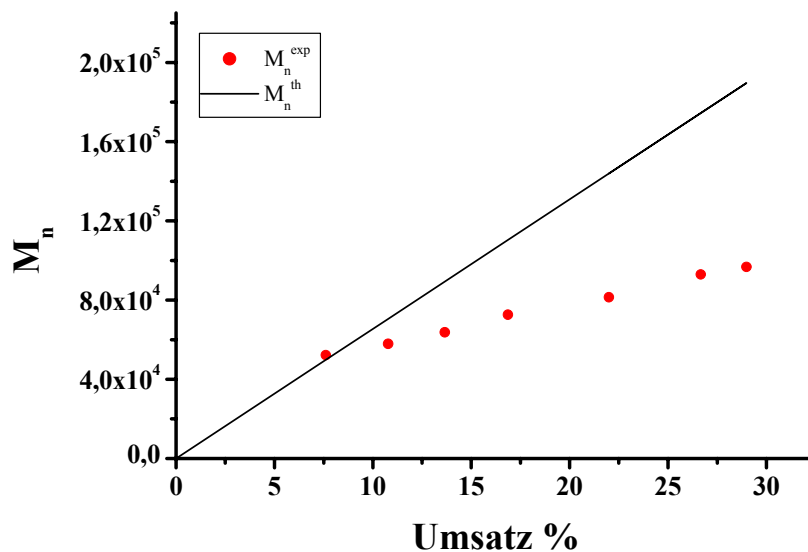


Abbildung V-48: Experimentell und theoretisch ermittelte Molekulargewichte der Polymerisation von DMAEMA unter Zusatz von Triazolinyll I bei 70 °C.

Die Abweichung der theoretischen von den experimentellen Werten hat drei Ursachen. Ein Grund liegt in der Analyse der Werte mittels GPC. Als Standard wird Polystyrol verwendet, das einen anderen hydrodynamischen Radius als Poly(N,N-dimethylaminoethylmethacrylat) hat. Diese Art der Fehlerquelle wurde auch von Matyjaszewski beobachtet^[157].

Eine weitere Grund liegt in der Initiierungsphase der Polymerisation. Sie erfolgt zu schnell gegenüber der Einstellung des kontrollierenden Gleichgewichts. Dies hat einen Radikalabbruch und eine Erniedrigung der Initiatoreffizienz in der Anfangsphase der Polymerisation zur Folge.

Die Abweichung von dem theoretischen Molekulargewicht kann auch durch Abbruchreaktionen und Transferreaktionen hervorgerufen werden^[14]. Solche Nebenreaktionen reduzieren die Konzentration an aktiven Ketten, was zu einem Überschuss an „Gegenradikalen“ führt. Diese zerfallen, und daraus resultiert nach dem „Selbstregulierungsmechanismus“ die Erzeugung neuer initiiender Spezies. Dies hat eine Absenkung des Molekulargewichts zur Folge. Dennoch stimmen die theoretischen und die gemessenen Molekulargewichte bei geringeren Umsätzen von ca. 8% noch überein. Mit zunehmender Reaktionszeit wird die Anzahl der auf diese Weise gebildeten Ketten immer wichtiger für das Gesamtergebnis. Anhand der Gleichung IV-2 (vgl. IV.I.1) kann die Konzentration dieser Ketten bestimmt werden. Die Resultate sind in Tabelle V-27 dargestellt. Das Verhältnis $[P_n]^x / [P_n]^{exp}$ bezeichnet den Anteil der neu gestarteten Ketten nach dem vollständigen Zerfall des Initiators.

Tabelle V-27: Konzentration der Polymerketten (mol l^{-1}) der Polymerisation von DMAEMA in Gegenwart von **I** bei 70 °C.

Umsatz %	$[P_n]^{th}$ (mol l^{-1})	$[P_n]^{exp}$ (mol l^{-1})	$[P_n]^x$ (mol l^{-1})	$[P_n]^x / [P_n]^{exp}$ %
7,6	$1,4 \times 10^{-3}$	$1,4 \times 10^{-3}$	0	0
17	$1,4 \times 10^{-3}$	$2,18 \times 10^{-3}$	$7,8 \times 10^{-4}$	35,78
29	$1,4 \times 10^{-3}$	$2,8 \times 10^{-3}$	$1,4 \times 10^{-3}$	50

Nach 17% Umsatz bzw. einer Stunde Reaktion (vgl. Tabelle V-24) ist AIBN vollständig zersetzt. Das bedeutet, dass 36% der Konzentration der Ketten von den verschiedenen initiiierenden Spezies gestartet werden. Diese sind neben dem Zerfall des Triazolinyls und den üblichen Terminierungsreaktionen die Transferreaktionen zwischen den DMAEMA-Ketten. Der Anteil dieser neuen Ketten nimmt mit steigendem Monomerumsatz zu, und es wird ein Anteil von 50% nach 2,5 Stunden Reaktion erzielt.

Entwicklung der Polydispersität mit dem Umsatz

Der Molekulargewichtsverteilungsindex der Polymerisation von DMAEMA mit Triazolinyll I bleibt während der gesamten Polymerisation niedrig verglichen mit der konventionellen Polymerisation. Dies zeigt, dass sich ein dynamischer Gleichgewichtsaustausch zwischen der aktiven und der schlafenden Seite einstellt, so dass die Abbruchsreaktionen minimiert werden. Mit zunehmender Polymerisationszeit wird das Gleichgewicht allmählich zu der schlafenden Seite verschoben, und die Zahl der „toten Ketten“ nimmt zu. Bei hohen Umsätzen steigt der Wert der M_w/M_n an, da die Abbruchreaktionen mit zunehmender Reaktionszeit nicht mehr verhindert werden können. Die Werte liegen aber noch in einem für die kontrollierte radikalische Polymerisation akzeptablen Bereich.

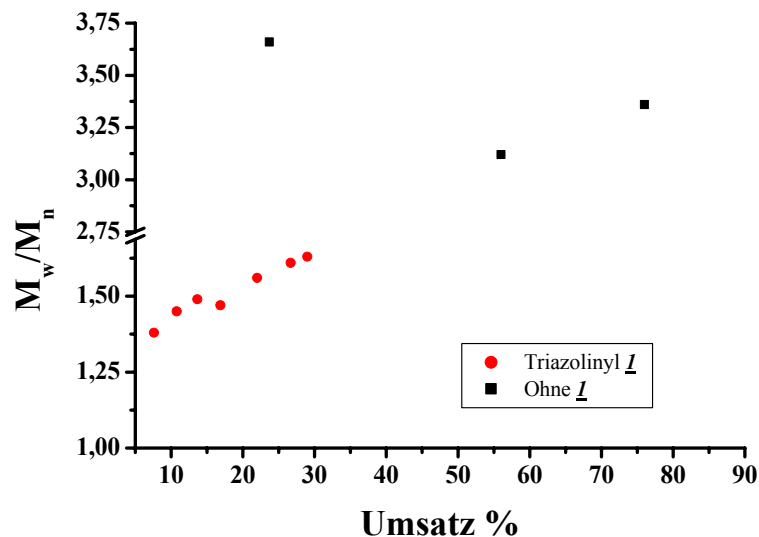


Abbildung V-49: Entwicklung der Polydispersität mit dem Umsatz in der konventionellen und der kontrollierten radikalischen Polymerisation von DMAEMA.

Zusammenfassung

Die radikalische Polymerisation von N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat unter Verwendung von AIBN als Initiator und Triazolinyll I als „Gegenradikal“ wird bei 70 °C untersucht. Es hat sich ein kontrollierter Verlauf der Polymerisation ergeben, denn es werden ein linearer Anstieg des $\ln([M]_0/[M])$ mit der Polymerisationszeit sowie eine lineare Zunahme der Molmassen der erhaltenen Polymere mit dem Umsatz beobachtet. Die erhaltenen Polymere weisen eine enge Molekulargewichtsverteilung, verglichen mit den durch die konventionelle Polymerisation erzielten Polydispersitäten, auf.

Es wird festgestellt, dass der Anteil an Nebenreaktionen, die in Form von Disproportionierung und Übertragungsreaktionen auftreten, allmählich mit dem Umsatz zunimmt. Dies hat eine deutliche Abweichung des experimentellen vom berechneten M_n sowie eine Erhöhung der Polydispersität zur Folge.

Beim Vergleich der Polymerisationsgeschwindigkeit von DMAEMA mit der von EMA hat sich ergeben, dass die schlafenden PDMAEMA langsamer im Vergleich zu denen von PEMA aktiviert werden. Daher verläuft die Polymerisation von EMA schneller als die von DMAEMA.

V.3.1.b Polymerisation unter Zusatz von Triazolinylnyl 2 und 3

Um den Einfluss substituierter Triazolinylnyl-Radikale auf die Polymerisation von DMAEMA zu untersuchen, werden Biphenyl-Triazolinylnyl 2 und Cyano-Triazolinylnyl 3 für die Polymerisation von DMAEMA mit AIBN als Initiator eingesetzt. Die Polymerisationen werden analog der Umsetzung von DMAEMA mit 1 durchgeführt, um die Ergebnisse mit dieser Methode vergleichen zu können. Die Resultate sind auf den Tabelle V-28 und Tabelle V-29 wiedergegeben.

Tabelle V-28: Polymerisation von DMAEMA unter Zusatz von Triazolinylnyl 2 und AIBN als Initiator.

Exp.	Zusammensetzung	Zeit (h)	Umsatz %	M_n	M_w	M_w/M_n
15	DMAEMA: 100 mmol AIBN: 0,1 mmol Triazolinylnyl <u>2</u>: 0,13 [DMAEMA] = 5,95 M [AIBN] = $5,95 \times 10^{-3}$ M [<u>2</u>] = $7,73 \times 10^{-3}$ M	0,5	15,2	66.500	96.400	1,45
		0,75	17,3	69.400	104.100	1,5
		1	23,2	82.900	147.600	1,78
		1,5	29,5	89.800	172.400	1,92
		2	39,8	104.700	214.600	2,05

Tabelle V-29: Polymerisation von DMAEMA unter Zusatz von Triazolinylnyl 3 und AIBN als Initiator.

Exp.	Zusammensetzung	Zeit (h)	Umsatz %	M _n	M _w	M _w /M _n
16	DMAEMA: 100 mmol AIBN: 0,1 mmol Triazolinylnyl <u>3</u> : 0,13 [DMAEMA] = 5,95 M [AIBN] = 5,95x10 ⁻³ M [<u>3</u>] = 7,73x10 ⁻³ M	0,5	16,8	65.000	92.300	1,42
		0,75	21,7	72.700	118.500	1,63
		1	30,5	100.800	172.400	1,71
		1,5	41,6	142.900	260.100	1,82
		2	50,2	153.200	297.200	1,94
		2,5	55,2	152.000	317.700	2,09

Vergleicht man beide Tabellen, so zeigt sich, dass unter Verwendung von Triazolinylnyl 3 ein höherer Umsatz sowie ein höheres Molekulargewicht M_n bei gleichem Umsatz wie bei 2 erzielt werden.

Zeitliche Entwicklung des Umsatzes

Um den Unterschied beider Polymerisationen hervorzuheben, wird die Auftragung des $\ln([M]_0/[M])$ gegen die Zeit für die Polymerisationen mit den Triazolinylnylen 1-3 dargestellt (Abbildung V-50).

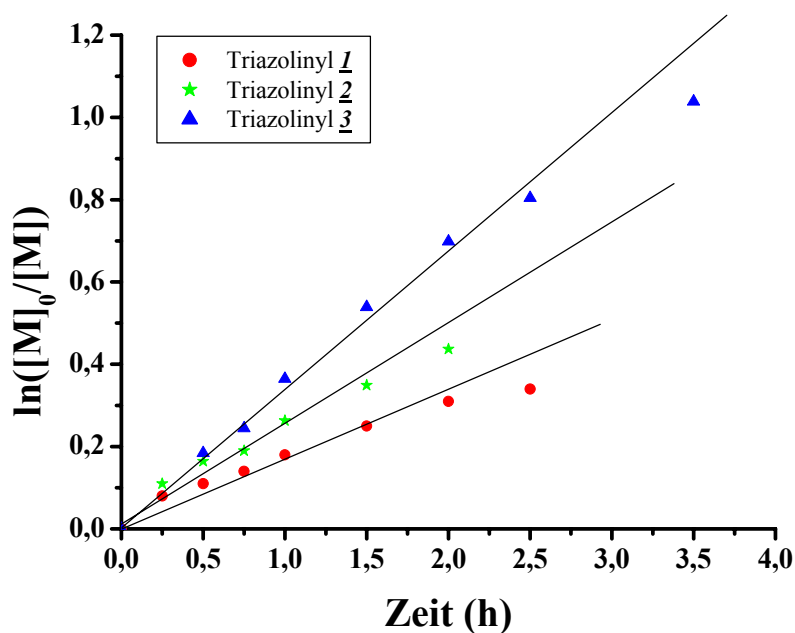


Abbildung V-50: Vergleich der Polymerisation von DMAEMA unter Zusatz der Triazolinylnylen 1-3 und AIBN als Initiator bei 70 °C.

Die Betrachtung der vorliegenden logarithmischen Kurven zeigt einen linearen Anstieg des Umsatzes mit zunehmender Reaktionszeit für die Polymerisation sowohl in Gegenwart von Triazolinyll 2 als auch von Triazolinyll 3, was auf eine kontrollierte radikalische Polymerisation hinweist. Bemerkenswert an der Analyse der Abbildung V-50 ist die Abweichung der Polymerisationskinetik in Gegenwart von Triazolinyll 2 von der mit 1, wobei die Zugabe von 2 zu einer Beschleunigung der Polymerisation führt. Dieser Unterschied in der Reaktivität wurde weder in der Polymerisation von MMA noch bei EMA beobachtet. Die Polymerisation mit Triazolinyll 3 verläuft allerdings am schnellsten. Aus dem linearen Anstieg werden die Werte für $k_p[P\bullet]$ und die entsprechenden Polymerisationsgeschwindigkeiten V_p bestimmt, die in Tabelle V-30 aufgelistet werden.

Tabelle V-30: Polymerisationsgeschwindigkeit der Polymerisation von DMAEMA mit 1, 2 und 3.

„Gegenradikal“	$k_p[P\bullet] (s^{-1})$	$V_p (Mol l^{-1} s^{-1})$
Triazolinyll <u>1</u>	$3,67 \times 10^{-5}$	$2,18 \times 10^{-4}$
Biphenyl-Triazolinyll <u>2</u>	$5,74 \times 10^{-5}$	$3,41 \times 10^{-4}$
Cyano-Triazolinyll <u>3</u>	$8,36 \times 10^{-5}$	$4,97 \times 10^{-4}$

Die Werte der Polymerisationsgeschwindigkeiten betonen noch mehr den beobachteten Unterschied zwischen den Polymerisationen unter Zusatz von 1 und 2. Der Grund dafür könnte die Deaktivierung der Ketten sein, wobei Triazolinyll 2 die aktiven PDMAEMA-Ketten langsamer abfängt als Triazolinyll 1. Die Polymerisation mit 3 ist doppelt so schnell verglichen mit der mit 1. Hier führt der stark elektronenziehende Charakter (-M und -I) von 3 zur Destabilisierung des Addukts, was der Aktivierungsprozess begünstigt. Vermutlich ist k_{akt} in der Polymerisation mit 3 größer als mit 1 oder 2. Wie bei MMA und EMA und bei autopolymerisierbaren Monomeren beobachtet, ist in der Polymerisation mit 1 und 2 bei geringeren Umsätzen keine Linearität zu bemerken. Dies ist auf den „persistent radical effect“ zurückzuführen, wie es in Abbildung V-51 dargestellt wird.

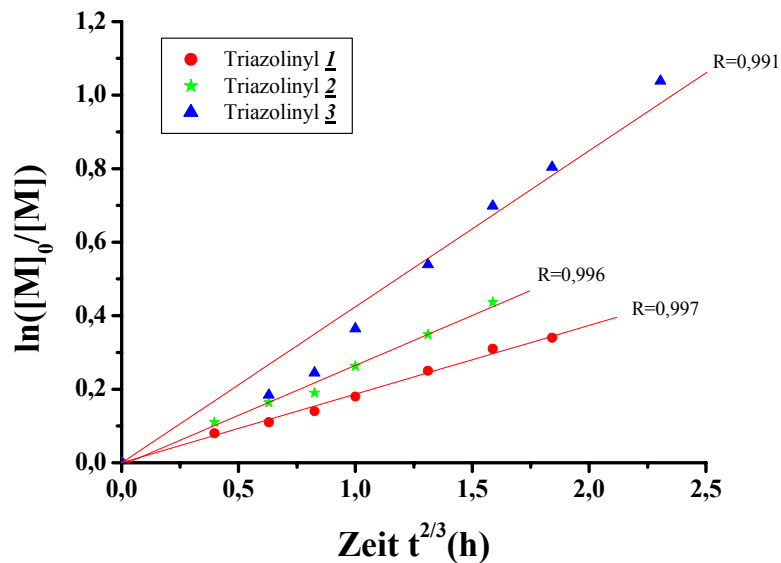


Abbildung V-51: Anwendung der PRE in der Polymerisation von DMAEMA mit den Triazolinyll 1-3.

Die Korrelationskoeffizienten der logarithmischen Auftragung des Umsatzes gegen die Zeit $t^{2/3}$, die aus der Geraden berechnet werden, zeigen deutlich, dass die Polymerisation mit Triazolinyll 1 und 2 dem PRE folgen, während für die Polymerisation von DMAEMA mit 3 keine Linearität zu verzeichnen ist. Dies hat zur Folge, dass am Anfang der Polymerisation weniger Ketten bei der Polymerisation mit 3 als bei denen mit 1 und 2 terminiert werden. Cyano-Triazolinyll 3 wirkt am wirksamsten als Radikalfänger am Anfang der Polymerisation, was die Abbruchreaktionen deutlich reduziert.

Entwicklung des Molekulargewichts mit dem Umsatz

Stellt man die Molekulargewichte der Polymerisation unter Zusatz der Triazolinyll 1-3 zusammen (Abbildung V-52), stellt man fest, dass kein Einfluss der eingesetzten Triazolinyll bis zum Umsatz von 30% zu beobachten ist. Bei höheren Umsätzen werden im Falle von Triazolinyll 3 höhere Molekulargewicht verglichen mit 1 oder 2 erzielt. Bei einem Umsatz von ca. 50% in der Polymerisation mit 3 ist der Effekt der Terminierungsreaktionen deutlich zu erkennen, wobei M_n ein Plateau erreicht.

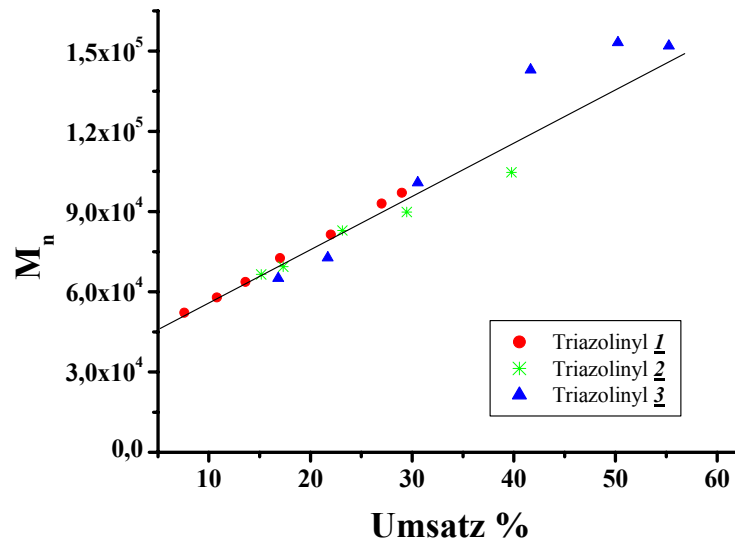


Abbildung V-52: Vergleich der Molekulargewichtsentwicklung der Polymerisation von DMAEMA mit der Triazolinyne 1-3.

Entwicklung der Polydispersität mit dem Umsatz

Im Gegensatz zu der Entwicklung des M_n mit dem Umsatz ist für die Polydispersität ein deutlicher Unterschied zwischen den drei Polymerisationen zu verzeichnen (Abbildung V-53).

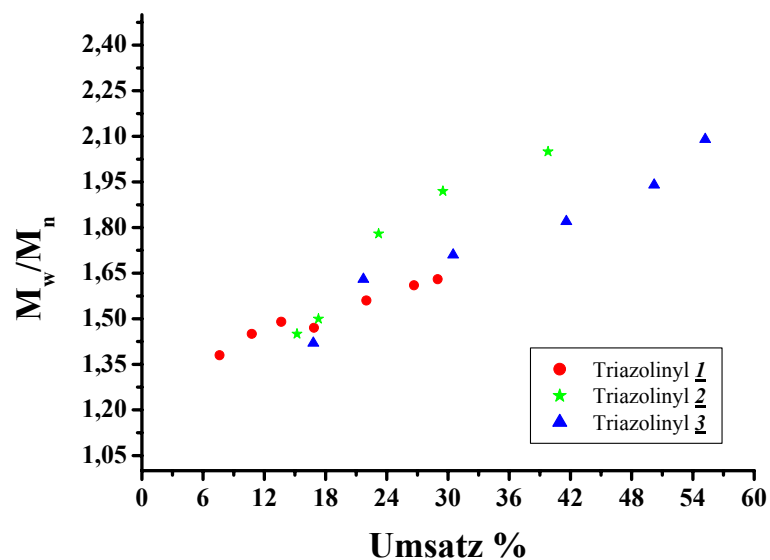


Abbildung V-53: Vergleich der Polydispersität der Polymerisationen von DMAEMA unter Zusatz der Triazolinyne 1-3.

Die geringsten Polydispersitäten werden mit Triazolinyll 1 erzielt, im Gegensatz zu Triazolinyll 2, wo die höchsten M_w/M_n -Werte erhalten werden. Dies resultiert aus dem Aktivierungs / Deaktivierungsprozess. Mit Triazolinyll 1 erfolgt die Aktivierung am langsamsten und die Deaktivierung der aktiven Ketten am schnellsten verglichen mit Triazolinyll 2 und 3, was zu einer langsamen Polymerisation und einer geringen Polydispersität führt. Demgegenüber bleiben die Kette mit Triazolinyll 2 lange Zeit im aktiven Zustand, was die Abbruchreaktionen stark begünstigt.

Zusammenfassung

Die Zugabe von Biphenyl-Triazolinyll 2 und Cyano-Triazolinyll 3 in der radikalischen Polymerisation von N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat bei 70 °C bewirkt einen kontrollierten Prozess. Es wird der Einfluss des eingesetzten „Gegenradikals“ auf die Kinetik der Polymerisation sowie auf die Polydispersität der Polymere beobachtet. Hierbei wird in Gegenwart von Triazolinyll 1 die langsamste Polymerisation und die geringsten Polydispersitäten erhalten, verglichen mit denen unter Zusatz von 2 und 3. Der Einsatz von Triazolinyll 2 führt zu einer Erhöhung der Frequenz der Aktivierung, welche stark die Abbruchreaktionen und die Verbreitung der Polymerverteilung bevorzugt. Für 3 folgt eine hohe Frequenz der Aktivierung und eine schnelle Deaktivierung der Ketten. Darüber hinaus wirkt Triazolinyll 3 effizient als Radikalfänger am Anfang der Polymerisation, wobei mit diesem „Gegenradikal“ im Gegensatz zu Triazolinyll 1 und 2 kein „persistent radical effect“ zu verzeichnen ist.

V.3.2 Endgruppenanalyse

Um zu beweisen, dass Poly(N,N-dimethylaminoethylmethacrylat) mit Triazolinyll endfunktionalisiert ist, werden hier sowohl spektroskopische als auch analytische Methoden verwendet. Da DMAEMA mit AIBN als Initiator polymerisiert wurde, ist es möglich, die Endgruppe des Polymers mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie zu analysieren.

V.3.2.a GPC

Die kovalente Bindung der Triazolinyll an die Polymerkette lässt sich im Gelpermeationschromatogramm nachweisen. Daher wird das GPC des Polymers sowohl mit RI- als auch mit UV-Detektor gemessen. Der UV-Detektor spricht nur auf die Triazolinyll-Endgruppe an, da Methacrylate nicht UV-aktiv sind, während der RI-Detektor die gesamte Polymerkette erfasst. Das normierte Gelpermeationschromatogramm des Polymers ist in Abbildung V-54 dargestellt.

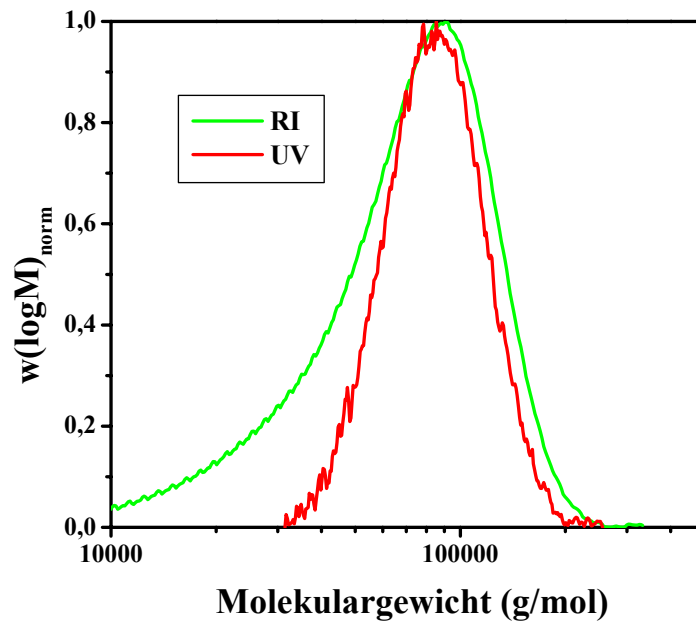


Abbildung V-54: Normiertes Gelpermeationschromatogramm des PDMAEMA in DMF bei Detektionswellenlänge $\lambda=280$ nm.

Die Übereinstimmung der normierten RI- und UV- Flussdiagramme ist ein Beweis für die Enfunktionalisierung der PDMAEMA- Ketten.

V.3.2.b ^1H -NMR-Spektroskopie

Ein weiterer Nachweis für die Endfunktionalisierung soll hier mittels ^1H -NMR-Spektroskopie geliefert werden. Ein typisches Spektrum einer Triazolinyll I-terminierten PDMAEMA-Probe in D_2 -Dichlormethan ist in Abbildung V-55 gezeigt. Es handelt sich dabei um ein PDMAEMA-Polymer mit einem M_n von 52000 g/mol (GPC).

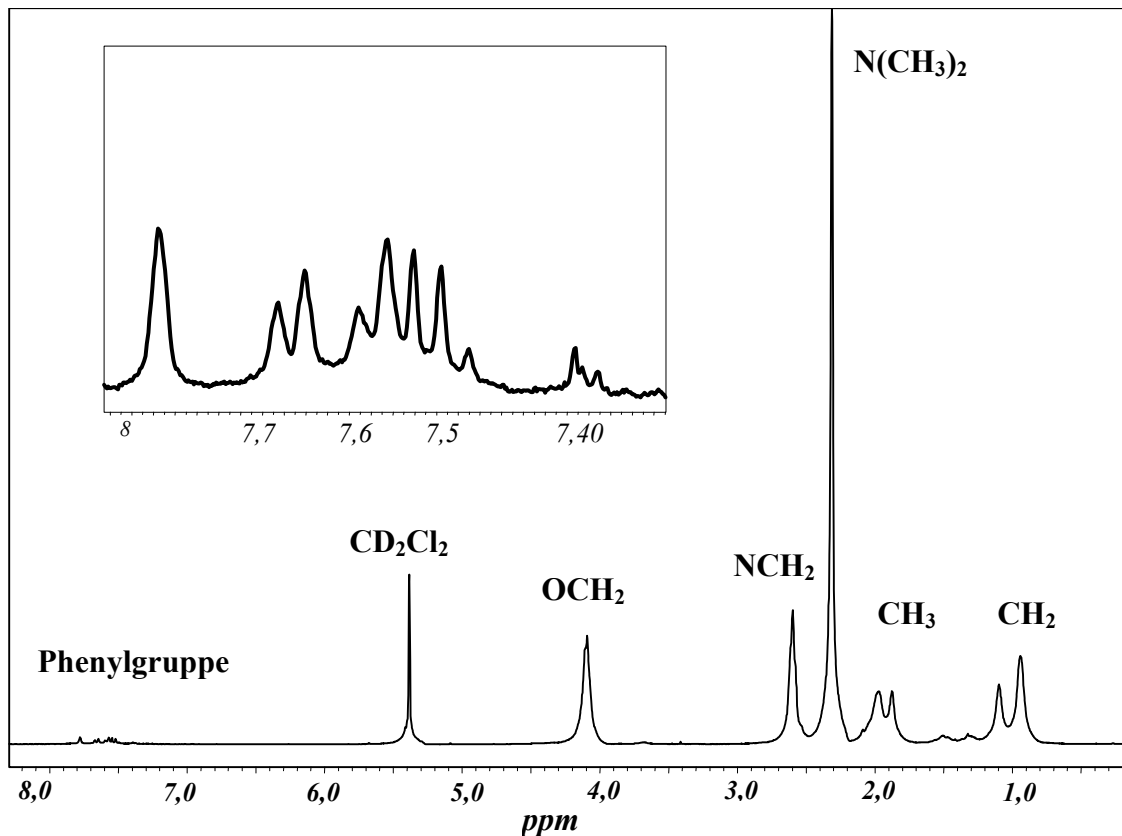


Abbildung V-55: ¹H-NMR-Spektrum eines mit Triazolinyl-endfunktionalisierten PDMAEMA. (Lösungsmittel: CD_2Cl_2 , 300 MHz).

Das Spektrum zeigt das Signal der Methylgruppe der Amino-Funktion ($\delta = 2,3 \text{ ppm}$) sowie das Signal der Ethylester Gruppe ($\delta = 2,5$ und 4 ppm) der DMAEMA-Einheit. In der Vergrößerung ist deutlich eine Signalgruppe im Bereich von $6,8$ bis $8,4 \text{ ppm}$ zu erkennen, die den Phenylringen des Triazolinyls **1** zugeordnet werden kann. PDMAEMA selbst zeigt keine Signale im aromatischen Bereich. Für eine qualitative Bestimmung der Endfunktionalisierungsgrade sind die Intensitäten der Signale des Additivs im Vergleich zu den Signalen des Polymers jedoch zu gering. Dafür ist die UV-VIS-Spektroskopie von großem Nutzen.

V.3.2.c UV-VIS-Spektroskopie

Anhand der Absorption-Spektren wird der Endfunktionalisierungsgrad berechnet. Die Konzentration des Polymers wird auf 1 g / L festgelegt. Die Abbildung V-56 zeigt starke Absorptionen des Poly(N,N-Dimethylaminoethylmethacrylats) bei $\lambda = 270 \text{ nm}$ und $\lambda = 290 \text{ nm}$, die auf die Absorption der Endgruppe zurückzuführen sind. Denn PDMAEMA wird mit AIBN gestartet, und DMAEMA-Einheiten sind in diesem Bereich nicht UV-aktiv. Die Absorption ist jedoch von der Molmasse abhängig. Je länger die Kette ist, desto geringer ist die Zahl der

endfunktionalisierten Ketten, was mit den toten Ketten zusammen hängt, wie es in der Diskussion zur Kinetik erwähnt und von verschiedenen Autoren beschrieben wird [25,157,174].

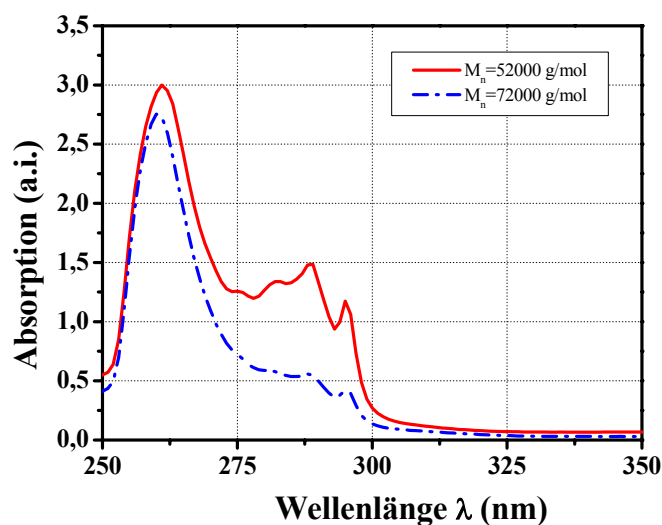


Abbildung V-56: Absorptionsspektra von Poly(N,N-dimethylaminoethylmethacrylat) in Dichlormethan.

Der Endfunktionalisierungsgrad wird für zwei Umsätze berechnet (Tabelle V-31). Extinktionskoeffizient ϵ wird der von der entsprechenden Triazolin-Verbindung (vgl. Tabelle III-1) angenommen.

Tabelle V-31: Endfunktionalisierungsgrade des Triazolinyli-terminierten PDMAEMAs.

Polymer	PDMAEMA- <u>1</u>		PDMAEMA- <u>2</u>		PDMAEMA- <u>3</u>	
Umsatz	8	17	15,2	23,2	16,8	30,5
Endfunktionalisierungsgrad	80,9%	49,4%	66%	37,6%	64,8%	27,2 %

Wie erwartet, konnte der höchste Endfunktionalisierungsgrad mit dem geringsten Umsatz erzielt werden, danach ist bei allen Polymeren eine drastische Absenkung der Funktionalisierung zu verzeichnen. Dies steht in Übereinstimmung mit den bereits diskutierten Ergebnissen, wobei mit zunehmendem Umsatz bzw. Reaktionszeit die Anzahl an toten Ketten ansteigt.

Zusammenfassung

Anhand der UV-Detektion der GPC-Analyse wird die Funktionalisierung des PDMAEMAs mit Triazolinylnachgewiesen. Dies zeigt sich in der Übereinstimmung des mit UV-Detektion ermittelten Flussdiagramms mit dem der RI-Detektion. Ein weiterer qualitativer Nachweis der Endfunktionalisierung wird mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie erhalten, wobei Signale im aromatischen Bereich detektiert werden, die auf die Triazolinylnachgewiesen sind. Der Endfunktionalisierungsgrad des PDMAEMA wird anhand der UV-Absorption bestimmt. Daraus hat sich ergeben, dass die Funktionalisierung der Ketten drastisch mit steigendem Umsatz absinkt und die optimale Endfunktionalisierung bei Umsätzen von 8% erzielt werden. Dieser Befund ist auch für den nächsten Abschnitt bedeutsam.

V.3.3 Reinitiiierung und Bildung von Blockcopolymeren

V.3.3.a Reinitiiierung

Ein zu PMMA (vgl. Tabelle V-11) oder PEMA (vgl. Tabelle V-23) analoges Experiment zur Reinitiiierung wird hier mit PDMAEMA durchgeführt, wobei 100 mg des Makroinitiators mit unterschiedlichen Endgruppen in Gegenwart von 2 mL DMAEMA im Substanz bei 70 °C für drei Stunde erhitzt werden. Der Rückstand wird in Benzol gefriergetrocknet. Für die Molmassen-Bestimmung wird das Polymer in Hexan aus THF ausgefällt. Die GPC erfolgt in DMF bei 50 °C mit Polystyroleichung. Diese zeigt eine monomodale, aber breite Molekulargewichtsverteilung. Der erhaltene Umsatz sowie die ermittelten Molekulargewicht sind in Tabelle V-32 dargestellt.

Tabelle V-32: Kettenverlängerung von Poly(N,N-dimethylaminoethylmethacrylat) durch Reinitiiierung von Triazolinylnachgewiesenem PDMAEMA.

Experiment	Ausgangspolymer	Nach 3 Stunde	
PDMAEMA- <u>1</u>	$M_n = 37500$ $M_w/M_n = 1,35$	Umsatz = 27,5%	$M_n = 92000$ $M_w/M_n = 2,17$
PDMAEMA- <u>2</u>	$M_n = 66500$ $M_w/M_n = 1,45$	Umsatz = 10%	$M_n = 70480$ $M_w/M_n = 2,04$
PDMAEMA- <u>3</u>	$M_n = 65000$ $M_w/M_n = 1,42$	Umsatz = 13%	$M_n = 72400$ $M_w/M_n = 2,03$

Die Verschiebung des Molekulargewichts ist ein deutlicher Beweis, dass eine Kettenverlängerung stattfindet. Diese ist jedoch nicht quantitativ, aufgrund der nicht vollständigen Endfunktionalisierung der Ketten. In PDMAEMA-1 sind 80% der Ketten endfunktionalisiert, gegenüber ca. 66% Endfunktionalisierungsgrad für PDMAEMA-2 und PDMAEMA-3. Die Endfunktionalisierung wirkt sich direkt auf den Umsatz und das Molekulargewicht aus. Bei PDMAEMA-1 entstehen mehr aktive Spezies durch die homolytische Abspaltung als bei den anderen Makroinitiatoren. Daraus folgen ein höherer Monomerverbrauch und eine Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilung im Vergleich zu PDMAEMA-2 oder PDMAEMA-3.

Alle diese Befunde sprechen für die Wirksamkeit des PDMAEMAs-1 als Makroinitiator, deshalb wird es nun für die Blockcopolymerisation eingesetzt.

V.3.3.b Blockcopolymerisation

Amphiphile Blockcopolymere von DMAEMA wurden in den letzten Jahren durch verschiedene Polymerisationsmethoden hergestellt, nämlich die Gruppentransferpolymerisation (GTP)^[156,175] und die anionische Polymerisation^[176]. Dennoch haben beide Methoden Nachteile. Die GTP ist nur auf die Polymerisation von (Meth)acrylaten beschränkt. Die Nachteile der anionischen Polymerisation wurden in der Einleitung dieser Arbeit bereits erläutert.

Zur Darstellung des PDMAEMA-Makroinitiators wird DMAEMA in Gegenwart von AIBN und Triazolanyl 1 bei 70 °C polymerisiert. Nach 15 min wird die Reaktion abgebrochen. Die Isolierung und Reinigung des Makroinitiators erfolgt durch mehrmaliges Umfällung aus THF in Hexan bei -10 °C. Anschließend wird das Polymer in Benzol gefriergetrocknet. Dieser Makroinitiator wird mit Methylmethacrylat (MMA) bei 70 °C und Styrol bei 120 °C eingesetzt. Die Synthesen und die resultierenden Ergebnisse sind in folgenden Abschnitten dargestellt.

PDMAEMA-b-PMMA

Die Polymerisation von MMA unter Zusatz von PDMAEMA-1 erfolgt innerhalb von einer Stunde. Nach der Gefriertrocknung in Benzol wird der Umsatz gravimetrisch bestimmt, daraus ergeben sich 17% Umsatz. Für die GPC- und NMR-Analyse wird das Blockcopolymer durch Umfällung in Hexan gereinigt. Die Molmasse des Polymers wird durch GPC-Analyse in THF mit PMMA als Standard ermittelt. Daraus ergeben sich ein $M_n = 83.000 \text{ g / mol}$ und eine Polydispersität von 2,03. Die in Abbildung V-57 ersichtliche Verschiebung des Molekulargewichts ist auf die Bildung von PDMAEMA-PMMA-Blockcopolymer

zurückzuführen. Darüber hinaus wird eine monomodale Verteilung erhalten. Dadurch ist eine weitere Reinigung des Blockcopolymers nicht notwendig.

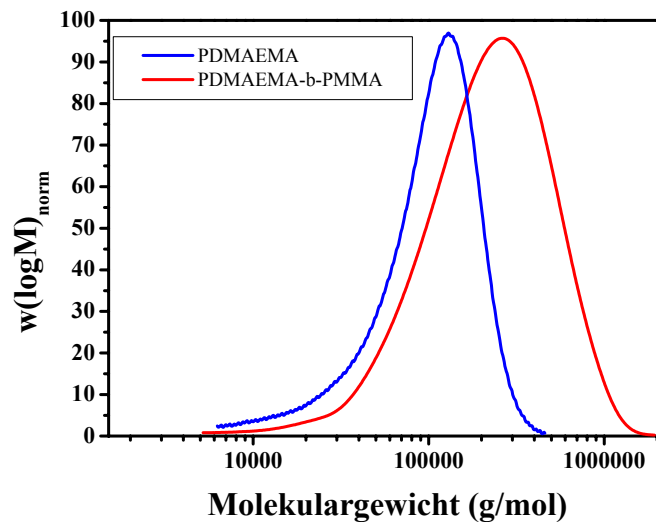


Abbildung V-57: GPC-Kurve des PDMAEMA-b-PMMA-Blockcopolymers.

Ein weiterer wichtiger Hinweis auf eine erfolgreiche Blockcopolymerisation ist die ^1H -NMR-Spektroskopie. Darüber hinaus ermöglicht es diese spektroskopische Methode, die Zusammensetzung des Blockcopolymers zu bestimmen. Dies zeigt Abbildung V-58.

Die charakteristischen Resonanzen des PDMAEMA- und des PMMA-Blocks sind deutlich im Spektrum zu erkennen. Dies bestätigt den GPC-Befund und beweist somit die Bildung von PDMAEMA-PMMA-Blockcopolymer. Anhand der Signale der Amino-Gruppe (**a**) bei 2,3 ppm für den DMAEMA-Anteil und der Signale für MMA (**d**) bei 3,6 ppm (CH_3 -Gruppe des Methoxyesters) können die relativen Anteile der beiden Copolymerkomponenten bestimmt werden. Aus der Integration dieser Signale ergibt sich für PDMAEMA-block-PMMA ein Verhältnis von 3/2.

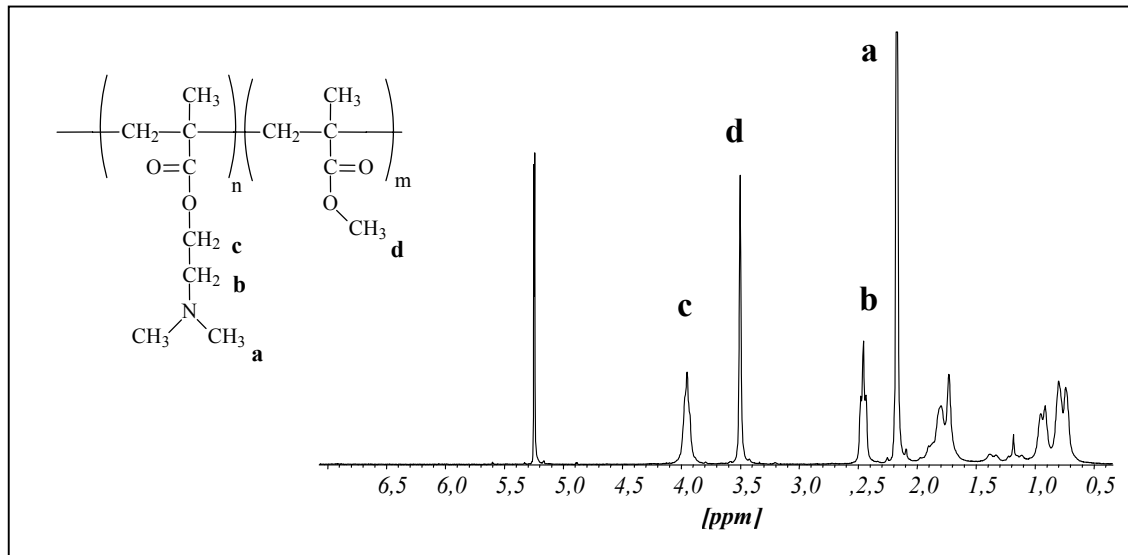


Abbildung V-58: ^1H -NMR Spektrum (300 MHz) des PDMAEMA-PMMA-Blockcopolymer gemessen in CD_2Cl_2 .

PDMAEMA-b-PS

Nach dem erfolgreichen Experiment mit MMA wird PDMAEMA in Gegenwart von Styrol bei 120 °C eingesetzt, um PDMAEMA-PS Blockcopolymer darzustellen. Die Kombination von DMAEMA und Styrol wird sonst kaum gewählt, aufgrund der unterschiedlichen Reaktionsbedingungen der beiden Monomeren. DMAEMA wird sich meistens durch GTP polymerisiert, und Styrol reagiert unter GTP nicht. Nur in einer Arbeit kommt diese Kombination vor, allerdings wurde dort Polystyrol als Makroinitiator für die Polymerisation von DMAEMA verwendet. Unter Zusatz von TEMPO gelang Lokaj et al.^[177] die Synthese von PS-b-PDMAEMA bei 120 °C. Daher ist es eine große Herausforderung, diese Synthese durchzuführen.

Zu 100 mg Makroinitiator werden 2 mL Styrol addiert. Das Gemisch wird entgast und zur Polymerisation bei 120 °C gestellt. Nach 2 Stunde wird die Polymerisation abgebrochen, der Rückstand in Benzol gelöst und gefriergetrocknet. Es wird ein Umsatz von 25% erhalten. Die GPC erfolgt in THF mit Polystyrol als Standard. Dies zeigt eine bimodale Verteilung, was auf den nicht reagierten Makroinitiator und die Bildung von PS-Homopolymer zurückzuführen ist. Daher wird eine Fraktionierung des Blockcopolymer durchgeführt.

Polystyrol wird durch Extrahierung mit Cyclohexan entfernt. Es wird ein Polystyrol mit einem Molekulargewicht von 131.170 g / mol ($M_w/M_n = 1,87$) isoliert. Um restliches PDMAEMA zu entfernen, wird das Blockcopolymer in THF gelöst, dann wird unter Rühren Methanol addiert, bis eine Trübung auftritt und bestehen bleibt. Es wird dann tropfenweise Methanol zugegeben,

bis ein gelartiger Niederschlag, der das Blockcopolymer enthält, ausfällt und die überstehende PDMAEMA-Lösung sich aufklärt. Nach der Dekantation werden sowohl der Niederschlag als auch die Lösung in Benzol gelöst und gefriergetrocknet. Dabei werden 35 mg PDMAEMA erhalten, was einem Funktionalisierungsgrad des Makroinitiator von ca. 65% entspricht. Das GPC-Flussdiagramm von PDMAEMA-b-PS nach der Reinigung des Blockcopolymers zeigt eine deutliche Verschiebung des Molekulargewichts und eine monomodale Verteilung (Abbildung V-59).

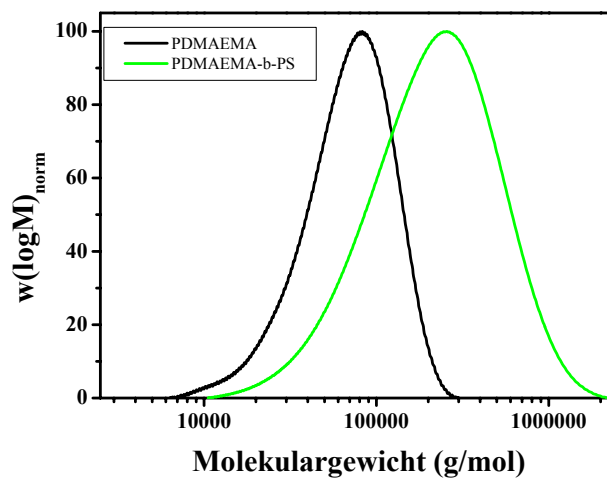


Abbildung V-59: GPC-Nachweis der Bildung des PDMAEMA-b-PS-Blockcopolymers durch Reinitiiierung mit PDMAEMA-Triazolinyll I.

Ein weiterer Beweis für die PDAMEMA-PS Blockcopolymerisation konnte durch die FTIR-Spektroskopie gegeben werden. Abbildung V-60 zeigt die IR-Absorption im Bereich von $3200\text{-}500\text{ cm}^{-1}$.

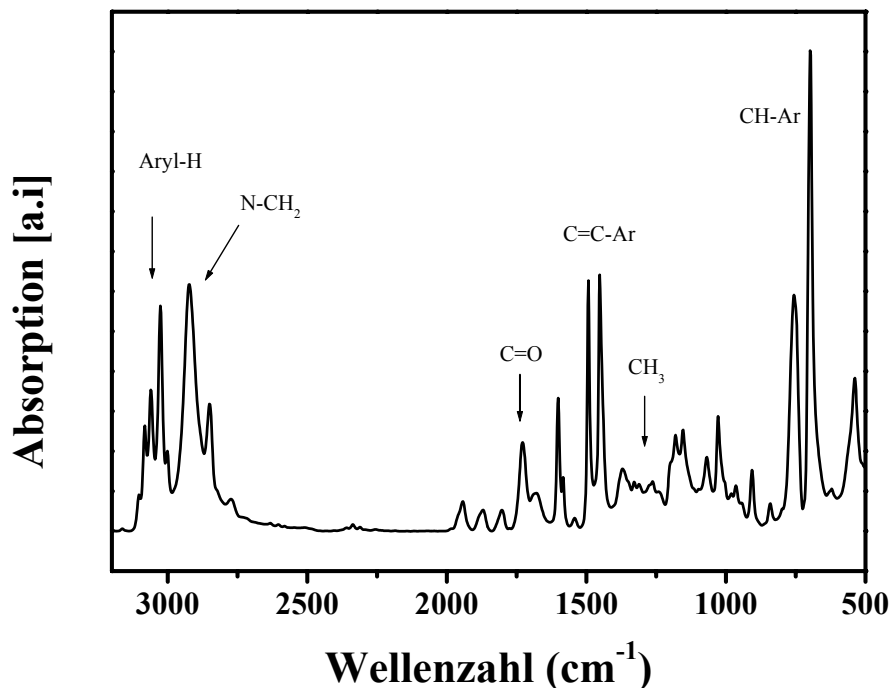


Abbildung V-60: FTIR-Absorption-Spektrum von PDMAEMA-block-PS

Aus dem vorliegenden Spektrum ist die Absorption des Polystyrols deutlich zu erkennen. Dies zeigt sich durch die Valenzschwingung des Benzolrings (-CH-) im Bereich von 3100-300 cm⁻¹ und die Valenzschwingung der aromatischen C=C bei 1530-1600 cm⁻¹. Charakteristisch für den PDMAEMA-Anteil sind die Absorptionen des -NCH₃ bei 2820-2780 cm⁻¹ und die von Carbonyl bei 1730 cm⁻¹. Somit wird die Bildung von PDMAEMA-block-PS nachgewiesen.

Zusammenfassung

Es konnte gezeigt werden, dass eine Kettenverlängerung durch Reinitiiierung des Triazolinylen- endfunktionalisierten PDMAEMAs stattfindet. Die Reinitiiierung, die stark von dem eingesetzten Addukt abhängt, ist zwar aufgrund der unvollständigen Endfunktionalisierung nicht quantitativ, es werden aber monomodale Verteilungen erhalten.

Es ist gelungen zum ersten Mal, unter Verwendung von PDAEMA-1 als Vorläufer zwei Blockcopolymerer herzustellen. Zum einen wird PDMAEMA-block-PMMA bei 70 °C synthetisiert. Ohne weitere Fraktionierung des Polymers wird eine monomodale Verteilung erhalten. Die Bestimmung der Zusammensetzung dieses Blocks gelingt mittels ¹H-NMR Spektroskopie, welche einen PDMAEM-Anteil von 3 gegenüber 2 für den PMMA-Anteil zeigt.

Zum anderen wird PDMAEMA in der Polymerisation von Styrol bei 120 °C eingesetzt. Dabei wird neben dem Blockcopolymer Polystyrol-Homopolymer gebildet. Die Extrahierung und Fraktionierung des Blockcopolymer ermöglicht die Reinigung des Blockcopolymer, welches durch FTIR-Spektroskopie charakterisiert wird.

V.4 Zusammenfassung des Kapitels

Im Rahmen dieses Kapitels ist eine ausführliche Untersuchung der radikalischen Polymerisation von Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat und N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat unter Zusatz der Triazolinyne **1-3** bei 70 °C gelungen. Dabei ergibt sich, dass es sich bei allen untersuchten Polymerisationen um eine kontrollierte radikalische Polymerisation handelt, wobei konstante und niedrige Konzentrationen der aktiven Ketten während der Polymerisation sowie lineare Zunahmen der Molekulargewichte mit steigendem Monomerumsatz erhalten werden. Die hergestellten Polymere weisen monomodale und enge Molekulargewichtsverteilung auf und sind mit Triazolinylnyl endfunktionalisiert, wie es anhand GPC, MALDI-TOF-MS, und UV-VIS-Spektroskopie nachgewiesen wurde. Ausserdem ist es gelungen, diese Polymere als Makroinitiatoren für eine weitere Kettenverlängerung und Bildung von amphiphilen Blockcopolymeren zu verwenden.

Beim Vergleich der Monomere zeigen sich zahlreiche Unterschiede in der Kinetik der Polymerisation für die Triazolinyne **1-3** als „Gegenradikale“ sowie für die Methacrylate, MMA, EMA und DMAEMA. Alle diese Unterschiede sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Tabelle V-33: Vergleich der Polymerisationen von MMA, EMA und DMAEMA unter Zusatz der Triazolinylyle 1-3.

		MMA	EMA	DMAEMA
V_p	Triazolinylyl <u>1</u>	$1,74 \times 10^{-4}$	$3,71 \times 10^{-4}$	$2,18 \times 10^{-4}$
	Triazolinylyl <u>2</u>	$2,01 \times 10^{-4}$	$3,68 \times 10^{-4}$	$3,41 \times 10^{-4}$
	Triazolinylyl <u>3</u>	$4,53 \times 10^{-4}$	$1,81 \times 10^{-4}$	$4,97 \times 10^{-4}$
τ_{akt}	Triazolinylyl <u>1</u>	34	14	-
	Triazolinylyl <u>2</u>	34	14	
	Triazolinylyl <u>3</u>	50	50	
k_{deak}	Triazolinylyl <u>1</u>	1×10^7	1×10^7	
	Triazolinylyl <u>2</u>	1×10^7	1×10^7	
	Triazolinylyl <u>3</u>	$1,2 \times 10^6$	1×10^7	
Polydispersität		1,16 - 1,53	1,25 - 1,80	1,3 - 2

Der Einsatz des Triazolinylyls 2 in der Polymerisation von MMA und EMA zeigt keinen Unterschied gegenüber der unsubstituierten Verbindung. Es wird eine identische Polymerisationsgeschwindigkeit V_p , Frequenz der Aktivierung der Ketten τ_{akt} , sowie Deaktivierungskonstante k_{deak} erhalten. Allerdings unterscheiden sich die beiden „Gegenradikale“ in der Polymerisation von DMAEMA. Dies liegt an der langsamen Deaktivierung der aktiven PDMAEMA mit Triazolinylyl 2. Daraus resultiert eine schnellere Polymerisation in Gegenwart von 2, da die Ketten längere Zeit im aktiven Zustand blieben und mehr Monomereinheiten addieren könnten. Der Zusatz von Triazolinylyl 3 bewirkt eine schnellere Polymerisation von MMA und DMAEMA einerseits und eine langsamere Polymerisation von EMA andererseits. Der elektronenziehende Charakter und die Polarität der Cyano-Gruppe führen zu einer Stabilisierung der PMMA-3-, PEMA-3- und PDMAEMA-3-Bindung. Allerdings werden die aktiven PEMA schneller als die PMMA und PDMAEMA mit 3 deaktiviert.

Anhand alle dieser Daten ergibt sich, dass Triazolinylyl 3 am wirksamsten als Radikalfänger für die Polymerisation von MMA und DMAEMA ist, während Triazolinylyl 1 und 2 sich besser für die Kontrolle der Polymerisation von EMA eignen.

Die Analyse der Endgruppe zeigt bei allen vorliegenden Systemen eine Endfunktionalisierung der Ketten. Anhand UV-Absorption konnte gezeigt werden, dass die PEMA die niedrigsten

Endfunktionalisierungsgrade aufweisen. Dies resultiert aus den irreversiblen Abbruchreaktionen, die „tote Ketten“ erzeugen.

Der Endfunktionalisierungsgrad spiegelt sich in der Blockcopolymerisation wider, wobei sich mit dem Einsatz des PEMA-Makroinitiators eine bimodale Verteilung des Blockcopolymers ergibt. In Gegensatz dazu werden mit PMMA- und PDMAEMA-Makroinitiatoren monomodale und Verteilung des Blockcopolymers. So ist es gelungen, verschiedene und komplizierte Blockstrukturen herzustellen, die sonst nur mit großen Aufwand synthetisiert werden. Als Beispiel seien PMMA-b-PAN, PMMA-b-P2VP, PMMA-b-PDMAEMA, PDMAEMA-b-PS und PDMAEMA-b-PMMA genannt.

VI Vinylacetat und Acrylnitril

VI.1 Vinylacetat

Polyvinylacetat ist transparent, amorph, geruchs- und geschmacksneutral und zeigt eine hohe Licht- und Wetterechtheit. Sein Anwendungsbereich liegt in der Lack- und Klebstoffindustrie. Dieses Polymer wird für die Herstellung von Fußbodenbelag und Kunstleder verwendet. Deswegen besitzt Polyvinylacetat einen wichtigen Platz in der Kunststoffindustrie.

Polyvinylacetat kann aufgrund der Unempfindlichkeit der Methode gegenüber der funktionellen Gruppe des Monomers nur durch radikalische Polymerisation hergestellt werden. Daher ist es eine große Herausforderung, die kontrollierte Polymerisation von Vinylacetat zu schaffen, nicht nur für die industrielle Anwendung, sondern auch für die akademische Forschung.

Gegenüber den publizierten Arbeiten über die kontrollierte radikalische Polymerisation von (Meth)acrylaten existieren kaum Veröffentlichungen über die kontrollierte Polymerisation von Vinylacetat. Als Beispiel kann nur die Arbeit von Matyjaszewski et al. unter Verwendung des hexakoordinierten Aluminium-Komplexes (Al(iBu)₃/2,2'-bipyridin/TEMPO)^[178] oder unter Zusatz von Eisen-Komplexe (CCl₄/Fe(OAc)₂/PMDETA)^[179] zitiert werden. Allerdings weichen die Ergebnisse von den Kriterien der kontrollierten radikalischen Polymerisation ab.

Nach dem erreichten Erfolg mit den Methacrylaten wird Triazolinyll **I** in der Polymerisation von Vinylacetat eingesetzt. Angestrebt ist dabei, den Umsatz und das Molekulargewicht zu kontrollieren und das hergestellte Polyvinylacetat als Makroinitiator für eine Blockcopolymerisation einzusetzen.

Vinylacetat (Fluka) wird über basisches Aluminoxid filtriert, 12 Stunden über CaH₂ unter Argon gerührt, dreimal entgast und anschließend in eine Monomerampulle umkondensiert. Die Polymerisation von Vinylacetat erfolgt in Substanz in Gegenwart von Triazolinyll **I** und AIBN bei 70 °C. Der Polymerisationsansatz ist in Tabelle VI-1 dargelegt. Nach der gewünschten Reaktionsdauer wird die Probe aus Benzol gefriergetrocknet und anschließend im Vakuumtrockenschrank bei 30 °C getrocknet. Der Umsatz wird gravimetrisch bestimmt. Zur Reinigung wird die Probe aus THF in Hexan gefällt. Die GPC erfolgt in THF mit PMMA als Standard bei Raumtemperatur.

Tabelle VI-1: Substanz-Polymerisation von Vinylacetat bei 70 °C unter Zusatz von AIBN und Triazolinyll I.

Exp.	Zusammensetzung	Zeit (h)	Umsatz %	M _n	M _w	M _w /M _n
18	Vac: 100,83 mmol AIBN: 0,102 mmol Triazolinyll <u>I</u> : 0,152 mmol	0,3	14,5	37.700	80.300	2,13
		0,6	33,3	49.800	119.500	2,40
		1	42,1	60.800	150.200	2,47
		1,25	56,5	67.200	194.900	2,9
		3,5	63,4	68.900	231.500	3,36

Die Auftragung des Logarithmus des Umsatzes gegen die Zeit zeigt (Abbildung VI-1), dass eine konstante Konzentration der aktiven Spezies in dem Polymerisationsmedium gehalten wird. Dies ist aus der Linearität des Graphen zu erkennen. Allerdings erreicht nach ca. 3,5 Stunden die Kurve ein Plateau, was auf den Abbruch der aktiven Spezies zurückzuführen ist.

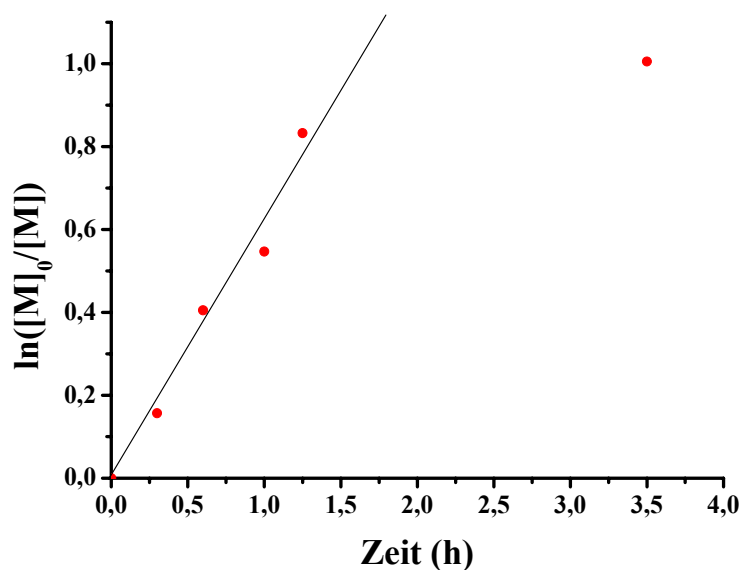


Abbildung VI-1: Zeitliche Entwicklung des Umsatz in der Polymerisation von Vinylacetat unter Zusatz von AIBN und Triazolinyll I bei 70 °C.

Betrachtet man die Entwicklung des Molekulargewichts mit dem Umsatz (Abbildung VI-2), so zeigt sich eine lineare Zunahme. Eine eindeutige Abweichung des berechneten zu dem experimentellen M_n ist jedoch zu verzeichnen. Bei kleinen Umsätzen liegt die experimentelle Molmasse viel höher als die berechnete. Dies ist auf eine niedrige Initiatoreffizienz zurückzuführen, wobei in der Präpolymerisationsphase bei 95 °C zu viele Radikale erzeugt werden, so dass ein großer Teil davon durch irreversible Abbruchreaktionen vernichtet wird.

Nach der Initiierungsphase wird ein Teil der wachsenden Ketten von Triazolinyll abgefangen, es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen aktiven und schlafenden Spezies ein. Die Dauer der Polymerisation ist der Beweis für die niedrige Konzentration an Radikalen, sonst wäre die Reaktion von kurzer Dauer, wie in der konventionellen Polymerisation, wo bereits nach einer Stunde ein Geleffekt vorliegt.

Die Analyse der erhaltenen Polydispersitäten weist allerdings darauf hin, dass die Ketten die meiste Zeit der Polymerisation im aktiven Zustand vorliegen. Die Deaktivierung der wachsenden Ketten ist zu langsam gegenüber den Terminierungsreaktionen, die in Form von Übertragung und Disproportionierung auftreten. Im freien Zustand, wie hier, zersetzt sich Triazolinyll bevorzugt thermisch. Dadurch werden neuen Ketten gestartet, wodurch sich eine Absenkung des Molekulargewichts ergibt. Diese kontinuierliche Bildung von neuen Ketten ist ein Grund für die hohen Polydispersitäten.

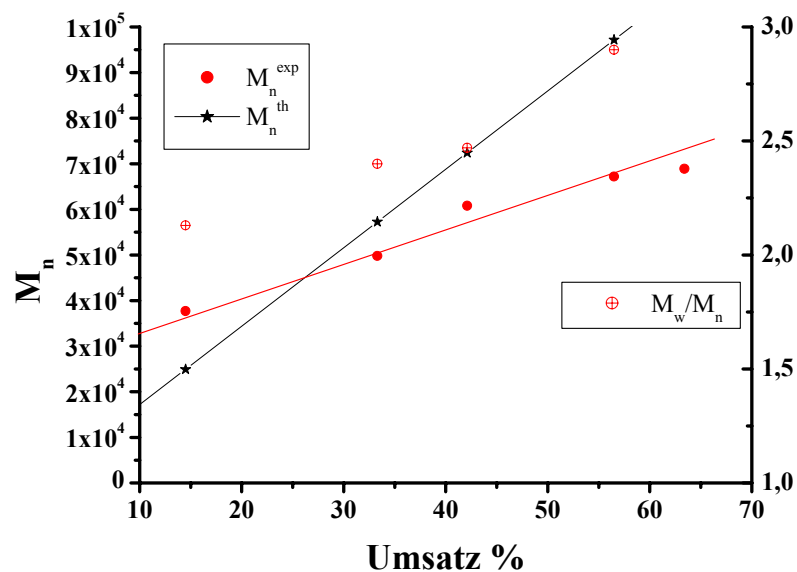


Abbildung VI-2: Auftragung des Molekulargewichts und der Polydispersität gegen dem Umsatz in der Polymerisation von Vinylacetat in Gegenwart von Triazolinyll 1 und AIBN.

Ähnliche Ergebnisse wurden mit dem Initiierungssystem $\text{CCl}_4/\text{Fe}(\text{OAc})_2/\text{PMDETA}$ erhalten^[179], wobei die zeitliche Entwicklung des Umsatzes ein Plateau ab 60% Umsatz erreichte und die Molekulargewichte in der Anfangsphase der Polymerisation hohe Werte aufwiesen. Die Polydispersitäten des anhand dieses Systems hergestellten Polymers liegen zwischen 1,8 und 2,0, was für die ATRP sehr ungewöhnlich ist.

Nach der Definition der kontrollierten radikalischen Polymerisation erfüllt die Polymerisation von Vinylacetat in Gegenwart von Triazolinylnyl und AIBN bei 70 °C die Bedingungen für einen kontrollierten Prozess. Dennoch muss noch bewiesen werden, dass das hergestellte Polyvinylacetat fähig ist, eine neue Polymerisation zu starten. Deswegen wird eine Endgruppenanalyse durchgeführt.

Die Detektion von Polyvinylacetat in der GPC erfolgt neben dem RI-Detektor im UV-Detektor bei $\lambda = 310$ nm. Erstaunlicherweise wird nur ein verrauschtes Signal erhalten, das nicht mit dem RI-Signal übereinstimmt. Die mit dem UV-Detektor gemessenen Polymere eluieren bei längeren Zeiten als die mit dem RI-Detektor. Dies hat zu bedeuten, dass die niedermolekularen PVAc eine UV-Aktive Gruppe tragen. Diese können sowohl ein Phenylradikal als auch eine Triazolinylnylgruppe sein.

Die UV-Spektren des Polymers werden in THF bei einer Konzentration von 1 g / L bis 5 g / L gemessen. Bei Konzentrationen von 1 g / L bis 3 g / L wird keine Absorption erhalten. Erst bei einer Konzentration von 5 g / L konnte eine UV-Absorption festgestellt werden. Allerdings ist die Schulter im Bereich von 289-310 nm, die in der PMMA-Probe beobachtet wird, nicht ersichtbar. Deswegen kann behauptet werden, dass diese Absorption aus der Phenylgruppe resultiert. Das in CD_2Cl_2 gemessene $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt keine chemische Verschiebung im aromatischen Bereich. Alle diese Befunde zeigen, dass Polyvinylacetat in Wirklichkeit tote Ketten bildet, die keine Blockcopolymerisation oder Kettenverlängerung erlauben.

Zusammenfassung

Triazolinylnyl **I** hat eine kontrollierende Wirkung auf die Polymerisation von Vinylacetat mit AIBN als Initiator bei 70 °C. Der Monomerverbrauch und das Molekulargewicht können einigermaßen kontrolliert werden, allerdings weisen die Polymere hohe Polydispersitäten auf, was auf eine langsame Deaktivierung der Ketten gegenüber den Terminierungsreaktionen schließen lässt. Die Beteiligung des Triazolinylnyls an der Polymerisation beweist die Polymerisationsdauer, wobei in einer konventionellen Polymerisation unter den gleichen Bedingungen innerhalb 1 Stunde ein Geleffekt auftritt. Dennoch wird keine Spur von Triazolinylnyl in der Endgruppenanalyse gefunden. Weder UV-VIS- Analyse noch die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren können den Beweis für die Anwesenheit von Triazolinylnyl als Endgruppe bringen. Es ist auch nicht gelungen, eine Blockcopolymerisation unter Einsatz des hergestellten Polyvinylacetats zu starten.

VI.2 Acrylnitril

In der Kunststoff-Industrie gibt es zahlreiche Beispiele für die Anwendung von Acrylnitril sowohl, als reines Homopolymer wie auch als Comonomer, wie z.B. Styrol-Acrylnitril copolymer (SAN) oder Acrylnitril-Butadien-Styrol-Blockcopolymer (ABS). Diese Polymere finden ihre Anwendung insbesondere in der Automobilindustrie.

Acrylnitril wird hauptsächlich durch radikalische Polymerisation hergestellt, allerdings werden breite Verteilungen erhalten, und die Molekulargewichte des Polymers sind unkontrolliert. Mit anionischen Polymerisation lassen sich dagegen definierte Polyacrylnitrile darstellen. Es werden aber meistens komplizierte Initiatoren und Katalysatoren verwendet, ausserdem werden nur Molekulargewichte im Bereich von 10^4 g / mol erzielt^[180,181].

Zahlreiche Arbeiten berichten über die ATRP von Acrylnitril^[182-184]. Anhand dieser Methode konnten enge Polydispersitäten erzielt werden. Allerdings ist eine Endgruppenfunktionalisierung in dieser Arbeit nicht vorhanden. Eine kontrollierte radikalische Polymerisation von Acrylnitril unter Zusatz von Nitroxiden wird von Hawker et al. berichtet^[27], enthält jedoch diese Arbeit weder eine kinetische Untersuchung noch die Entwicklung des Molekulargewichts als Funktion des Umsatzes.

Wie bereits in dem letzten Abschnitt erwähnt, ist es eine große Herausforderung aufgrund der erheblichen Anwendungsmöglichkeiten solcher Monomere die Polymerisation von Monomeren wie Acrylnitril zu kontrollieren. Daher wird die radikalische Polymerisation von Acrylnitril unter Zusatz von Triazolinyll durchgeführt. Es wird dabei bezweckt, Polyacrylnitril mit definierten Molmassen und möglicherweise ein Blockcopolymer mit Polyacrylnitril als Vorläufer zu synthetisieren.

Der Inhibitor des käuflichen Acrylnitrils wird mit NaOH (10%) extrahiert. Die organische Phase wird mit H₂SO₄ (10%), Na₂CO₃ (20%) und anschließend mit Wasser gewaschen, und über CaCl₂ getrocknet. Das Monomer wird unter Vakuum (20 mm Hg, 25 °C) destilliert.

Da Polyacrylnitril unlöslich in dem Monomer ist, wird die Polymerisation in DMF als Lösungsmittel bei 70 °C unter Zusatz von Triazolinyll **1** und AIBN durchgeführt. Die vorläufige Untersuchung der Polymerisation zeigt, dass annähernd engverteilte Polymere erhalten werden. Daher wird die Kinetik der Polymerisation untersucht, um eine Aussage über die kontrollierte radikalische Polymerisation zu machen. Das Reaktionsgemisch wird entgast und anschließend in der Glovebox in verschließbare Reagenzgläser verteilt. Die

Reagenzgläser werden bei 95 °C erhitzt, bis ein Farbänderung von dunkelbraun zu gelb beobachtet wird (ca. 15 min), dann anschließend auf 70 °C gestellt. Nach dem Ende der Reaktion werden DMF und das restliche Monomer im Vakuum entfernt. Das Polymer wird in DMF gelöst und aus Hexan gefällt. Der Umsatz wird gravimetrisch bestimmt. Die Molekulargewichte sowie die Polydispersitäten werden mittels GPC in DMF bei 50 °C mit Polystyrol als Standard bestimmt. In Tabelle VI-2 sind die Resultate der Polymerisation aufgeführt. Die ermittelten Molekulargewichte und Polydispersitäten sind zu relativieren, da eine Polystyrol-Kalibrierung verwendet wurde. Die vorliegenden Daten sollen nun anhand des folgenden Graphen diskutiert werden.

Tabelle VI-2: Polymerisation von Acrylnitril bei 70 °C in DMF unter Zusatz von AIBN und Triazolinyll I.

Exp.	Zusammensetzung	Zeit (h)	Umsatz %	M _n	M _w	M _w /M _n
18	AN: 109,21 mmol AIBN: 0,107 mmol Triazolinyll <u>I</u> : 0,15 mmol DMF: 10mL	0,5	0	-	-	-
		1	0	-	-	-
		3	9,3	14560	23350	1,60
		4	25	106.000	173.800	1,64
		5	28,7	123.600	198.100	1,6
		8	76,4	157.600	271.300	1,72

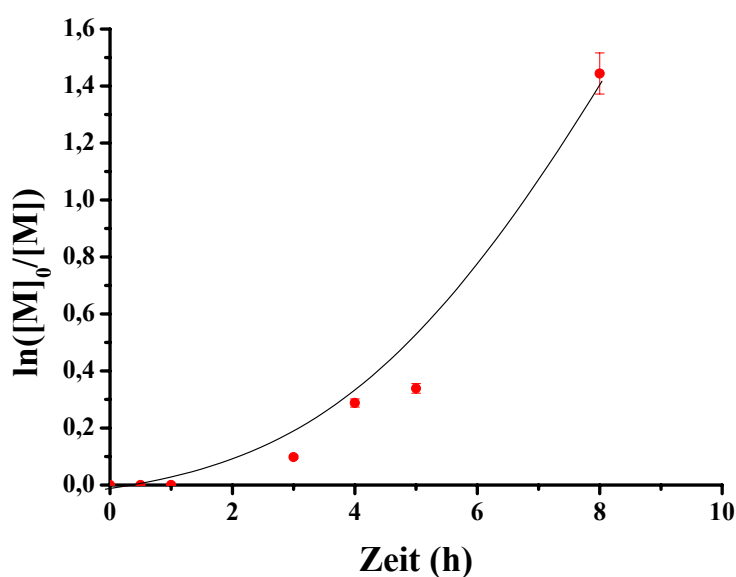


Abbildung VI-3: Lösungspolymerisation von Acrylnitril in DMF bei 70 °C. Zeitliche Entwicklung des Umsatzes.

Betrachtet man die logarithmische Auftragung (Abbildung VI-3), erkennt man eine Induktionsperiode, die ca. 3 Stunde dauert. In der entsprechenden Probe wird kein messbarer Umsatz festgestellt. Die Analyse dieser beiden Proben mittels Massenspektrometrie und $^1\text{H-NMR}$ in DMSO-d_6 liefert keine Informationen über die beteiligten Reaktionen während der Induktionsperiode. Während das Massenspektrum keine eindeutigen Peaks ausser denen von Triazolin bei 297 Da zeigt, ist aus dem NMR-Spektrum nur die chemische Verschiebung des Monomers und DMF ersichtlich. Ein ähnliches Verhalten wird in der Polymerisation von tms-HEMA in DMF unter Zusatz von Triazolinyll I und AIBN bei 70 °C verzeichnet^[185]. Diese Inhibierungsperiode ist auf DMF zurückzuführen, wobei das Primärradikal in einem Lösungsmittelkäfig eingeschlossen ist („cage effect“). Ein geringer Teil davon bildet Unimere oder Dimere mit Acrylnitril und Triazolinyll. Die Entfärbung der Reaktionsmischung in der Präreaktion bei 95 °C ist der Beweis, dass Triazolinyll sich nicht im freien Zustand bzw. als Radikal befindet. Die Dissoziation des Unimers oder Dimers sollte ein neue initiiierende Spezies durch den Selbstregulierungsprozess liefern. Daher nimmt der Umsatz mit der Zeit zu, allerdings weicht der Monomerverbrauch von einem Gesetz erster Ordnung ab. Ein ähnlicher Verlauf wird in der Polymerisation von Acrylnitril in DMF sowohl unter Zusatz von Sulfonylchlorid als Initiator und CuO/Bipyridin als Katalysator^[184] als auch mit 2-Brompropionsäurenitril und Bipyridin/CuBr als Initiator und Katalysator^[183] beschrieben, wobei eine gebogene Kurve des Monomerverbrauchs beobachtet wird. Dies bedeutet, dass die Konzentration der aktiven Spezies nicht konstant gehalten wird, was auf zunehmende Nebenreaktionen zurückgeführt werden kann. Allerdings ist diese Konzentration gering, sonst dauerte die Polymerisation nicht 8 Stunden.

Die Entwicklung des Molekulargewichts ist in Abbildung VI-4 dargestellt. Die Molekulargewichte der isolierten Polymere steigen mit zunehmendem Umsatz, allerdings liegt keine Linearität vor, und es ist eine große Abweichung des berechneten Molekulargewichts von den experimentellen Werten sichtbar. Dies resultiert zum einen aus dem bereits diskutiert Initiierungsprozess, zum anderen aus einem lang lebigen aktiven Zustand, wobei die aktiven Ketten immer mehr Monomer anlagern können. Ausserdem ist die Rekombination der Ketten die bevorzugte Terminierungsart des Polyacrylnitrilradikals, wodurch sich Polymere mit hohem Molekulargewicht ergeben.

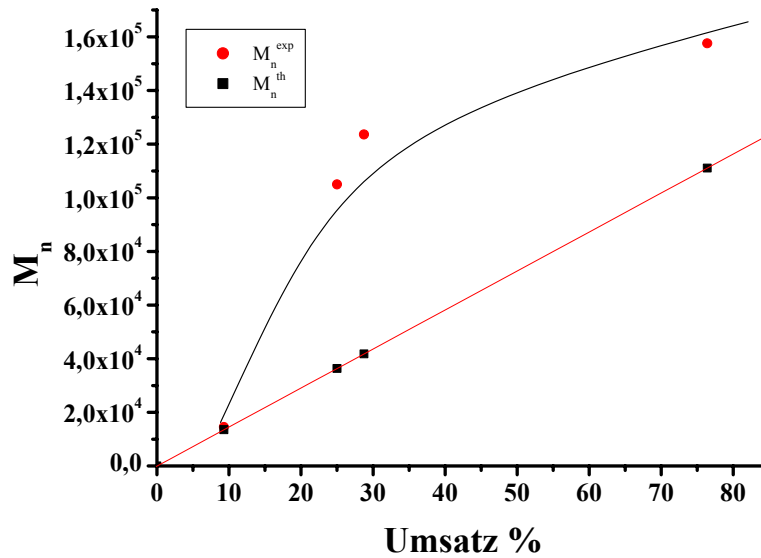


Abbildung VI-4: Lösungspolymerisation von Acrylnitril in DMF bei 70 °C. Entwicklung des Molekulargewichts mit zunehmendem Umsatz.

An dieser Stelle kann man nicht von einer kontrollierten Polymerisation sprechen, denn es sind weder eine konstante Konzentration der Radikale noch eine lineare Entwicklung des M_n mit dem Umsatz zu verzeichnen. Daher ist es notwendig eine Endgruppenanalyse durchzuführen, um die Anwesenheit des Triazolinyls, das eine Blockcopolymerisation ermöglichen könnte, nachzuweisen.

Die UV-Spektroskopie zeigt bei den untersuchten Lösungen in DMF bei einer Konzentration von 1 bis 5 g / L keine Anregung in dem Bereich von 280-310 nm. Aus MALDI-TOF-MS-Untersuchungen wird kein Spektrum erhalten, trotz der Probenvorbereitung gemäß der Literatur^[182,186], wobei das Polymer mit einer Matrix aus Indolacrylsäure und Natriumtrifluoroacetat im Verhältnis von 1 / 100 gemischt wird. Dies liegt wahrscheinlich an der hohen Molmasse der Probe. In dem in DMSO-d₆ gemessenen ¹H-NMR-Spektrum ist nur die chemische Verschiebung des Polymers bei $\delta = 2 - 2,1$ ppm (-CH₂-gruppe), und $\delta = 3 - 3,2$ ppm (-CH-gruppe des Nitrils) ersichtbar.

Zusammenfassung

Sowohl die zeitliche Entwicklung des Umsatzes als auch die Auftragung der M_n mit dem Umsatz zeigen keinen deutlichen Hinweis auf eine kontrollierte radikalische Polymerisation. Ausserdem belegt Endgruppenanalyse, dass das Polyacrylnitril kein Triazolinylnyl trägt, was den Einsatz von Polyacrylnitril als Makroinitiator für eine Blockcopolymerisation ausschließt.

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen hingegen, dass der Zusatz von Triazolinylnyl die Synthese von hochmolekularem Polyacrylnitril mit relativen geringen Polydispersitäten ($M_n = 123.000 \text{ g/mol}$, $M_w/M_n = 1,6$) durch einen radikalischen Prozess ermöglicht. Mit ATRP konnten nur Molekulargewichte bis 30.000 g/mol erhalten werden.

Für viele Anwendungen ist es nicht absolut erforderlich, eine enge Molekulargewichtsverteilung zu erhalten. Es reicht schon, wenn die Methode ein vorhersagbares Molekulargewicht erlaubt, was das Triazolinylnyl **I** eindeutig ermöglicht.

VII Natrium-Styrolsulfonat

Wasserlösliche Polymere sind von großen Interesse insbesondere für die Papier-Industrie und auch für Biologischen Anwendungen.

Poly(styrolsulfonsäure) (PSSA) und die entsprechenden Salze sind wasserlösliche Polymere, die ihren Anwendungsbereich als Flockungsmittel, antistatisches Material, Emulgator und Katalysator für verschiedene Reaktionen finden. Weiterhin dienen sie als Modell für die Untersuchung der Eigenschaften von Biopolymeren^[187]. Die Harze auf Poly(natrium-styrolsulfonat)-Basis können als Ionenaustauscher genutzt werden. Poly(styrolsulfonsäuren) (PSSA) werden ebenso für die Stabilisierung in Wasser der hydrophoben Poly(3,4-ethylendioxythiophene), welche von großer Bedeutung für hoch transparente leitfähige Materialien sind, verwendet^[188,189].

Zahlreiche Arbeiten haben über die Untersuchung der kontrollierten radikalischen Polymerisation dieses Monomers berichtet. In der Arbeit von Koshkerian et al.^[190] wird Natrium-Styrolsulfonat (NaSS) in Gegenwart von TEMPO und Kaliumpersulfat als Initiator in Wasser/Ethylenglykol als Polymerisationsmedium polymerisiert. Allerdings ist die Polymerisation sehr langsam und verläuft nur bei Temperaturen höher als 130 °C. Im Gegensatz dazu verläuft die Polymerisation von NaSS unter RAFT-Bedingungen viel schneller, und dabei werden monodisperse und engverteilt Polymere erhalten^[191]. Dennoch werden in beiden Fällen keine kinetischen Daten angegeben.

In diesem Kapitel soll die freie radikalische Polymerisation von Natrium-Styrolsulfonat in Gegenwart von Triazoliny-Cyclodextrin-Komplexen in Wasser als neues Polymerisationsverfahren untersucht werden. Dabei sollen hydrophobe Triazolinye **1-3** in Cyclodextrin eingeschlossen werden (Abbildung VII-1), und anschließend soll das hydrophile Monomer unter Zusatz des hydrophilen Cyclodextrinkomplexes in Wasser radikalisch polymerisiert werden.

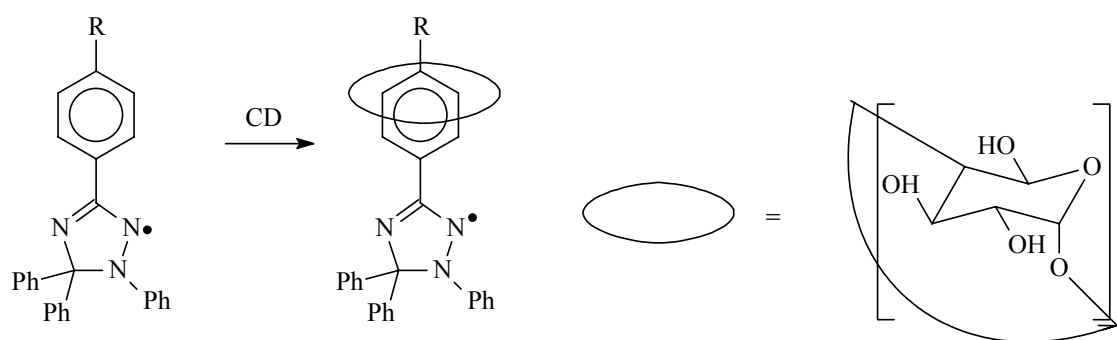


Abbildung VII-1: Komplexierung der Triazolinyl-Derivate mit Cyclodextrin

Triazolinyl- β -Cyclodextrin-Komplex

Die Cyclodextrine sind cyclische Oligomere der Amylose, welche durch den enzymatischen Abbau von Stärke hergestellt werden können. Man unterscheidet nach der Ringgröße die 3 Hauptvertreter der Cyclodextrine in α , β , und γ -Cyclodextrin (mit 6, 7, und 8 Einheiten Glucose).

Aufgrund der Molekülgeometrie sind Cyclodextrine amphiphil, sie haben einen hydrophoben Innenraum und eine hydrophile Hülle. Diese Eigenschaft befähigt die Cyclodextrine zur Bildung von Einschlussverbindungen (Komplexen) mit hydrophoben Gastmolekülen. Dabei werden im Innenraum gebundene Wassermoleküle durch das Gastmolekül verdrängt. Dieses durch den hydrophoben Effekt erklärte Verhalten ist besonders im wässrigen Medium begünstigt, da der Gast in dem hydrophoben Innenraum des Cyclodextrins gegen das Wasser abgeschirmt wird.

Zur Herstellung der Triazolinyl-Cyclodextrin-Komplexe werden die Gastverbindung (Triazolinyl) und das Cyclodextrin (CD) in einem angegebenen Molverhältnis (CD/Gast) eingewogen und in Methanol bei Raumtemperatur suspendiert. Der Reaktionsverlauf wird mittels DC-Kontrolle mit Methanol als Lösungsmittel verfolgt. Nach einer bestimmten Reaktionsdauer entsteht eine klare Lösung. Danach wird das Lösungsmittel durch Gefriertrocknung entfernt. Die Löslichkeit des Komplexes in Wasser wird nachgeprüft. Sowohl Biphenyl-Triazolinyl 2- als auch Cyano-Triazolinyl 3-Komplexe sind wasserlöslich, während sich mit Triazolinyl 1 auf der Oberfläche eine schwarze Suspension bildet. Dies bedeutet, dass sich das Triazolinyl 1 vom Cyclodextrin getrennt hat und sich das Cyclodextrin

in Wasser löst. Es kommt zur Bildung der Suspension. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst. Es muss erwähnt werden, dass die Verhältnisse CD/Gast den optimalen Werten in Bezug auf der Löslichkeit in Wasser Experiment entsprechen.

Tabelle VII-1: Triazolinylnyl- β -Cyclodextrin Komplexe.

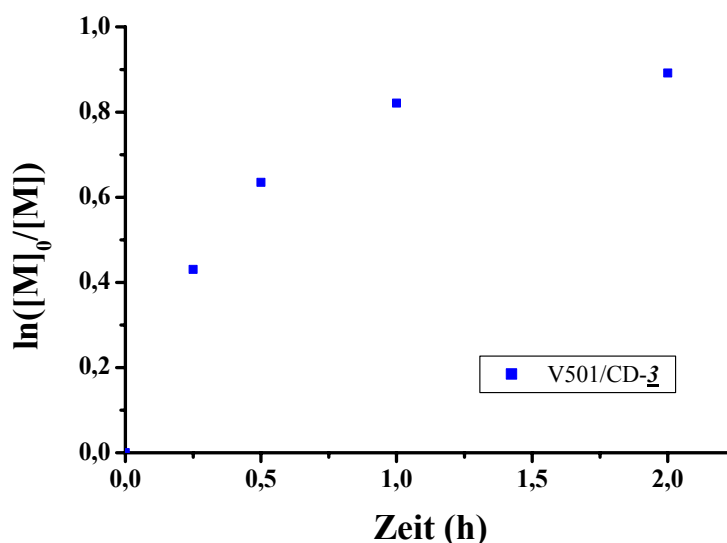
„Gegenradikal“	CD/Gast	Reaktionsdauer	Löslichkeit in Wasser	Farbe
Triazolinylnyl <u>1</u>	100/1	3 Tage	kein	Dunkelbraun
Triazolinylnyl <u>2</u>	10/1	24 Stunde	T > 50 °C	Kaki
Triazolinylnyl <u>3</u>	2/1	12 Stunde	Gut	Fuschia

Aus diesen Ergebnissen folgt, dass Cyano-Triazolinylnyl 3 die geeignete Gastverbindung ist, und aus diesem Grund wird das CD/Triazolinylnyl 3 in der Polymerisation von Natrium-Styrolsulfonat eingesetzt.

Natrium-Styrolsulfonat wird aus Aceton und 4,4'-Azobis-(4-cyanvaleriansäure) V501 (Wako) aus Methanol umkristallisiert. Das Monomer, der Initiator sowie der Cyclodextrin-Komplex und Wasser werden in ein Schlenkrohr gefüllt. Da sich die wässrige Lösung schwer entgasen lässt, wird das Gemisch 5-mal durch die „freeze-thaw“-Technik entgast und ins Ölbad bei 90 °C gestellt. Die Entfärbung der Lösung von dunkel zu hell rosa geschieht nach 9 Minuten. Dies entspricht der Halbwertszeit des Initiatorzerfalls bei dieser Temperatur. Anschließend wird die Polymerisation bei 70 °C durchgeführt. Wegen des Wassers wird die Methode mit den verschließbaren Reagenzgläser, wie bei allen anderen kinetischen Untersuchungen in dieser Arbeit, nicht verwendet. Daher werden Probe in bestimmten Zeitintervallen mittels einer Spritze im Umfang von 1,5 mL entnommen. Das Polymer wird aus Wasser in 1-Butanol gefällt, in Wasser gelöst und anschließend gefriergetrocknet. Die Bestimmung des Umsatzes geschieht durch die gravimetrische Methode. Die GPC-Messung der isolierten Polymere erfolgt mittels TSK-Säule in Wasser/Methanol (80/20) in 0,1 M NaNO₃ als Eluent. Die Ergebnisse fasst Tabelle VII-2 zusammen.

Tabelle VII-2: Lösungspolymerisation von Natrium-Styrolsulfonat (NaSS) unter Zusatz eines Cyclodextrin-Komplexes.

Exp.	Zusammensetzung	Zeit (h)	Umsatz %	M_n	M_w	M_w/M_n
19	NaSS: 10 mmol	0,25	35	40.400	164.000	3,04
	V501: 0,021 mmol	0,5	47	41.200	209.700	3,3
	<u>3</u> /CD: 0,029 mmol (Gast)	1	56	41.500	219.600	3,4
	Wasser: 10 mL	2	59	41.700	220.000	3,4

**Abbildung VII-2:** Polymerisation von Natrium-Styrolsulfonat in Gegenwart von Cyclodextrin-Triazolinyll 3-Komplex und V501 als Initiator bei 70 °C.

Wie ersichtlich ist, werden die Charakteristiken einer kontrollierten Polymerisation nicht beobachtet. Die vorliegenden Ergebnissen sind ähnlich einer Polymerisation ohne Zusatz von „Gegenradikal“. Der Umsatz steigt im Laufe der Reaktion an, aber es zeigt sich keine Linearität. Darüber hinaus werden im Rahmen der Messgenauigkeit Polymere der gleichen Molekulargewichte isoliert, wie es für einen unkontrollierten Reaktionsverlauf typisch ist. Die GPCs weisen jedoch monomodale Verteilungen auf. All diese Befunde zeigen, dass keine kontrollierte radikalische Polymerisation vorliegt. Vermutlich ist der Cyclodextrin-Komplex sterisch so anspruchsvoll, dass er sich wachsenden Kette nicht annähern kann, was zum Wachstum der Polymerketten ohne eine Gleichgewichtseinstellung führt.

Die Untersuchung der UV-Absorption dieser Polymere in Wasser im Wellenlängenbereich von 290-350 nm zeigt keine Absorption. Dies bestätigt wiederum, dass die Polymerisation ohne Kontrolle verläuft.

Zusammenfassung

Neue wasserlösliche Additive werden aus der Komplexierung von hydrophilen Cyclodextrin mit hydrophoben Triazolinyln 1-3 hergestellt. Dabei hat sich gezeigt, dass Cyano-Triazolinyln 3 als geeignetes Gastmolekül für Cyclodextrin ist, wobei ein stabiler und wasserlöslicher Komplex erhalten wird.

Cyclodextrin-Triazolinyln 3 wird in der radikalischen Polymerisation von Natrium-Styrolsulfonat in Wasser eingesetzt, um die Polymerisation zu kontrollieren. Man stellt fest, dass die Polymerisation unkontrolliert verläuft. Es wird keine konstante Konzentration der aktiven Spezies erhalten, so dass die Entwicklung des Umsatzes in einem Plateau endet. Die hohen Polydispersitäten und die annähernd konstanten Molekulargewichte weisen darauf hin, dass die Reaktion ohne Einstellung eines kontrollierenden Gleichgewichts verläuft. Dies wird durch die UV-Analyse der Polymere bestätigt, wobei keine Absorption im Wellenlängenbereich von Triazolinyln verzeichnet wird. Alle diese Befunde zeigen, dass das Gegenradikal so anspruchsvoll ist, dass die Deaktivierung nicht stattfindet.

VIII Zusammenfassung und Ausblick

Der Kernpunkt der vorliegenden Arbeit war der Einsatz von neu hergestellten Triazolinyradikalen in der radikalischen Polymerisation von polaren Monomeren. Angestrebt war dabei die Kontrolle der Polymerisation und der Einsatz der hergestellten Polymerere als Makroinitiatoren für die Darstellung von amphiphilen Blockcopolymeren.

Unter Zuhilfenahme der Theorie des stationären Zustandes und des „persistent radical effects“ wurde eine vollständige kinetische Untersuchung der kontrollierten radikalischen Polymerisation mit Triazolinyderivaten durchgeführt, wobei die Polymerisationsgeschwindigkeit V_p sowie die Konzentrationen der wachsenden Ketten $[P\bullet]$ ermittelt wurden. Mittels des Computerprogramms „Predici“ gelang es, die Aktivierungs- und Deaktivierungskonstanten für die eingesetzten Kombinationen von Monomer und Gegenradikal zu bestimmen.

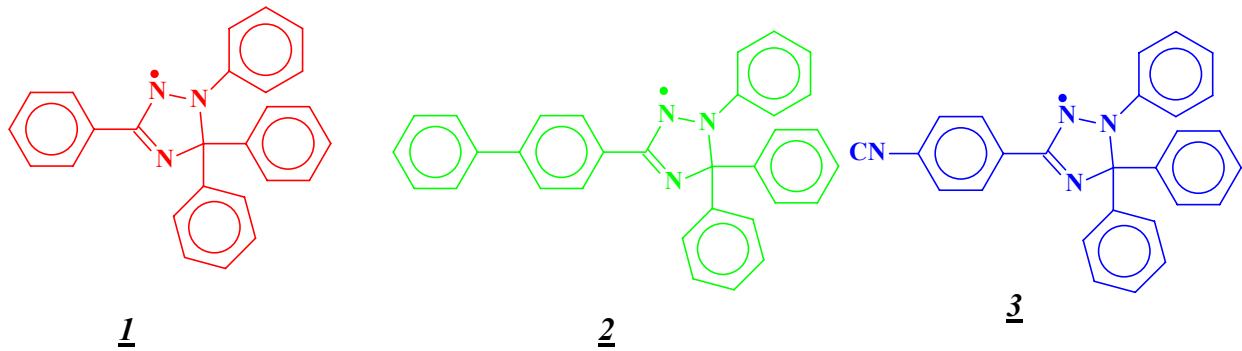
In dieser Arbeit wurden vier Teile behandelt.

- 1) Grundlagen, Methoden sowie die kinetische Betrachtung der kontrollierten radikalischen Polymerisation.
- 2) Synthese und thermische Zersetzung der Triazolinyradikale.
- 3) Einsatz der hergestellte Additive in der Polymerisation von Styrol, 2-Vinylpyridin, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat, Vinylacetat, Acrylnitril und Natrium-Styrolsulfonat.
- 4) Qualitative und quantitative Analyse der Endgruppe.
- 5) Herstellung und Charakterisierung von Blockcopolymeren.

Zu Beginn dieser Arbeit stellten sich zwei Fragen: zum einen, welche Monomere unter Zusatz von Triazoliny kontrolliert werden könnten, zum anderen, welche Blockcopolymeren in Gegenwart der synthetisierten Polymere hergestellt werden könnten.

Neben dem 1,3,5,5-Tetraphenyl- Δ^3 -1,2,4-triazolin-2-yls (**1**) wurden zwei neue Triazoliny-Derivate synthetisiert: 3-(4-Biphenyl)-1,5,5-triphenyl- Δ^3 -1,2,4-triazolin-2-yl (**2**) und 3-(4-Cyanophenyl)-1,5,5-triphenyl- Δ^3 -1,2,4-triazolin-2-yl (**3**). Diese sind bei Raumtemperatur

stabil und können das Gleichgewicht der Polymerisation steuern, ohne sich vollständig zu zersetzen. Sie neigen jedoch bei erhöhter Temperatur zur langsamen Zersetzung und Freisetzung eines Phenylradikals.



Die Triazolinyllike 1-3 wurden in der radikalischen Polymerisation sowohl mit polaren Monomeren wie 2-Vinylpyridin (2VP), Methylmethacrylat (MMA), Ethylmethacrylat (EMA) und N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat (DMAEMA) als auch mit dem unpolaren Monomer Styrol (St) umgesetzt. Triazolinyllike 1 wurde in der Polymerisation von Vinylacetat und Acrylnitril eingesetzt. Die Polymerisation von Natrium-Styrolsulfonat in Wasser wurde in Gegenwart von Cyano-Triazolinyllike 3 in Form eines Komplexes mit Cyclodextrin durchgeführt.

Die bei 120 °C durchgeführte Polymerisation von Styrol in Gegenwart der Triazolinyllike 1-3 und AIBN als Initiator zeigte, dass die Polymerisation durch eine kontrollierte Gleichgewichtsgleichgewichtsreaktion zwischen aktiven und schlafenden Spezies gesteuert wurde. Bei allen untersuchten Triazolinylliken zeigte sich zu Anfang der „persistent radical effect“. Aufgrund der ineffektiven Initiierung der Polymerisation resultierte immer eine irreversible Terminierung unter Verlust des „Gegenradikals“. Der direkte Vergleich der Additive machte deutlich, dass die Polymerisation in Gegenwart von Triazolinyllike 3 aufgrund der hohen Frequenz der Aktivierung der Ketten schneller verlief als mit den Derivaten 1 und 2, die sich in der Polymerisationsgeschwindigkeit nicht signifikant voneinander unterschieden.

Mittels MALDI-TOF-MS und der Computersimulation konnte bewiesen werden, dass die Polymerisation von 2-Vinylpyridin mit dem Triazolinyllike 1 unter Bildung eines kontrollierenden Gleichgewichts abläuft. Dies stellte sich aber zu langsam gegenüber dem Terminierungsprozess ein. Die Polymerisation von 2-Vinylpyridin mit Triazolinyllike 1 erfüllte

zwar die Kriterien der kontrollierten radikalischen Polymerisation nicht völlig, verlief aber auch nicht auf konventionelle Art. Hier wurde kein Effekt der Derivatisierung mit Triazolinylnyl im Polymerisationsverlauf verzeichnet.

Im darauf folgenden Kapitel wurde die Kinetik der Polymerisation von Methacrylaten bei 70 °C unter Zusatz von Triazolinylnyl 1-3 untersucht. Exemplarisch für die Methacrylate wurde zunächst MMA behandelt. Am Anfang der Polymerisation wurde in Gegenwart von 1 und 2 ein „persistent radical effect“ aufgrund einer hohen Konzentration an initiierender Spezies und der langsamen Einstellung des kontrollierenden Gleichgewichts festgestellt. Im Gegensatz dazu erfolgte mit Triazolinylnyl 3 die Einstellung des Gleichgewichts gleich nach der Initiierung. Die hohe Frequenz der Kettenaktivierung in der Polymerisation mit 3 bewirkte einen schnelleren Verlauf gegenüber der Polymerisation mit 1 und 2. Im Gegensatz dazu verlief die kontrollierte Polymerisation von Ethylmethacrylat unter Zusatz von Cyano-Triazolinylnyl 3 langsamer als die mit 1 oder 2. Darüber hinaus wurde hier ein „persistent radical effect“ beobachtet.

Der Einsatz der Triazolinyne 1-3 in der Polymerisation von N,N-dimethylaminoethylmethacrylat führte zu einem kontrollierten Prozess. Die kinetische Untersuchung dieser Polymerisation zeigte wie die vorangegangenen Beispiele einen Einfluß der Triazolinylnyl 2 und 3 auf den Verlauf der Polymerisation. Beide führten zu einer Beschleunigung der kontrollierten radikalischen Polymerisation verglichen mit dem Triazolinylnyl 1. Ein „persistent radical effect“ wurde nur bei der Umsetzung mit Triazolinylnyl 1 und 2 beobachtet.

Anhand dieser Ergebnisse stellte man fest, dass Cyano-Triazolinylnyl für die Polymerisation von MMA und DMAEMA geeignet ist, während Triazolinylnyl 1 und Biphenyl-Triazolinylnyl 2 die Polymerisation von EMA am besten kontrollieren können. Eine weitere Erkenntnis, die aus der Umsetzung der Methacrylate mit Triazolinylnyl resultierte, war, dass sich die Alkylgruppen hauptsächlich auf die Polydispersität der erhaltenen Polymere dieser Monomere auswirkten, wobei die Polydispersität vom MMA zu DMAEMA zunahm. Dieses Verhalten wurde auf die Zunahme der Möglichkeiten von Übertragungsreaktionen durch die Alkylgruppe zurückgeführt.

In der Polymerisation von Vinylacetat und Acrylnitril konnte man durch den Einsatz von Triazolinylnyl 1 zwar den Monomerverbrauch und das Molekulargewicht kontrollieren, es wurden aber breite Molekulargewichtsverteilungen erhalten, die aus den irreversiblen

Abbruchreaktionen resultierten. Im Gegensatz dazu konnten in der Polymerisation von Natrium-Styrolsulfonat weder die Umsätze noch die Molekulargewichte gesteuert werden. Das sterisch anspruchsvolle Additiv ermöglichte keine Einstellung des kontrollierenden Gleichgewichts.

Die Untersuchung der isolierten Polymere dieser Arbeit mittels MALDI-TOF-MS, GPC-Analyse (UV-Detektion der Triazolinylendgruppen), UV- und ¹H-NMR-Spektroskopie zeigte die Endfunktionalisierung dieser Polymere mit Triazolinyll, außer im Falle des Polyvinylacetats, Polyacrylnitrils und Poly(natrium styrolsulfonat)s. Endfunktionalisierungsgrade wurden durch die UV-Absorption der Triazolinyllgruppe berechnet. Dabei zeigte sich, dass die P2VP und die PEMA die niedrigste Funktionalisierung aufwiesen. Die mittels MALDI-TOF-Massenspektrometrie ermittelten Daten lieferten daneben Informationen über die beteiligten Abbruchreaktionen, die diesen Funktionalisierungsgrad erniedrigten.

Die Triazolinyll-endfunktionalisierten Polymere wurden als Makroinitiator in Gegenwart anderer Monomere eingesetzt. Dabei wurden Blockcopolymere erhalten. So gelang die Synthese von verschiedenen Blockstrukturen, die sonst nur unter anionischer oder GTP-Polymerisation zugänglich sind. Als Beispiel wurden Polystyrol-block-Poly(2-vinylpyridin) PS-b-P2VP, Poly(methylmethacrylat)-block-Poly(N,N-dimethylaminoethylmethacrylat) (PMMA-b-PDMAEMA), Poly(methylmethacrylat)-block-Poly(2-vinylpyridin) (PMMA-b-P2VP), Poly(N,N-dimethylaminoethylmethacrylat)-block-Polystyrol PDMAEMA-b-PS gegeben. Die Charakterisierung der Blockcopolymeren erfolgte durch GPC, NMR-Spektroskopie und Teilweise durch FTIR-Spektroskopie.

Verallgemeinert kann man sagen, dass die kontrollierte radikalische Polymerisation hauptsächlich von drei Parametern abhängt:

- 1) dem Initiierungssystem (Initiator / „Gegenradikal“),
- 2) der Stärke der Polymer-Triazolinyll-Bindung (P-T) und
- 3) dem Zerfallprozess der Triazolinyll.

Um den „persistent radical effect“, der gleich zu Beginn der Polymerisation zur Bildung von „toten Ketten“ führt, zu vermeiden, ist es notwendig, ein systemspezifisch wirksames Initiierungssystem zu verwenden. Hier ist die in-situ Herstellung einer Triazolinyll-Initiator-Bindung wie der Alkoxyaminverbindungen bei den Nitroxiden eine

Alternative zur wirksamen Initiierung der Polymerisation. Dies gewährleistet eine bessere Übereinstimmung der experimentellen mit dem berechneten Molekulargewicht.

Die Möglichkeit einer direkten Bestimmung von $[P\bullet]$ und $[T\bullet]$ während der Reaktion wäre ein großer Schritt in Richtung auf eine wirklichkeitsgetreue Beschreibung der Prozesse der kontrollierten radikalischen Polymerisation. Mit den so gewonnenen Daten wäre es dann möglich, die Gleichgewichtskonstante exakt zu berechnen und ein möglichst exaktes Modell der Kinetik zu entwickeln.

Der Einsatz der hier beschriebenen Additive in der Miniemulsionspolymerisation von Acrylaten wäre aufgrund der erheblichen industriellen Anwendungen von großem Vorteil.

IX Experimenteller Teil

IX.1 Geräte

Zur Bestimmung der in dieser Arbeit diskutierten Parameter und zur Charakterisierung des Polymere und niedermolekularen Verbindung werden folgende Geräte eingesetzt:

GPC:	PL-Gel, THF, DMF, 3 Säulen (10 µm Teilchengröße, Porenweite 10 ³ , 10 ⁵ und 10 ⁶ Å, UV- und RI-Detektor, Polystyrol oder Polymethylmethacrylat-Kalibrierung.
¹H- und ¹³C-NMR:	Brucker AMX 300
Massenspektren:	FD: ZAB2-SE-FPD MALDI-TOF: Bruker Reflex
Schmelzpunkt:	Büchi Schmelzpunktapparatur
ESR:	Bruker ESP 300 (9-10 GHz, 100 Hz Feldmodulation) bestückt mit Kryostateinheit: Bruker ER 41111 VT
UV:	Perkin-Elmer Lamda 9
FTIR:	Nicolet

IX.2 Durchführung der Polymerisation

In einem 50 ml Schlenkrohr werden Initiator, „Gegenradikal“ und Monomer zusammen gegeben. Das Schlenkrohr wird vier bis fünf mal unter Anwendung der „freeze-Thaw“ Technik entgast. Für die kinetischen Untersuchungen werden das unter Vakuum befindliche Schlenkrohr in eine Glovebox überführt und dort die Reaktionslösung auf neun bis zehn verschließbare Reagenzgläser aufgeteilt. Die Proben werden dann in einem Thermostatbad bei den entsprechenden Temperaturen zur Polymerisation gegeben. Der Polymerisationsabbruch erfolgt durch die Einfrierung der Probe in flüssigem Stickstoff.

Nach Abbruch der Polymerisation wird die erhaltene viscose Lösung in Benzol gelöst und zur Gefriertrocknung gebracht, um das restliche Monomer zu entfernen. Anschließend wird im Vakuumtrockenschrank bei 40 °C getrocknet. Mithilfe dieser Methode werden die jeweiligen Polymerisationsumsätze bestimmt. Zur Reinigung des Polymers wird die Probe in Tetrahydrofuran gelöst und aus Methanol, Hexan oder Methanol/Wasser abhängig vom Polymer gefällt. Dann wird im Vakuumtrockenschrank bei 40 °C getrocknet.

IX.3 Methoden zur Charakterisierung von Polymeren

Die Zusammensetzung und Eigenschaften der hergestellten Homo- und Blockcopolymeren können mit Hilfe der spektroskopischer, chromatographischer und thermischer Methoden im folgenden vorgestellten Methoden ermittelt werden.

IX.3.1 Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Aus Aufnahmen von ^1H -NMR-Spektren von Blockcopolymeren können Blocklängen-Verhältnisse ermittelt werden. Die notwendige Bedingung dafür ist, dass sich die chemischen Verschiebungen von mindestens einem NMR-Resonanzsignal eines jeden Blocks nicht mit den anderen Resonanzsignalen des Polymers überlagern. In diesem Fall kann aus dem Verhältnis der elektronisch ermittelten Integrale dieser beiden Signale das Verhältnis der beiden Bestandteile im Blockcopolymer direkt bestimmt werden. Darüber hinaus lässt sich der quantitative Verlauf der Polymerisation NMR-spektroskopisch verfolgen.

IX.3.2 Gelpermeationschromatographie (GPC)

Diese auch als Größenausschlusschromatographie (size-exclusion chromatography SEC) bezeichnete analytische Methode dient zur Ermittlung des Molekulargewichts und der Molekulargewichtsverteilung von Polymeren. Bei dieser relativen Methode werden die Makromoleküle in einem geeigneten Elutionsmittel gelöst und Gele mit definierter Porengröße als stationäre Phase verwendet. Die Trennwirkung beruht auf den unterschiedlichen hydrodynamischen Volumina der Makromoleküle im Elutionsmittel in Abhängigkeit von deren Kettenlänge bzw. dem Polymerisationsgrad und dem ihnen aufgrund ihrer Größe zugänglichen Porenvolumen. Durch den Vergleich ihrer Elutionszeiten mit denen geeigneter Eichsubstanzen mit bekanntem Polymerisationsgrad und enger Molekulargewichtsverteilung können deren Molekulargewicht und Polydispersität bzw.

Einheitlichkeit (M_w/M_n) ermittelt werden. Die Bedingung dafür ist jedoch, dass sowohl die Eichsubstanz als auch das unbekannte Makromolekül bei gleicher Masse das gleiche hydrodynamische Volumen besitzen, da sonst die ermittelten Werte für die Molmasse der Makromoleküle deutlich abweichen können.

IX.3.3 MALDI-TOF-MS

Die Matrixunterstützte Laserdesorptions-Ionisations-Flugzeit-Massenspektrometrie (MALDI-TOF-MS) hat sich in den vergangenen Jahren als effiziente Analysemethode für Polymere entwickelt. Bei dieser Methode werden die Polymere mit einem Laser aus einer niedermolekularen Matrix heraus desorbiert und durch Anlagerung von Metall-Kationen ionisiert. Die Molmassen werden in Dalton angegeben. Ein Dalton (Da) ist definiert als Quotient aus Masse und Ladung ($1 \text{ Da} = m/z$). Da die Ladung in den angeführten Experimenten 1 ist (Kationisierung durch Alkalimetalle) entspricht die Angabe in Dalton direkt der Molmasse ($1 \text{ Da} = 1 \text{ g/mol}$).

Makromoleküle können durch Ionisierung insbesondere bezüglich ihrer chemischen Heterogenität und ihres Molekulargewichtes untersucht werden. Die MALDI-TOF-Methode liefert wichtige Informationen zur chemischen Zusammensetzung und zum vorliegen funktioneller Gruppen. Bei Polymeren ist eine zuverlässige Untersuchung mittels MALDI in einem Molekulargewichtsbereich von 10000 Da möglich. Breite Molekulargewichtsverteilungen und höhere Molmassen verschlechtern das Signal-Rausch-Verhältnis und schweren eine genaue Auflösung der einzelnen Signale.

Ausgehend von der detektierten absoluten Masse der einzelnen Polymerketten kann sowohl die Masse der Wiederholungseinheit als auch die der Endgruppen berechnet werden. Zusammen mit der Kenntnis des Syntheseweges ermöglicht diese Information eine schnelle und einfache Überprüfung, ob die nach einer Polymerisation oder einer Funktionalisierung erwarteten Endgruppen tatsächlich erhalten werden. Aus diesem Grund wird MALDI im Vergleich zu konventionellen Methoden wie NMR-, UV- oder FTIR-Spektroskopie für Endgruppenbestimmungen öfter eingesetzt. Wenn die erwarteten Endgruppen abwesend sind oder wenn das erhaltene Polymer ein Gemisch aus Ketten mit verschiedenen Endgruppen darstellt, ist MALDI ebenfalls geeignet, um die Nebenprodukte zu bestimmen.

Der Abstand zwischen den einzelnen Peaks entspricht der Wiederholungseinheit im Polymeren. Liegt das untersuchte Polymer als Gemisch mit verschiedenen Endgruppen vor,

so werden im MALDI-Spektrum entsprechend viele Verteilungen gefunden. Mit der MALDI-TOF lassen sich so Art und Verteilungen von Endgruppenstrukturen von Polymeren bestimmen. Damit können direkte Aussagen zur strukturellen Einheitlichkeit der Polymeren getroffen werden.

IX.4 Synthese der Triazolinyne 1-3

IX.4.1 1,3,5,5-Tetraphenyl- Δ^3 -1,2,4-triazolin-2-yl (1)

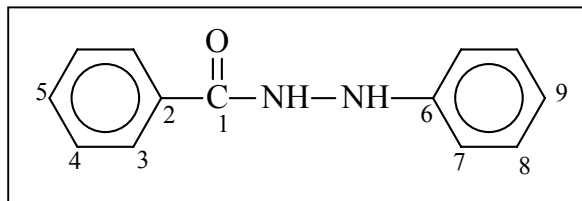
IX.4.1.a β -Benzoylphenylhydrazin (1a)

Ansatz:

14,06 g (100 mmol) Benzoylchlorid
32,44 g (300 mmol) Phenylhydrazin
400 mL Diethylether

Durchführung:

Ein 1000 mL Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Magnetrührer, Thermometer und Tropftrichter wird bei 600 °C dreimalig im Vakuum aufgeheizt und mit Argon belüftet. Darin werden 32,44 g Phenylhydrazin



gelöst in 300 mL zugegeben und anschließend auf 5 °C in einem Eisbad gekühlt. 14,06 Benzoylchlorid wird langsam zugetropft, dass die Temperatur 15 °C nicht überschritten wird. Nach dem Ende der Benzoylchlorid-Zugabe wird der Niederschlag filtriert und mit kaltem Diethylether mehr mal gewaschen, um die Reste von Phenylhydrazin zu entfernen, anschließend wird mit 600 mL Dichlormethan mittels Soxhlet-Apparatur innerhalb 4 Tage extrahiert. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Dichlormethan teilweise am Rotationsdämpfer entfernt, das gewünschte Produkt abfiltriert und anschließend aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 80%

FD-Massenspektrum: m/z=212,2

Schmelzpunkt: 168 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6) δ_{H} [ppm]: 10,4 (CON-H); 7,9 (3-H); 7,6-7,3 (7-H, 8-H, N-H); 6,8 (4-H); 7,2 (5-H); 6,7 (9-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO- d_6) δ_{C} [ppm]: 166,3; 149,4; 133; 131,5; 128,6; 128,4; 127,2; 118,6; 112,3.

Elementaranalyse:

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}$	C %	H %	N %
Berechnet	73,6	5,7	13,2
Gefunden	73,6	5,8	13,1

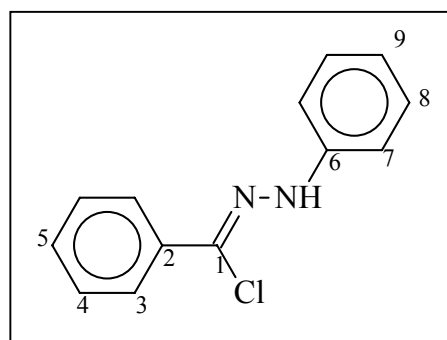
IX.4.1.b β -Benzophenylhydrazid-Chlorid (*1b*)

Ansatz:

10,6 g (50 mmol) β -Benzoylphenylhydrazin (*1a*)
12,48 g (60 mmol) Phosphorpentachlorid
120 mL Diethylether
1,6 g Phenol
20 mL Methanol

Durchführung:

Ein 250 mL Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Magnetrührer wird bei 600 °C dreimal im Vakuum aufgeheizt und mit Argon belüftet. 10,6 g β -Benzoylphenylhydrazin, 12,48 g Phosphorpentachlorid und 100 mL Diethylether werden unter Stickstoffatmosphäre auf 70 °C über eine Dauer von 20 Stunden erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wird die



Reaktionsmischung in Eisbad abgekühlt und unter Verwendung eines Tropftrichters werden 1,66 Phenol gelöst in 20 mL Diethylether und danach 20 mL Methanol zugetropft. Anschließend wird die Lösungsmittel abgedampft und die Mischung im Gefrierfach bei -18 °C gelagert, wobei ein gelblicher Feststoff ausgebildet wird. Das Produkt wird abfiltriert, mit eiskaltem Methanol gewaschen und anschließend aus Aceton umkristallisiert, wobei sich eine gelbliche kristalline Substanz ergibt. Als alternative Reinigungsmethode kann das Produkt über Kieselgel gesäult werden (CH_2Cl_2 /Petroleum Ether 1/1).

Ausbeute: 73%

FD-Massenspektrum: m/z=230

Schmelzpunkt: 130 °C.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ_H[ppm]: 10,4 (N-H); 7,9 (3-H); 7,6 (5-H); 7,5 (4-H); 7,2 (8-H); 6,8 (7-H); 6,7 (9-H).

¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-d₆) δ_c[ppm]: 166,3; 149,3; 133,0; 129,0; 128,4; 127,2; 125,9; 118,6; 113,5.

Elementaranalyse:

C ₁₃ H ₁₁ N ₂ Cl	C %	H %	N %
Berechnet	67,7	4,8	12,1
Gefunden	67,6	4,8	12,2

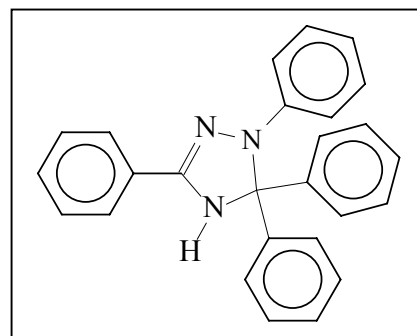
IX.4.1.c 1,3,5,5-Tetraphenyl-Δ³-1,2,4-triazolin (*Ic*)

Ansatz:

2,3 g (10 mmol) β-Benzophenylhydrazid-Chlorid (*Ib*)
4,575 g (25 mmol) Aminodiphenylmethan
50 mL Dimethylformamid
250 mL Diethylether
500 mL Wasser

Durchführung:

In einem mit Rückflusskühler 250 mL Kolben werden 2,3 g β-Benzophenylhydrazid-Chlorid (*Ib*), 4,575 g Aminodiphenylmethan und 50 mL Dimethylformamid eingefüllt und anschließend 30 Minuten auf 180 °C erhitzt. Danach wird die Reaktionsmischung 2 bis 3 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Dadurch lässt sich die Ausbeute steigern. Die Reaktionslösung wird mit 200 mL Wasser



verdünnt und fünfmalig mit 50 mL Diethylether extrahiert. Die organische Phase wird 3 mal mit 100 mL Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Diethylether wird am

Rotationsdampfer entfernt. Die säulenchromatographische Reinigung wird in Dichlormethan durchgeführt und der kristalline Rückstand aus Hexan/Cyclohexan (1/1) umkristallisiert.

Ausbeute: 53%

FD-Massenspektrum: m/z=375

Schmelzpunkt: 193 °C.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ_H[ppm]: 8,5 (N-H); 7,9 (2-H); 7,2- 7,5 (13-H); 7 (2-H); 6,9 (2-H); 6,5 (1-H).

¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-d₆) δ_C[ppm]: 149; 145,6; 143,6; 139; 130; 129,4; 128,4; 125,7; 120; 117; 113; 88,2.

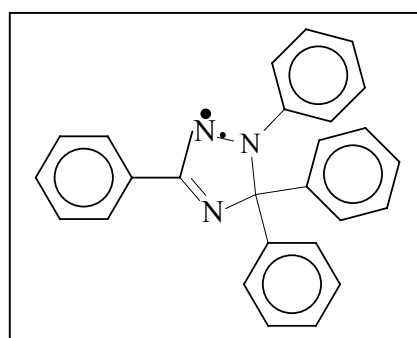
Elementaranalyse:

C ₂₆ H ₂₁ N ₃	C %	H %	N %
Berechnet	83,2	5,6	11,1
Gefunden	83,2	5,8	11,2

IX.4.1.d 1,3,5,5-Tetraphenyl-Δ³-1,2,4-triazolin-2-yl (**I**)

Ansatz:

1 g (2,66 mmol) 1,3,5,5-Tetraphenyl-Δ³-1,2,4-Triazolin (**Ic**)
1,32 g (4 mmol) Kaliumhexacyanoferrat
(III)
0,21 g (2 mmol) Natriumcarbonat
40 mL Dimethylformamid
60 mL Wasser



Durchführung:

In einem 250 mL Becherglas werden 1 g 1,3,5,5-Tetraphenyl-Δ³-1,2,4-Triazolin (**Ic**) in 40 mL Dimethylformamid gelöst und in einem Eisbad abgekühlt. Unter Rühren wird langsam eine Lösung aus 1,32 g Kaliumhexacyanoferrat (III) und 0,21 g Natriumcarbonat in 20 mL Wasser zugegeben. Das Radikal fällt in Form eines schwarzen Feststoffs. Nach Beendigung der Zugabe werden 60 mL Wasser zugegeben, 1 Stunde gerührt, dann das

Produkt abgesaugt. Die gesamte Reaktion wird ein zweites Mal durchgeführt, da ein geringer Anteil des Eduktes nicht oxydiert wird.

Da die Reaktion exothermisch ist, wird manchmal ein Anteil des Radikales zersetzt. In diesem Fall wird das Radikal säulenchromatographisch in Dichlormethan/Petroleumether (7/3) gereinigt.

Ausbeute: 96%

FD-Massenspektrum: $m/z=374,2$

Schmelzpunkt: 140 °C.

Elementaranalyse:

$C_{26}H_{20}N_3$	C %	H %	N %
Berechnet	83,4	5,4	11,2
Gefunden	83,2	5,3	11,2

IX.4.2.3-(4-Biphenyl)-1,5,5-triphenyl- Δ^3 -1,2,4-triazolin-2-yl (2)

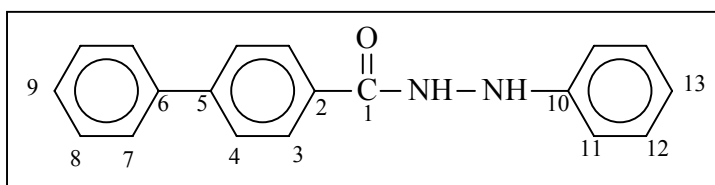
IX.4.2.a β -(4-Phenylbenzoyl)-phenylhydrazin (2a)

Ansatz:

21,65 g (100 mmol) 4-Phenylbenzoylchlorid
32,44 g (300 mmol) Phenylhydrazin
300 mL Diethylether
100 mL Dichlormethan

Durchführung:

Ein mit Rückflusskühler,
Thermometer, Magnetrührer und
Tropftrichter 1000 mL
Dreihalskolben wird von Luft und



Feuchtigkeit befreit. 21,65 g 4-Phenylbenzoylchlorid wird in 100 mL Dichlormethan gelöst, da diese Substanz unlöslich in Diethylether ist. Unter Rühren und Stickstoffatmosphäre wird 32,44 g gelöste in 300 mL Diethylether Phenylhydrazin bei 5 °C zugetropft. Das ausfallende Produkt wird abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und das gewünschte Produkt innerhalb

von 7 Tage extrahiert. Dichlormethan wird abdestilliert und das β -(4-Phenylbenzoyl)-phenylhydrazin aus Ethanol/Methanol (1/1) umkristallisiert.

Ausbeute: 74%

FD-Massenspektrum: $m/z=288,3$

Schmelzpunkt: 200 °C

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6) δ_{H} [ppm]: 10,4 (CON-H); 8,0 (3-H); 7,6-7,3 (4-H, 7-H, 8-H, N-H); 7,2 (9-H, 11-H); 6,7 (12-H, 13-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO- d_6) δ_{C} [ppm]: 167,3; 142,2; 140; 136,6; 132,6; 132,4; 129; 127,8; 127,5.

Elementaranalyse:

$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$	C %	H %	N %
Berechnet	79,14	5,69	9,72
Gefunden	79,14	5,58	9,70

IX.4.2.b 3-(4-Biphenyl)-phenylhydrazid Chlorid (*2b*)

Ansatz:

14,4 g (50 mmol) β -(4-Phenylbenzoyl)-phenylhydrazin (*2a*)
12,48 g (60 mmol) Phosphorpentachlorid
120 mL Diethyl Ether
1,66 g Phenol
20 mL Methanol

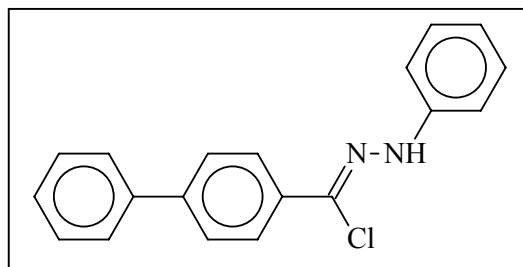
Durchführung:

Gemäß die allgemein Vorschrift der Synthese von β -Benzophenylhydrazid-Chlorid (*1b*).

Das Produkt wird abfiltriert, mit eiskaltem Methanol gewaschen und anschließend aus Aceton

umkristallisiert, wobei sich eine gelbliche kristalline Substanz ergibt. Das Produkt wird über Kieselgel mit Dichlormethan/Ethylacetat (7/3) als Mobile Phase gereinigt.

Ausbeute: 65%



FD-Massenspektrum: m/z=306,7

Schmelzpunkt: 120 °C

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ_H[ppm]: 10,4 (N-H); 7,9 (3-H); 7,6 (4-H), 7,5 (7-H, 8-H); 7,2 (9-H, 11-H); 6,7 (12-H, 13-H).

¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-d₆) δ_C[ppm]: 155; 146,7; 138,9; 136; 130,1; 129,5; 129,3; 129; 127,5; 127,4; 118,5; 115,1.

Elementaranalyse:

C ₁₉ H ₁₅ N ₂ Cl	C %	H %	N %
Berechnet	63,74	5,31	7,20
Gefunden	63,7	5,40	7,12

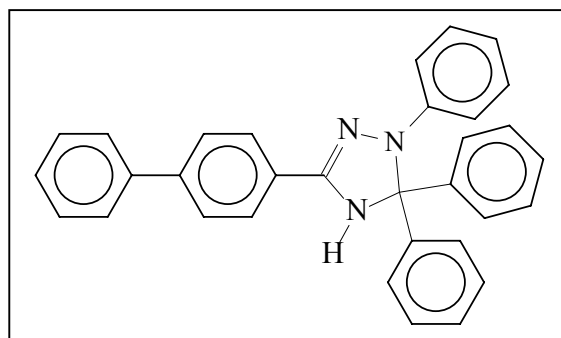
IX.4.2.c 3-(4-Biphenyl)-1,5,5-triphenyl-Δ³-1,2,4-triazolin (2c)

Ansatz:

3,06 g (10 mmol) β-(4-Biphenyl)phenylhydrazid-Chlorid (**2b**)
4,575 g (25 mmol) Aminodiphenylmethan
50 mL Dimethylformamid
250 mL Diethylether
500 mL Wasser

Durchführung:

3,06 g β-(4-Biphenyl)phenylhydrazid-Chlorid (**2b**) und 4,575 g α-Aminodiphenylmethan werden in 50 mL Dimethylformamid vorgelegt. Der Kolbeinhalt wird auf 180 °C innerhalb von 30 Minuten aufgeheizt. Anschließend wird noch 2 bis 3



Stunde auf Raumtemperatur weitergerührt. Die Reaktionsmischung wird in einem Scheidetrichter überführt und mit 200 mL Wasser verdünnt, wobei die Phasen getrennt werden. Die wässrige Phase wird 5 mal mit je 50 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigte organischen Extrakte werden 3 mal mit 100 mL Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet, filtriert und vom Lösungsmittel am Rotationsdampfer befreit. Das Rohprodukt

wird über Kieselgel gesäult (Dichlormethan) und der Kristalline Rückstand aus Cyclohexan umkristallisiert.

Ausbeute: 39%

FD-Massenspektrum: m/z=451,5

Schmelzpunkt: 210 °C

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ_H[ppm]: 8,5 (N-H); 7,9 (3-H); 7,6 (4-H); 7,5 (7-H, 8-H); 7,2 (9-H, 11-H); 7,2- 7,5 (13-H); 7 (2-H); 6,9 (2-H); 6,5 (1-H) 6,7 (12-H, 13-H).

¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-d₆) δ_C[ppm]: 149; 145,6; 143,6; 139; 130; 129,4; 129; 128,4; 127,4; 125,7; 120; 117; 113; 88,2.

Elementaranalyse:

C ₃₂ H ₂₅ N ₃	C %	H %	N %
Berechnet	85,11	5,58	9,31
Gefunden	84,98	5,43	9,59

IX.4.2.d 3-(4-Biphenyl)-1,5,5-triphenyl-Δ³-1,2,4-triazolin-2-yl (2)

Ansatz:

1,2 g (2,66 mmol) 3-(4-Biphenyl)-1,5,5-triphenyl-Δ³-1,2,4-Triazolin (2c)

1,32 g (4 mmol) Kaliumhexacyanoferrat
(III)

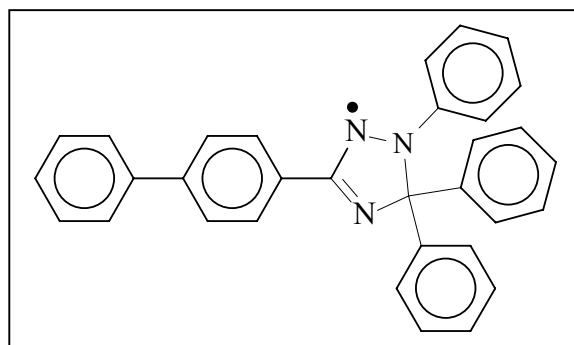
0,21 g (2 mmol) Natriumcarbonat

40 mL Dimethylformamid

60 mL Wasser

Durchführung:

Gemäss die beschriebene Vorschrift für die Synthese von Triazolinyl 1.



Da sich Triazolinyl 2 während der Reaktion sich zersetzt, wird das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie gereinigt. Dabei besteht die Mobile Phase aus Dichlormethan/Petrolether (7/3).

Ausbeute: 81%

FD-Massenspektrum: m/z=450,5

Schmelzpunkt: 140 °C

Elementaranalyse:

C ₃₂ H ₂₄ N ₃	C %	H %	N %
Berechnet	81,79	6,42	8,02
Gefunden	81,64	6,57	8,04

IX.4.3 3-(4-Cyanophenyl)-1,5,5-triphenyl- Δ^3 -1,2,4-triazolin-2-yl (3)

IX.4.3.a β -(4-Cyanobenzoyl)-phenylhydrazin (3a)

Ansatz:

16,55 g (100 mmol) 4-Cyanobenzoylchlorid

32,44 g (300 mmol) Phenylhydrazin

300 mL Diethylether

100 mL Dichlormethan

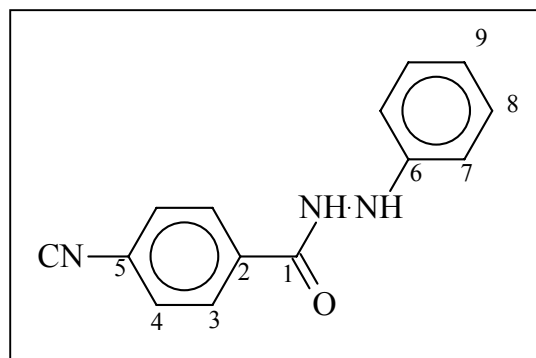
Durchführung:

Analog zu der beschriebenen Synthese von β -Benzoylphenylhydrazin (vgl. IX.4.1.a).

Ausbeute: 89 %

FD-Massenspektrum: m/z=237,2

Schmelzpunkt: 175 °C



¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ_{H} [ppm]: 10,4 (CON-H); 7,9 (3-H); 7,7-7,2 (4-H, 7-H, N-H); 6,7-6,6 (8-H, 9-H).

¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-d₆) δ_{C} [ppm]: 166,3; 149,4; 133; 131,5; 128,6; 128,4; 127,2; 116,5; 118,6; 112,3.

Elementaranalyse:

C ₁₄ H ₁₁ N ₃ O	C %	H %	N %
Berechnet	70,87	4,67	17,71
Gefunden	70,43	4,92	17,57

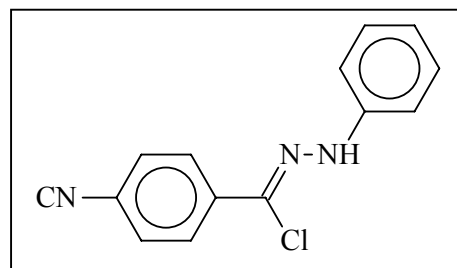
IX.4.3.b β-(4-Cyanobenzo)-phenylhydrazid Chlorid (3b)

Ansatz:

11,85 g (50 mmol) β-(4-Cyanobenzoyl)-phenylhydrazin (3a)
12,48 g (60 mmol) Phosphorpentachlorid
120 mL Diethylether
1,66 g Phenol
20 mL Methanol

Durchführung:

Gemäß die allgemein Vorschrift der Synthese von β-Benzophenylhydrazid-Chlorid (**1b**) (vgl. IX.4.1.b). Das Produkt wird über Kieselgel mit Dichlormethan/Petroleum Ether (1/2) gereinigt und anschließend aus Aceton umkristalisiert.



Ausbeute: 63%

FD-Massenspektrum: m/z=255,7

Schmelzpunkt: 143 °C

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ_H[ppm]: 10,4 (N-H); 7,9 (3-H); 7,7-7,2 (4-H, 7-H); 6,7-6,6 (8-H, 9-H).

¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-d₆) δ_c[ppm]: 166,3; 149,4; 133; 129; 128,4; 127,2; 116,5; 118,6; 112,3.

Elementaranalyse:

C ₁₄ H ₁₀ N ₃ Cl	C %	H %	N %
Berechnet	65,76	3,93	13,86
Gefunden	65,50	4,53	14,37

IX.4.3.c 3-(4-Cyanophenyl)-1,5,5-triphenyl- Δ^3 -1,2,4-triazolin (3c)

Ansatz:

2,55 g (10 mmol) β -(4-Cyanobenzo)-phenylhydrazid-Chlorid (**3b**)
4,575 g (25 mmol) α -Aminodiphenylmethan
50 mL Dimethylformamid
250 mL Diethylether
500 mL Wasser

Durchführung:

Gemäß die Vorschrift für die Synthese von 1,3,5,5-Tetraphenyl- Δ^3 -1,2,4-triazolin (vgl. IX.4.1.c).

Das Rohprodukt wird über Kieselgel gesäult (Dichlormethan/Petrolether 7/3) und der Kristalline Rückstand aus Hexan/Cyclohexan (1/1) umkristallisiert.

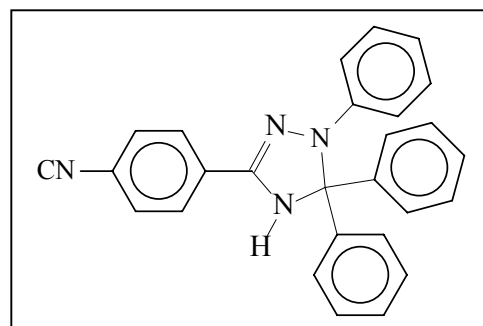
Ausbeute: 34 %

FD-Massenspektrum: m/z=400,4

Schmelzpunkt: 150 °C

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ_H [ppm]: 8,5 (N-H); 7,9 (3-H); 7,- 7,5 (4-H, 13-H); 7 (2-H); 6,9 (2-H); 6,5 (1-H).

¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-d₆) δ_c [ppm]: 149; 145,6; 143,6; 139; 130; 129,4; 128,4; 125,7; 120; 116,5; 117; 113; 88,2.



Elementaranalyse:

C ₂₇ H ₂₀ N ₄	C %	H %	N %
Berechnet	77,3	5,41	10,91
Gefunden	77,18	5,38	10,67

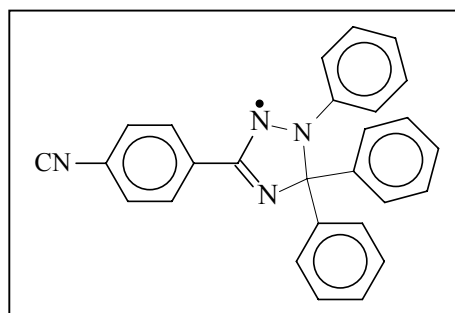
IX.4.3.d 3-(4-Cyanophenyl)-1,5,5-triphenyl- Δ^3 -1,2,4-triazolin-2-yl (3)

Ansatz:

1,06 g (2,66 mmol) 3-(4-Cyanophenyl)-1,5,5-triphenyl- Δ^3 -1,2,4-Triazolin (**3c**)
 1,32 g (4 mmol) Kaliumhexacyanoferrat (III)
 0,21 g (2 mmol) Natriumcarbonat
 40 mL Dimethylformamid
 60 mL Wasser

Durchführung:

Analog zu der Synthese der unsubstituierten Triazolinyll **1** (vgl. IX.4.1.d). Die Reinigung des Radikals erfolgt durch die Kieselgelsäule mit Dichlormethan als Mobile Phase.



Ausbeute: 96%

FD-Massenspektrum: m/z=399,4

Schmelzpunkt: 132° C

Elementaranalyse:

C ₂₇ H ₁₉ N ₄	C %	H %	N %
Berechnet	81,18	4,79	14,03
Gefunden	80,18	4,96	13,44

X *Bibliographie*

- [1] K. Matyjaszewski, *ACS: Washington DC* **2000**.
- [2] E. Rizzardo, J. Chiefari, R. Mayadunne, G. Moad, S. Thang, *Macromolecular Symposia* **2001**, 174, 209.
- [3] J. Chiefari, Y. K. Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T. P. T. Le, R. T. A. Mayadunne, G. F. Meijs, C. L. Moad, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Macromolecules* **1998**, 31, 5559.
- [4] B. Y. K. Chong, T. P. T. Le, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Macromolecules* **1999**, 32, 2071.
- [5] F. Ganachaud, M. J. Monteiro, R. G. Gilbert, M. A. Dourges, S. H. Thang, E. Rizzardo, *Macromolecules* **2000**, 33, 6738.
- [6] A. Goto, K. Sato, T. Fukuda, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **1999**, 218, 485.
- [7] G. Moad, F. Ercole, J. Krstina, C. L. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **1997**, 213, 538.
- [8] C. Barner-Kowollik, J. F. Quinn, T. L. Nguyen, J. P. A. Heuts, T. P. Davis, *Macromolecules* **2001**, 34, 7849.
- [9] S. A. F. Bon, D. R. Morsley, C. Waterson, D. M. Haddleton, *Macromolecules* **2000**, 33, 5819.
- [10] R. T. A. Mayadunne, E. Rizzardo, J. Chiefari, Y. K. Chong, G. Moad, S. H. Thang, *Macromolecules* **1999**, 32, 6977.
- [11] R. T. A. Mayadunne, E. Rizzardo, J. Chiefari, J. Krstina, G. Moad, A. Postma, S. H. Thang, *Macromolecules* **2000**, 33, 243.
- [12] S. W. Prescott, M. J. Ballard, E. Rizzardo, R. G. Gilbert, *Macromolecules* **2002**, 35, 5417.
- [13] J. F. Quinn, E. Rizzardo, T. P. Davis, *Chemical Communications* **2001**, 1044.
- [14] J. Qiu, K. Matyjaszewski, *Acta Polymerica* **1997**, 48, 169.
- [15] Y. Watanabe, T. Ando, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules* **2001**, 34, 4370.
- [16] Y. Kotani, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules* **2000**, 33, 3543.
- [17] H. Takahashi, T. Ando, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules* **1999**, 32, 6461.
- [18] Y. Kotani, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules* **1999**, 32, 2420.

- [19] Y. Kotani, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules* **1999**, *32*, 6877.
- [20] H. Uegaki, Y. Kotani, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules* **1998**, *31*, 6756.
- [21] H. Uegaki, Y. Kotani, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules* **1997**, *30*, 2249.
- [22] B. B. Wayland, G. Poszmik, S. L. Mukerjee, M. J. Fryd, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7943.
- [23] C. Moineau, P. Dubois, R. Jerome, T. Senninger, P. Teyssie, *Macromolecules* **1998**, *31*, 545.
- [24] M. Steenbock, M. Klapper, K. Mullen, *Macromolecular Chemistry and Physics* **1998**, *199*, 763.
- [25] M. Steenbock, *Dissertation* **1998**.
- [26] M. K. Georges, R. A. Kee, R. P. N. Veregin, G. K. Hamer, P. M. Kazmaier, *Journal of Physical Organic Chemistry* **1995**, *8*, 301.
- [27] D. Benoit, V. Chaplinski, R. Breslau, C. J. Hawker, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3904.
- [28] P. Tordo, C. Le Mercier, A. Gaudel, D. Siri, S. Marque, R. Martschke, H. Fischer, *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **1999**, *218*, 44.
- [29] C. Farcet, M. Lansalot, B. Charleux, R. Pirri, J. P. Vairon, *Macromolecules* **2000**, *33*, 8559.
- [30] P. Lacroix-Desmazes, J. F. Lutz, B. Boutevin, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2000**, *201*, 662.
- [31] S. O. Hammouch, J. M. Catala, *Macromolecular Rapid Communications* **1996**, *17*, 683.
- [32] J. M. Catala, F. Bubel, S. O. Hammouch, *Macromolecules* **1995**, *28*, 8441.
- [33] M. K. Georges, G. K. Hamer, A. R. Szkurhan, A. Kazemedah, J. Li, *Polymer Preprints* **2002**, *43*, 78.
- [34] M. K. Gray, S. B. T. Nguyen, H. Y. Zhou, J. M. Torkelson, *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **2002**, *224*, 512.
- [35] W. L. Huang, R. Chiarelli, B. Charleux, A. Rassat, J. P. Vairon, *Macromolecules* **2002**, *35*, 2305.
- [36] W. L. Huang, B. Charleux, R. Chiarelli, L. Marx, A. Rassat, J. P. Vairon, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2002**, *203*, 1715.
- [37] J. F. Lutz, P. Lacroix-Desmazes, B. Boutevin, C. Le Mercier, D. Gigmes, P. Tordo, *Polymer Preprints* **2002**, *43*, 287.
- [38] J. S. Parent, M. E. Scott, M. F. Cunnigham, W. R.A., *Polymer Preprints* **2002**, *43*, 90.

- [39] C. Yoshikawa, A. Goto, T. Fukuda, *Macromolecules* **2002**, *35*, 5801.
- [40] P. Dervan, F. Aldabbagh, P. B. Zetterlund, B. Yamada, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **2003**, *41*, 327.
- [41] B. Yamada, Y. Nobukane, Y. Miura, *Polymer Bulletin* **1998**, *41*, 539.
- [42] E. Caputo, *Dissertation* **2002**.
- [43] D. H. Solomon, E. Rizzardo, P. Cacioli, *U.S. Pat.* **1986**, *4*, 581.
- [44] M. K. Georges, R. P. N. Veregin, P. M. Kazmaier, G. K. Hamer, *Macromolecules* **1993**, *26*, 2987.
- [45] M. K. Georges, R. P. N. Veregin, P. M. Kazmaier, G. K. Hamer, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1993**, *68*, 6.
- [46] D. Greszta, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1996**, *29*, 7661.
- [47] K. Matyjaszewski, S. Gaynor, D. Greszta, D. Mardare, T. Shigemoto, *Macromolecular Symposia* **1995**, *98*, 73.
- [48] R. P. N. Veregin, M. K. Georges, P. M. Kazmaier, G. K. Hamer, *Macromolecules* **1993**, *26*, 5316.
- [49] R. P. N. Veregin, M. K. Georges, G. K. Hamer, P. M. Kazmaier, *Macromolecules* **1995**, *28*, 4391.
- [50] I. Li, B. A. Howell, K. Matyjaszewski, T. Shigemoto, P. B. Smith, D. B. Priddy, *Macromolecules* **1995**, *28*, 6692.
- [51] K. Ohno, Y. Tsujii, T. Fukuda, *Macromolecules* **1997**, *30*, 2503.
- [52] C. J. Hawker, *Journal of the American Chemical Society* **1994**, *116*, 11185.
- [53] C. J. Hawker, J. L. Hedrick, *Macromolecules* **1995**, *28*, 2993.
- [54] C. J. Hawker, G. G. Barclay, A. Orellana, J. Dao, W. Devonport, *Macromolecules* **1996**, *29*, 5245.
- [55] A. Goto, T. Terauchi, T. Fukuda, T. Miyamoto, *Macromolecular Rapid Communications* **1997**, *18*, 673.
- [56] S. Butz, H. Baethge, G. Schmidt-Naake, *Macromolecular Rapid Communications* **1997**, *18*, 1049.
- [57] A. Goto, T. Fukuda, *Macromolecules* **1997**, *30*, 4272.
- [58] N. A. Listigovers, M. K. Georges, P. G. Odell, B. Keoshkerian, *Macromolecules* **1996**, *29*, 8992.
- [59] R. D. Puts, D. H. Sogah, *Macromolecules* **1996**, *29*, 3323.
- [60] M. Bouix, J. Gouzi, B. Charleux, J. P. Vairon, P. Guinot, *Macromolecular Rapid Communications* **1998**, *19*, 209.

- [61] C. Burguiere, S. Pascual, B. Coutin, A. Polton, M. Tardi, B. Charleux, K. Matyjaszewski, J. P. Vairon, *Macromolecular Symposia* **2000**, *150*, 39.
- [62] C. Burguiere, S. Pascual, C. Bui, J. P. Vairon, B. Charleux, K. A. Davis, K. Matyjaszewski, I. Betremieux, *Macromolecules* **2001**, *34*, 4439.
- [63] E. Yoshida, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1996**, *34*, 2937.
- [64] E. Yoshida, T. Fujii, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1997**, *35*, 2371.
- [65] C. J. Hawker, G. G. Barclay, J. L. Dao, *Journal of the American Chemical Society* **1996**, *118*, 11467.
- [66] K. Ohno, M. Ejaz, T. Fukuda, T. Miyamoto, Y. Shimizu, *Macromolecular Chemistry and Physics* **1998**, *199*, 291.
- [67] T. Fukuda, T. Terauchi, A. Goto, K. Ohno, Y. Tsujii, T. Miyamoto, S. Kobatake, B. Yamada, *Macromolecules* **1996**, *29*, 6393.
- [68] D. Greszta, K. Matyjaszewski, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **1997**, *35*, 1857.
- [69] A. Goto, T. Fukuda, *Macromolecules* **1997**, *30*, 5183.
- [70] T. Fukuda, T. Terauchi, A. Goto, Y. Tsujii, T. Miyamoto, *Macromolecules* **1996**, *29*, 3050.
- [71] M. K. Georges, R. P. N. Veregin, P. M. Kazmaier, G. K. Hamer, M. Saban, *Macromolecules* **1994**, *27*, 7228.
- [72] M. K. Georges, M. Quinlan, B. Keoshkerian, P. G. Odell, *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **1996**, *212*, 161.
- [73] M. K. Georges, N. A. Listigovers, P. G. Odell, G. K. Hamer, M. Quinlan, R. P. N. Veregin, *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **1997**, *213*, 50.
- [74] T. Fukuda, A. Goto, K. Ohno, *Macromolecular Rapid Communications* **2000**, *21*, 151.
- [75] A. Goto, K. Ohno, T. Fukuda, *Macromolecules* **1998**, *31*, 2809.
- [76] R. P. N. Veregin, P. Odell, L. M. Michalak, M. K. Georges, *Macromolecules* **1996**, *29*, 4161.
- [77] M. V. Baldovi, N. Mohtat, J. C. Scaiano, *Macromolecules* **1996**, *29*, 5497.
- [78] R. P. N. Veregin, P. G. Odell, L. M. Michalak, M. K. Georges, *Macromolecules* **1996**, *29*, 2746.
- [79] P. G. Odell, R. P. N. Veregin, L. M. Michalak, M. K. Georges, *Macromolecules* **1997**, *30*, 2232.
- [80] D. Colombani, M. Steenbock, M. Klapper, K. Mullen, *Macromolecular Rapid Communications* **1997**, *18*, 243.

- [81] M. Steenbock, M. Klapper, K. Mullen, C. Bauer, M. Hubrich, *Macromolecules* **1998**, *31*, 5223.
- [82] M. Steenbock, M. Klapper, K. Mullen, *Acta Polymerica* **1998**, *49*, 376.
- [83] T. Fukuda, A. Goto, *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **1999**, *218*, 43.
- [84] B. Charleux, *Macromolecules* **2000**, *33*, 5358.
- [85] R. P. N. Veregin, P. M. Kazmaier, P. G. Odell, M. K. Georges, *Chemistry Letters* **1997**, 467.
- [86] A. C. Shi, M. K. Georges, H. K. Mahabadi, *Polymer Reaction Engineering* **1999**, *7*, 283.
- [87] W. G. Skene, J. C. Scaiano, N. A. Listigovers, P. M. Kazmaier, M. K. Georges, *Macromolecules* **2000**, *33*, 5065.
- [88] A. Goto, T. Fukuda, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2000**, *201*, 2138.
- [89] A. Goto, Y. Tsujii, T. Fukuda, *Chemistry Letters* **2000**, 788.
- [90] A. Goto, Y. Kwak, C. Yoshikawa, Y. Tsujii, Y. Sugiura, T. Fukuda, *Macromolecules* **2002**, *35*, 3520.
- [91] K. Matyjaszewski, A. Kajiwarra, *Macromolecules* **1998**, *31*, 548.
- [92] H. Fischer, *Macromolecules* **1997**, *30*, 5666.
- [93] H. Fischer, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **1999**, *37*, 1885.
- [94] H. Fischer, *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **1999**, *217*, 153.
- [95] M. Souaille, H. Fischer, *Macromolecules* **2000**, *33*, 7378.
- [96] H. Fischer, M. Souaille, *Chimia* **2001**, *55*, 109.
- [97] M. Souaille, H. Fischer, *Macromolecules* **2001**, *34*, 2830.
- [98] K. Ohno, Y. Izu, S. Yamamoto, T. Miyamoto, T. Fukuda, *Macromolecular Chemistry and Physics* **1999**, *200*, 1619.
- [99] Y. Kwak, A. Goto, Y. Tsujii, Y. Murata, K. Komatsu, T. Fukuda, *Macromolecules* **2002**, *35*, 3026.
- [100] T. Migita, K. Takayama, Y. Abe, M. Kosugi, *J. Chem. Soc., Perkin trans.* **1979**, *2*, 1137.
- [101] F. A. Neugebauer, H. Fischer, C. Krieger, *Angewandte Chemie* **1989**, *101*, 486.
- [102] F. A. Neugebauer, H. Fischer, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 12883.
- [103] R. M. Silverstein, G. C. Bassler, T. C. Morill, *John Wiley and sons* **1981**, 323.
- [104] M. Kamachi, A. Kajiwarra, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2000**, *201*, 2160.

- [105] D. Colombani, M. Steenbock, M. Klapper, K. Mullen, *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **1997**, 213, 306.
- [106] G. Moad, D. H. Solomon, *Pergamon, Oxford* **1995**.
- [107] A. A. Gridnev, *Macromolecules* **1997**, 30, 7651.
- [108] D. Benoit, S. Grimaldi, J.-P. Finet, P. Tordo, Y. Gnanou, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 5929.
- [109] C. Le Mercier, C. Bernard-Henriet, V. De Sainte Claire, F. Le Moigne, P. Tordo, *Polym. Prepr.* **1999**, 40, 403.
- [110] S. Grimaldi, F. Lemoigne, J.-P. Finet, P. Tordo, P. Nicol, M. Plechot, *Patent* **1996**, WO96/24620.
- [111] J. F. Lutz, P. Lacroix-Desmazes, B. Boutevin, *Macromolecular Rapid Communications* **2001**, 22, 189.
- [112] E. Drockenmuller, J. M. Catala, *Macromolecules* **2002**, 35, 2461.
- [113] E. Drockenmuller, J. M. Catala, *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **2002**, 224, 515.
- [114] M. Buback, R. G. Gilbert, R. A. Hutchinson, B. Klumperman, F.-D. Kuchta, B. G. Manders, K. F. O'Driscoll, G. T. Russell, J. Schweer, *Macromolecular Chemistry and Physics* **1995**, 196, 3267.
- [115] M. Wulkow, *IMPACT Comput. Sci. Eng.* **1991**, 3, 93.
- [116] M. Wulkow, *Macromol. Theory Sim.* **1996**, 5, 393.
- [117] S. Beuermann, M. Buback, *Progress in Polymer Science* **2002**, 27, 191.
- [118] S. Beuermann, M. Buback, T. P. Davis, R. G. Gilbert, R. A. Hutchinson, O. F. Olaj, J. Schweer, A. M. van Herk, *Macromolecular Chemistry and Physics* **1997**, 198.
- [119] O. F. Olaj, I. Schnöll-Bitai, *European Polymer Journal* **1989**, 25, 635.
- [120] D. A. Shipp, D. H. Solomon, T. A. Smith, G. Moad, *Macromolecules* **2003**, 36, 2032.
- [121] A. M. Belu, J. M. Desimone, R. W. Linton, G. W. Lange, R. M. Friedman, *J. Am. Chem. Soc. Mass. Spectrom.* **1996**, 7, 11.
- [122] M. A. Dourges, B. Charleux, J. P. Vairon, J. C. Blais, G. Bolbach, J. C. Tabet, *Macromolecules* **1999**, 32, 2495.
- [123] W. Wunderlich, *Dissertation* **1998**.
- [124] H. Y. Zhao, E. P. Douglas, B. S. Harrison, K. S. Schanze, *Langmuir* **2001**, 17, 8428.
- [125] j. H. Youk, M. K. Park, J. Locklin, R. Advincula, J. Yang, J. Mays, *Langmuir* **2002**, 18, 2455.

- [126] P. Eibeck, J. P. Spatz, S. Mossmer, M. Möller, T. Herzog, P. Ziemann, *Nanostructured Materials* **1999**, *12*, 383.
- [127] J. Bohrisch, U. Wendler, W. Jaeger, *Macromolecular Rapid Communications* **1997**, *18*, 975.
- [128] J. H. Xia, X. Zhang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1999**, *32*, 3531.
- [129] J. Lokaj, P. Holler, *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *80*, 2024.
- [130] Immergut, *V*, 78.
- [131] S. Trimpin, *Dissertation* **2002**.
- [132] J. S. Wang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1995**, *28*, 7572.
- [133] F. Simal, S. Delfosse, A. Demonceau, A. F. Noels, K. Denk, F. I. Kohl, T. Weskamp, W. A. Herrmann, *Chemistry-a European Journal* **2002**, *8*, 3047.
- [134] C. Granel, P. Dubois, R. Jerome, P. Teyssie, *Macromolecules* **1996**, *29*, 8576.
- [135] G. Moineau, C. Granel, P. Dubois, R. Jerome, P. Teyssie, *Macromolecules* **1998**, *31*, 542.
- [136] G. Moineau, M. Minet, P. Dubois, P. Teyssie, T. Senninger, R. Jerome, *Macromolecules* **1999**, *32*, 27.
- [137] X. P. Chen, K. Y. Qiu, *Macromolecules* **1999**, *32*, 8711.
- [138] G. L. Cheng, C. P. Hu, S. K. Ying, *Polymer* **1999**, *40*, 2167.
- [139] G. L. Cheng, C. P. Hu, S. K. Ying, *Chemical Research in Chinese Universities* **1999**, *15*, 358.
- [140] G. L. Cheng, C. P. Hu, S. K. Ying, *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical* **1999**, *144*, 357.
- [141] M. Mariani, M. Lelli, K. Sparnacci, M. Laus, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **1999**, *37*, 1237.
- [142] D. M. Haddleton, A. M. Heming, A. P. Jarvis, A. Marsh, S. Perrier, S. A. F. Bon, S. G. Jackson, R. Edmonds, E. Kelly, D. Kuluj, C. Watson, *Macromolecular Symposia* **2000**, *157*, 201.
- [143] D. M. Haddleton, M. C. Crossman, B. H. Dana, A. M. Heming, D. Kuluj, A. J. Shooter, *Macromolecules* **1999**, *32*, 21110.
- [144] D. M. Haddleton, D. J. Duncalf, A. J. Clark, M. C. Crossman, D. Kuluj, *New Journal of chemistry* **1998**, *22*, 315.
- [145] D. M. Haddleton, D. J. Duncalf, D. Kuluj, S. G. Jackson, S. A. F. Bon, A. J. Clark, A. J. Shooter, *European Journal of Inorganic Chemistry* **1998**, *11*, 1799.
- [146] T. E. Patten, K. Matyjaszewski, *Advanced Materials* **1998**, *10*, 901.

- [147] Shinoda H., K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2001**, *34*, 6243.
- [148] C. H. Bamford, Eastmond, Whittle, *Polymer* **1971**, *10*, 771.
- [149] G. Montodo, M. S. Montodo, C. Puglisi, F. Semperti, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1995**, *9*, 453.
- [150] L. Preszybila, *Dissertation* **2001**.
- [151] M. Peretolchin, *Dissertation* **2003**.
- [152] T. Ouhadi, R. Fayt, R. Jerome, P. Teyssie, *Polym. Commun.* **1986**, *27*, 212.
- [153] T. Ouhadi, R. Fayt, R. Jerome, P. Teyssie, *J. Appl. Polym. Sci.* **1986**, *32*, 5647.
- [154] H. R. Brown, *Macromolecules* **1989**, *22*, 2859.
- [155] M. A. Moller, M. Augenstein, E. Durmont, H. Pennewiss, *New Polym. Mater.* **1991**, *2*, 315.
- [156] F. L. Baines, S. P. Armes, N. C. Billingham, *Macromolecules* **1996**, *29*, 3416.
- [157] X. Zhang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1999**, *32*, 1763.
- [158] X. Huang, Z. Lu, J. Huang, *Polymer* **1998**, *39*, 1369.
- [159] S. Antoun, J. S. Wang, R. Jerome, P. Teyssie, *Polymer* **1996**, *37*, 5755.
- [160] P. Guegan, J. J. Cernohous, A. K. Khandpur, T. R. Hoye, C. W. Macosko, *Macromolecules* **1996**, *29*, 4605.
- [161] M. Baumann, A. I. Roland, G. Schmidt-Naake, H. Fischer, *Macromolecular Materials and Engineering* **2000**, *280*, 1.
- [162] E. Kroeze, B. de Boer, G. tenBrinke, G. Hadziioannou, *Macromolecules* **1996**, *29*, 8599.
- [163] N. V. Tsarevsky, T. Sarbu, B. Gobelt, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2002**, *35*, 6142.
- [164] C. Tang, T. Kowalewski, K. Matyjaszewski, *macromolecules* **2003**, *36*, 1465.
- [165] F. S. Bates, G. H. Frederickson, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1990**, *41*, 525.
- [166] T. E. Long, A. R. D., J. E. McGrath, *ACS Symp. Ser.* **1988**, *364*, 258.
- [167] R. Yin, T. E. Hogen-Esch, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1994**, *32*, 363.
- [168] N. P. Briggs, P. M. Budd, C. Price, *European Polymer Journal* **1992**, *28*, 739.
- [169] P. van de Wetering, J. Y. Cherng, H. Talsma, D. J. A. Crommelin, W. E. Hennink, *Journal of Controlled Release* **1998**, *53*, 145.
- [170] P. van de Wetering, N. M. E. Schuurmans-Nieuwenbroek, W. E. Hennink, G. Storm, *Journal of Gene Medicine* **1999**, *1*, 156.
- [171] P. van de Wetering, N. J. Zuidam, M. J. van Steenberg, O. van der Houwen, W. J. M. Underberg, W. E. Hennink, *Macromolecules* **1998**, *31*, 8063.

- [172] W. N. E. van Dijk-Wolthuis, P. van de Wetering, W. L. J. Hinrichs, L. J. F. Hofmeyer, R. M. J. Liskamp, D. J. A. Crommelin, W. E. Hennink, *Bioconjugate Chemistry* **1999**, *10*, 687.
- [173] P. vandeWetering, J. Y. Cherng, H. Talsma, W. E. Hennink, *Journal of Controlled Release* **1997**, *49*, 59.
- [174] X. Zhang, J. Xia, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1998**, *31*, 5167.
- [175] F. L. Baines, S. P. Armes, N. C. Billingham, Z. Tuzar, *Macromolecules* **1996**, *29*, 8151.
- [176] S. Creutz, P. Teyssie, R. Jerome, *Macromolecules* **1997**, *30*, 6.
- [177] J. Lokaj, P. Vlcek, J. Kritz, *Macromolecules* **1997**, *30*, 7644.
- [178] D. Mardare, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1994**, *27*, 645.
- [179] J. Xia, H.-J. Paik, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1999**, *32*, 8310.
- [180] O. Nuyken, G. Latterman, *Handbook of Polymer Synthesis*, Kricheldorf H.R. Ed. *Marcel Dekker* **1992**, *1*, 223.
- [181] H. Ono, K. Hisatani, K. Kamide, *Polymer Journal* **1993**, *25*, 245.
- [182] K. Matyjaszewski, S. M. Jo, H.-J. Paik, S. Gaynor, *Macromolecules* **1997**, *30*, 6398.
- [183] K. Matyjaszewski, S. M. Jo, H.-J. Paik, D. A. Shipp, *Macromolecules* **1999**, *32*, 6431.
- [184] B. Barboiu, V. Percec, *Macromolecules* **2001**, *34*, 8626.
- [185] T. Brand, *Dissertation* **2000**, 130.
- [186] K. Linnemayr, P. Vana, G. Allmaier, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1998**, *12*, 1344.
- [187] V. F. Kurenkov, V. A. Myagchenkov, *Polymeric Materials Encyclopedia* **1996**.
- [188] F. Jonas, W. Kraft, B. Muys, *Synth. Met.* **1991**, *41*, 831.
- [189] F. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, J. R. Reynolds, *Advanced Materials* **2001**, *12*, 481.
- [190] B. Keoshkerian, M. K. Georges, D. Boils-Boissier, *Macromolecules* **1995**, *28*, 6381.
- [191] Y. Mitsukami, M. S. Donovan, A. B. Lowe, C. L. McCormick, *Macromolecules* **2001**, *34*, 2248.