

# **Sternpolymere mittels RAFT- Polymerisation**

Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultäten  
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von  
**Daniel Boschmann**  
aus  
Bad Pyrmont

Göttingen 2008

D7

Referent: PD Dr. P. Vana

Korreferent: Prof. Dr. B. Abel

Tag der mündlichen Prüfung: 28.04.2008





Meiner Familie



<b>1</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG</b>	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>EINLEITUNG</b>	<b>7</b>
<b>3</b>	<b>THEORETISCHE GRUNDLAGEN</b>	<b>9</b>
<b>3.1</b>	<b>Einleitung</b> .....	<b>9</b>
<b>3.2</b>	<b>Anionische Polymerisation</b> .....	<b>9</b>
<b>3.3</b>	<b>Radikalische Polymerisation</b> .....	<b>13</b>
3.3.1	Freie radikalische Polymerisation	13
3.3.2	Auf dem <i>Persistent Radical</i> Effekt beruhende lebende radikalische Polymerisationen	16
3.3.2.1	<i>Nitroxide Mediated Polymerization</i> (NMP)	16
3.3.2.2	<i>Atom Transfer Radical Polymerization</i> (ATRP)	18
3.3.3	<i>Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer</i> (RAFT)	20
3.3.3.1	RAFT-Sternpolymere	25
<b>3.4</b>	<b>Molekulargewichtsverteilungen</b> .....	<b>29</b>
<b>3.5</b>	<b>Besonderheiten bei der Analyse von Sternpolymeren</b> .....	<b>31</b>
<b>3.6</b>	<b>Motivation dieser Arbeit</b> .....	<b>33</b>
<b>4</b>	<b>SYNTHESEN</b>	<b>35</b>
<b>4.1</b>	<b>Einleitung</b> .....	<b>35</b>
<b>4.2</b>	<b>Trithiocarbonate mit Benzyl-Abgangsgruppen</b> .....	<b>37</b>
<b>4.3</b>	<b>Trithiocarbonate mit 1-Phenylethyl-Abgangsgruppen</b> .....	<b>44</b>
<b>4.4</b>	<b>Trithiocarbonate mit 2-Methylpropionat-Abgangsgruppe</b> .....	<b>50</b>
<b>4.5</b>	<b>Funktionalisierte Trithiocarbonate</b> .....	<b>55</b>
<b>4.6</b>	<b>Xanthate</b> .....	<b>56</b>
<b>5</b>	<b>STYROL POLYMERISATIONEN</b>	<b>61</b>
<b>5.1</b>	<b>Einführung</b> .....	<b>61</b>
5.1.1	Optimierung der Reaktionsbedingungen	61
5.1.2	Polymerisationen mit einem oktafunktionellem RAFT-Agens (7)	67
5.1.3	Hochdruckexperimente	68
<b>5.2</b>	<b>Betrachtungen bezüglich des RAFT Vergleichgewichts</b> .....	<b>72</b>
5.2.1	Einleitung	72
5.2.2	Monte-Carlo Simulationen	73
5.2.3	NMR-Experimente	84

<b>5.3</b>	<b>Analyse der Sternpolymere .....</b>	<b>88</b>
<b>6</b>	<b>ACRYLAT POLYMERISATIONEN</b>	<b>99</b>
<b>6.1</b>	<b>Einführung.....</b>	<b>99</b>
<b>6.2</b>	<b>Polymerisationen.....</b>	<b>99</b>
6.2.1	Polymerisationen von Methylacrylat	99
6.2.2	Polymerisationen von Butylacrylat	104
6.2.3	Polymerisationen von Dodecylacrylat	109
6.2.4	Zuordnung des beobachteten Nebenprodukts	111
6.2.5	Mechanismus der Bildung von Polyacrylat-Doppelsternen	119
6.2.6	Bestimmung des Geschwindigkeitskoeffizienten für den intermolekularen Transfer zu Polymer	121
<b>6.3</b>	<b>Analyse der Sternpolymere .....</b>	<b>131</b>
<b>7</b>	<b>VINYLACETAT POLYMERISATIONEN</b>	<b>137</b>
<b>7.1</b>	<b>Einführung.....</b>	<b>137</b>
<b>7.2</b>	<b>Optimierung der Polymerisationsbedingungen .....</b>	<b>137</b>
7.2.1	Ausgangssituation zu Beginn dieser Arbeit	137
7.2.2	Druckvariation	141
7.2.3	Einfluss des RAFT-Agens und der Polymerisationstemperatur	144
<b>7.3</b>	<b>Vinylacetat-Sternpolymerisationen.....</b>	<b>147</b>
<b>7.4</b>	<b>Analyse der Sternpoylmere .....</b>	<b>157</b>
<b>8</b>	<b>AUSBLICK</b>	<b>165</b>
<b>9</b>	<b>ANHANG</b>	<b>167</b>
<b>9.1</b>	<b>Chemikalien.....</b>	<b>167</b>
9.1.1	Monomere und Initiatoren	167
9.1.2	Chemikalien	167
<b>9.2</b>	<b>Polymerisationen.....</b>	<b>167</b>
9.2.1	Allgemeine Vorgehensweise bei Polymerisationen	167
9.2.2	Polymerisationen bei Atmosphärendruck	168
9.2.3	Hochdruckpolymerisationen	168
9.2.4	Umsatzbestimmungen	168
9.2.4.1	Gravimetrie	168
9.2.4.2	Gelpermeationschromatographie (GPC)	169
9.2.4.3	Fourier-Transformierte-Nahinfrarotspektroskopie (FT-NIR)	169
<b>9.3</b>	<b>Charakterisierung und Analytik .....</b>	<b>169</b>
9.3.1	GPC-Analyse	169
9.3.2	Armabspaltung	170
9.3.3	NMR-Spektroskopie	170

---

9.3.4	Massenspektrometrie	170
9.3.5	Elementaranalyse	171
<b>9.4</b>	<b>Verwendete Computerprogramme .....</b>	<b>171</b>
<b>9.5</b>	<b>Verwendete Abkürzungen .....</b>	<b>172</b>
<b>10</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS</b>	<b>175</b>



## 1 Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Synthese von Sternpolymeren mit definierter Armzahl, enger Molekulargewichtsverteilung und hohem Polymerisationsgrad aus kontrollierter radikalischer Polymerisation von verschiedenen Monomeren. Dazu wurden 2, 3, 4, 6 und 8-armige *reversible addition fragmentation chain transfer* (RAFT)-Agenzien hergestellt, bei denen der Kern die stabilisierende Gruppe und die Arme die Abgangsgruppen bilden (Z-Gruppenansatz). Es wurden Polystyrol-, Polymethylacrylat-, Polybutylacrylat-, Polydodecylacrylat- und Polyvinylacetat-Sternpolymere hergestellt und untersucht.

Anhand von Styrol-Polymerisationen wurden Untersuchungen zum RAFT-Vergleichgewicht bei Sternpolymerisationen mittels NMR-Messungen, Monte-Carlo Simulationen und der Abhängigkeit der scheinbaren Armzahl von dem Monomerumsatz durchgeführt. Dabei wurde gezeigt, dass das RAFT-Vergleichgewicht in Abhängigkeit der gewählten Abgangsgruppe unterschiedlich schnell durchlaufen wird, wodurch die Topologie des gebildeten Sternpolymers entscheidend beeinflusst wird. Einschränkungen der Sternpolymersynthese bei Styrol durch die hohe Terminierungsgeschwindigkeit wurden durch hohen Druck vermindert.

Es ist bekannt, dass sich Acrylsäureester durch eine hohe Reaktivität bezüglich intra- und intermolekularen Transfer-zu-Polymer ausweisen. Während der Polymerisationen der oben genannten Acrylate kam es zu Stern-Stern-Kopplungsreaktionen, welche selektiv durch den intermolekularen Anteil dieses Transferschrittes verursacht werden. Durch Analyse der Molekulargewichtsverteilungen in Kombination mit Simulationsrechnungen konnten die entsprechenden Geschwindigkeitskoeffizienten für Butylacrylat und Dodecylacrylat erstmals direkt bestimmt werden.

Bei RAFT-Sternpolymerisationen von Vinylacetat wurde, wie bei den Acrylat-Polymerisationen, die Bildung von gekoppelten Sternen beobachtet. Transferreaktionen zum Polymer und Monomer stellen bei Vinylacetat-Polymerisationen den limitierenden Faktor bezüglich der maximalen kontrolliert produzierbaren Molmasse dar.

Es wurde eine Methode zur Abschätzung absoluter Zahlenmittel der Molekulargewichtsverteilungen der Sternpolymere entwickelt, die auf der Kombination von linearen und sternförmigen RAFT-Agenzien beruht und für die eine herkömmliche Eichung der GPC-Anlage mittels linearer Polymerstandards ausreichend ist.



## 2 Einleitung

Während synthetische Polymere in ihrer Geburtsstunde nur Ersatzprodukte für Naturprodukte, vor allem Kautschuk, waren, sind die modernen polymeren Hochleistungswerkstoffe universell einsetzbar. Klassische Werkstoffe, wie Glas und Stahl, werden aufgrund ihres hohen Eigengewichts und z.T. mangelnden Stabilität zunehmend durch synthetische Polymere ersetzt. Der heutige hohe Lebensstandard wäre ohne die Polymerchemie nicht zu halten. Immer neue polymere Werkstoffe werden ausgehend von gewünschten Produkteigenschaften maßgeschneidert dargestellt. Die praktisch grenzenlosen Anwendungsbereiche der Polymere reichen von Verpackungsmaterial über Hochleistungsklebstoffe bis hin zu Additiven, die von dem Endverbraucher in der Regel nicht wahrgenommen werden. Durch den rasanten technischen Fortschritt unsrer Zeit ist eine stetig wachsende Nachfrage an Spezialpolymeren, die als Additive für Motoröle oder als Membrane, z.B. für Brennstoffzellen, einsetzbar sind, zu verzeichnen. Abgesehen von den verwendeten Monomeren, der Molmasse und der Polydispersität ist gerade bei Spezialpolymeren die Mikrostruktur der Polymerketten von entscheidender Bedeutung. Eine Änderung der Mikrostruktur wirkt sich signifikant auf die Viskosität und Löslichkeit von Polymeren aus. Bei Sternpolymeren wird im Vergleich zu linearen Polymeren eine niedrige Viskosität und eine gute Löslichkeit beobachtet, weshalb sich als Sternpolymere für den Einsatz als Additive eignen. Die Sterntopologie bewirkt, dass Sternpolymere in ihren Bewegungsmöglichkeiten mittels Reptation gegenüber linearen Molekülen stark eingeschränkt sind<sup>[1-3]</sup>. Unter Reptation versteht man den Mechanismus der Polymerdiffusion mittels „reptilienartigen Durchschlängeln“. Zudem weisen Sternpolymere in Kernnähe eine deutlich höhere Segmentdichte auf, als es bei linearen Polymerknäueln der Fall ist. Zusätzlich zeigen manche Sternpolymere eine Selbstorganisation und sind somit für die Produktion von Membranen einsetzbar. Membrane sind vital für den technischen Fortschritt, was nicht nur in Bezug auf die Brennstoffzellen-Technik gilt<sup>[11]</sup>.

Bereits 1948 stellten Schaeffgen und Flory Sternpolymeren mittels anionischer Polymerisation dar und untersuchten diese in Hinblick auf ihre physikalischen Eigenschaften<sup>[4]</sup>. Um Sternpolymere mit einheitlicher Armzahl und engverteilten Kettenlängen der Arme darzustellen, ist der Einsatz von kontrollierter, d.h. lebender Polymerisation erforderlich. Die anionische Polymerisation ist jedoch nur auf wenige der industriell genutzten Monomere anwendbar. Erst seit der Entwicklung der lebenden radikalischen Polymerisationen ist die Synthese von wohldefinierten Sternpolymeren aus einer Vielzahl der großtechnisch

eingesetzten Monomere prinzipiell möglich. 1993 gelang es Rizzardo et al.<sup>[5]</sup> und nahezu zeitgleich Georges et al.<sup>[6,7]</sup> erstmals mittels stabiler Nitroxide radikalische Polymerisationen zu kontrollieren. Im Jahre 1995 folgte die Entwicklung der radikalischen Atom-Transfer-Polymerisation (ATRP) durch Sawamoto<sup>[8]</sup> und Matyjaszewski<sup>[9]</sup>. Rizzardo et al. entwickelten 1999 die RAFT-Polymerisation als jüngsten Vertreter der lebenden radikalischen Polymerisationen<sup>[10]</sup>. Neben der anionischen Polymerisation eignen sich vor allem ATRP und RAFT-Polymerisation zur Darstellung von Sternpolymeren<sup>[11]</sup>.

Die derzeit kommerziell erhältlichen wohldefinierten Sternpolymere werden mittels anionischer Polymerisation dargestellt. Die BASF vermarktet eine Reihe von Polystyrol-Polybutadien 4-Arm Sternblockcopolymeren unter dem Handelsnamen Styrolux<sup>®</sup>, welches als modifiziertes Thermoplast mit niedrigem Polybutadienanteil eingesetzt wird, und Styroflex<sup>®</sup>, welches sehr flexibles, transparentes Verpackungsmaterial darstellt und einen hohen Polybutadienanteil enthält. Vergleichbare Polystyrol-Polyisopren Sternblockcopolymeren werden unter dem Handelsnamen Solprene<sup>®</sup> von Philips vertrieben<sup>[17]</sup>. Bereits das breite Anwendungsspektrum der technisch produzierten Sternpolymere zeigt, von welchem Interesse diese Materialien sind. Durch die Möglichkeit Sternpolymere mittels lebender radikalischer Polymerisation aus vielen bisher nicht für die Sternpolymersynthese verwendbaren Monomeren darzustellen, werden die Anwendungsmöglichkeiten von Sternpolymeren drastisch erhöht.

Bei RAFT-Polymerisationen müssen für unterschiedliche Substanzklassen der Monomere unterschiedliche RAFT-Reagenzien verwendet werden<sup>[11,12]</sup>. Eine Reihe von unterschiedlichen RAFT-Sternpolymeren sind bereits bekannt, aber das Polymerisationsverhalten bei der Sternsynthese wird dabei nur oberflächlich beschrieben<sup>[11]</sup>.

Ziel der vorgelegten Arbeit ist die möglichst einfache Synthese von Sternpolymeren mittels RAFT-Polymerisation. Dabei gilt es Syntheserouten zu entwerfen, die eine Bildung von Nebenprodukten vermeiden, um Sternpolymere in hoher Reinheit mit definierter Armzahl und engen Molmassenverteilungen darzustellen. Des Weiteren soll das Polymerisationsverhalten unter Verwendung von multifunktionellen RAFT-Agenzien im Detail physikalisch-chemisch untersucht werden. Dazu sollen detaillierte mechanistische Studien durchgeführt werden, um die Grenzen der RAFT-Sternpolymersynthese zu erforschen.

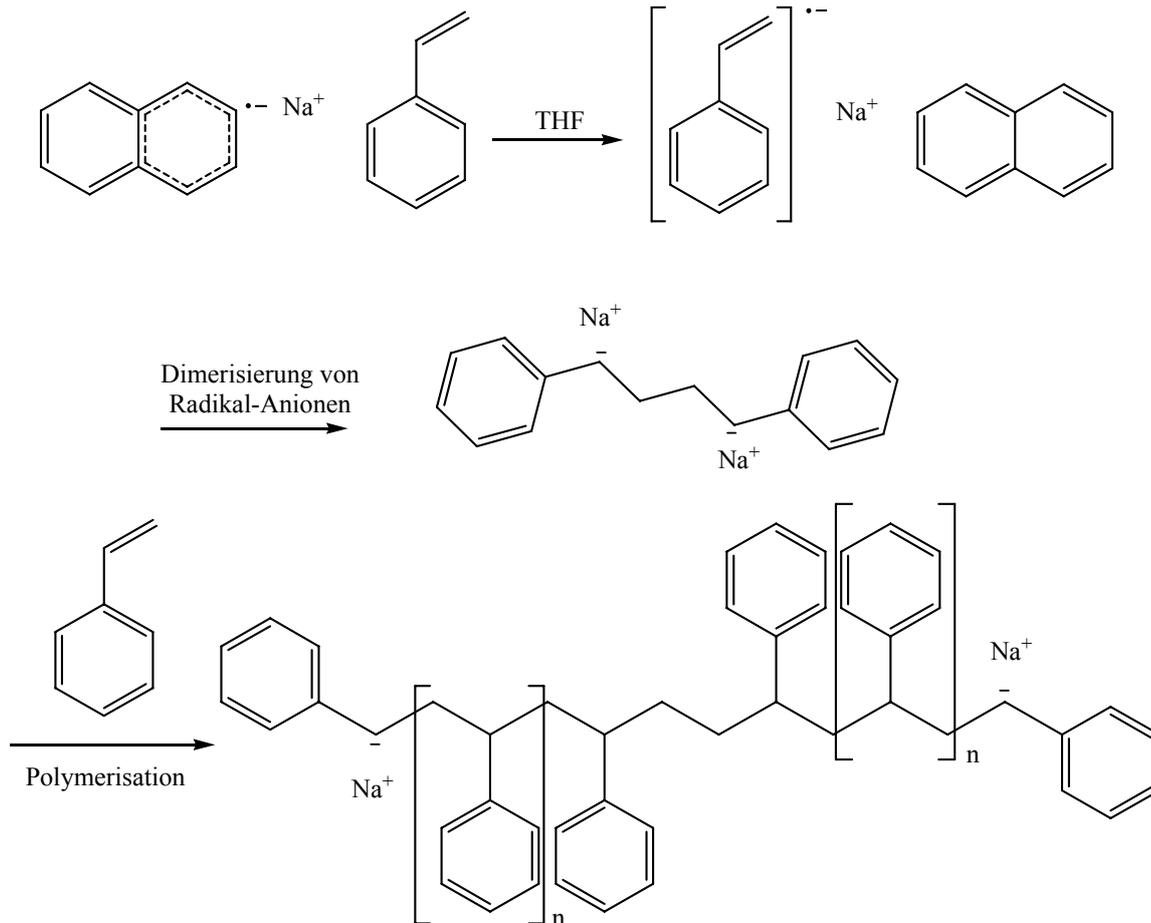
## 3 Theoretische Grundlagen

### 3.1 Einleitung

In diesem Kapitel sollen verwendete Begriffe erklärt und Hintergrundinformationen zu lebenden Polymerisationen und der Synthese und Verwendung von Sternpolymeren gegeben werden. Dazu werden die bekanntesten Techniken der lebenden Polymerisation kurz vorgestellt und auch einige ausgewählte Beispiele der Synthese von Sternpolymeren behandelt.

### 3.2 Anionische Polymerisation

Anionische Polymerisation gilt als Inbegriff der kontrollierten Polymerisation. Bereits 1910 wurde eine Verringerung der Viskosität von Dienen in Anwesenheit von Alkalimetallen beobachtet<sup>[13,14,17]</sup>. Mit dieser Entdeckung war die Darstellung von vollsynthetischen Polymeren möglich, die in den darauffolgenden Jahren als Ersatzprodukt für Kautschuk dienten. M. Szwarc gelang 1956 die Synthese von Polystyrol mittels Natriumnaphthalid initiierten Polymerisation in THF nach dem in Abbildung 1 gezeigten Reaktionsschema<sup>[4]</sup>. Bei Polymerisationen, die bis zu vollständigem Monomerumsatz erfolgten, führte eine erneute Zugabe von Monomer zu weiterem Kettenwachstum, weshalb Szwarc den Begriff der „lebenden Polymerisation“ einführte. Die anionischen Makromoleküle wurden in diesem Zusammenhang als „lebende Polymere“ bezeichnet, wobei dieser Begriff von der IUPAC übernommen wurde<sup>[15]</sup>. Dabei bezieht sich der Begriff lebend auf die Fähigkeit der Kettenenden ihre Reaktivität über einen längeren Zeitraum, der eine kontinuierliche Propagation ermöglicht, ohne Terminierung und Transferreaktionen aufrecht zu erhalten. Dies bedeutet, dass alle lebenden Polymere mit der Zeit wachsen, solange noch Monomer vorhanden ist. Als Folge dieses Verhaltens können bei anionischen Polymerisationen sehr engverteilte Molmassenverteilungen erhalten werden falls die Initiierung der Ketten schnell gegenüber der Gesamtreaktion ist. Auch wenn enge Molmassenverteilungen als Maß für den lebenden Charakter einer Polymerisation genommen werden, so besteht das eigentliche Interesse an den Produkten von lebenden Polymerisationen nicht unbedingt an den engen Molmassenverteilung, sondern an den verschiedenen Topologien und Polymerarchitekturen die dargestellt werden können. Bereits 1956 berichtete Szwarc die erfolgreiche Darstellung von Block-Copolymeren mittels lebender Polymerisation<sup>[16]</sup>.

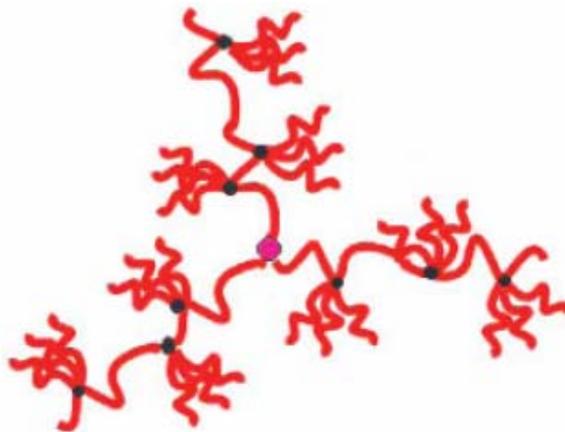


**Abbildung 1:** Reaktionsschema einer durch Natriumnaphthalid initiierten Polymerisation von Styrol in THF.<sup>[17]</sup>

Die Synthese von Sternpolymeren mittels anionischer Polymerisation erfolgt in der Regel durch Zugabe eines multifunktionellen Abbruchreagenzes, welches häufig mehrere Si-Cl Bindungen enthält, zu den lebenden Polymerketten am Ende einer Polymerisation<sup>[19]</sup>. Dabei terminieren die lebenden Enden der Makromoleküle irreversibel mit dem Vernetzer und es entsteht aus einigen linearen Polymerketten jeweils ein Sternpolymer. Dieser klassische Weg der Sternpolymersynthese wird *Arm-First* Ansatz genannt. Aber auch der *Core-First* Ansatz ist möglich, der darauf beruht, dass von einem sternförmigen Initiator eine Reihe lebender Ketten wegwachsen, und somit aus einem Kern direkt ein Sternpolymer gebildet wird<sup>[20,21]</sup>. Der große Vorteil bei *Core-First* Sternpolymeren liegt darin, dass die Polymersynthese in einem Schritt erfolgt, während bei den *Arm-First* Sternen eine zusätzliche Kopplungsreaktion der linearen Polymerketten erforderlich ist, die nicht immer quantitativ verläuft. Der Einsatz von multifunktionellen organometallischen Initiatoren, die für den *Core-First* Ansatz bei der anionischen Polymerisation notwendig sind, ist auf wenige geeignete Initiatoren beschränkt, da viele theoretisch geeigneten Initiatoren Löslichkeitsprobleme in der Polymerisationslösung aufweisen<sup>[22]</sup>. Zudem müssen alle Zentren vergleichbare Reaktivität bezüglich der Initiierung aufweisen und der Schritt der Initiierung muss wesentlich schneller als die Propagation

verlaufen, wenn die Arme der Sternpolymere gleich lang sein sollen. Diese Anforderungen werden nur von wenigen organometallischen Initiatoren in befriedigender Weise erfüllt.

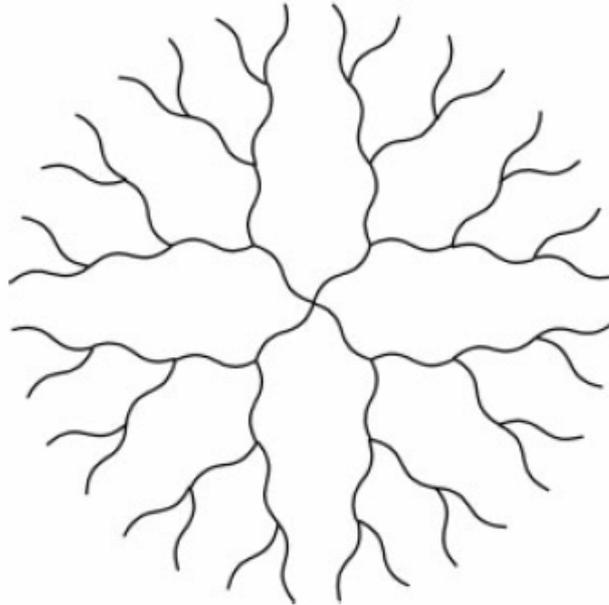
Da die anionische Polymerisationstechnik die älteste Technik der kontrollierten Polymerisationen ist, und bereits seit 1948 Forschung an entsprechenden Sternpolymeren durchgeführt wurde,<sup>[4]</sup> ist es von Interesse, welche sternartigen Polymeren als Folge von intensiver Forschung in den letzten Jahre dargestellt werden konnten. Wenn man zugrundelegt, dass die Synthesemöglichkeiten der kontrolliert radikalischen Sternpolymersynthese gegenüber der deutlich älteren Technik der anionischen Polymerisationstechnik einen Aufholbedarf aufweisen, so kann ein Blick in die Vergangenheit der anionischen Polymerisation gleichzeitig ein Blick in die Zukunft der lebenden radikalischen Polymerisationstechniken sein. Besonders die Synthese von sehr komplex aufgebauten Makromolekülen ist weiterhin von großem Interesse. Als Beispiel für komplexe sternartige Strukturen, die mittels anionischer Polymerisation neuerdings zugänglich sind, können in Abbildung 2 gezeigten Pfropf-Sternpolymer mit kammpolymeren Bereichen von Nikopoulou et al. genannt werden<sup>[23]</sup>. Es ist bemerkenswert, wie viele unterschiedliche Polymerarchitekturen mittels lebender Polymerisation in einem Makromolekül gezielt aufgebaut werden können.



**Abbildung 2:** Mittels anionischer Polymerisation dargestelltes Sternpolymer mit kammartigen Domänen.<sup>[23]</sup>

Die Synthese von dendritischen Polymeren ist ebenfalls von großem Interesse. Dendrimere sind große organische Moleküle, die einem perfekt symmetrischen und hyperverzweigtem Makromolekül entsprechen. Hirao et al.<sup>[24]</sup> gelang kürzlich in einer Mehrstufensynthese der Aufbau hochverzweigter dendritischer Strukturen von Homopolymeren und Block-Copolymeren mittels anionischer Polymerisation. Die Struktur der dendritischen Polymere ist in Abbildung 3 schematisch gezeigt. Der Einsatz einer Polymerisation anstelle einer

Stufenweisen organischen Synthese ist deutlich wirtschaftlicher und ermöglicht das Erreichen hoher Molmassen.



**Abbildung 3:** Schematische Darstellung der von Hirao et al. dargestellten dendrimmerartigen Makromoleküle<sup>[24]</sup>. In derselben Arbeit wurden auch analoge Block-Copolymere vorgestellt.

Auch im Hinblick auf diese Arbeit ist die Betrachtung der industriellen Anwendungen der anionischen Polymerisationen von Interesse. Dabei liegt das Augenmerk nicht unbedingt auf den historisch bedeutenden Buna Werken der I. G. Farben, die synthetische Alternativen zu Kautschuk aus Butadien und Isopren darstellten, sondern vielmehr auf aktuellen Produkten, die Sternpolymere enthalten. Beispiele für großtechnisch mittels anionischer Polymerisation produzierte Sternpolymere wurden bereits in der Einleitung genannt.

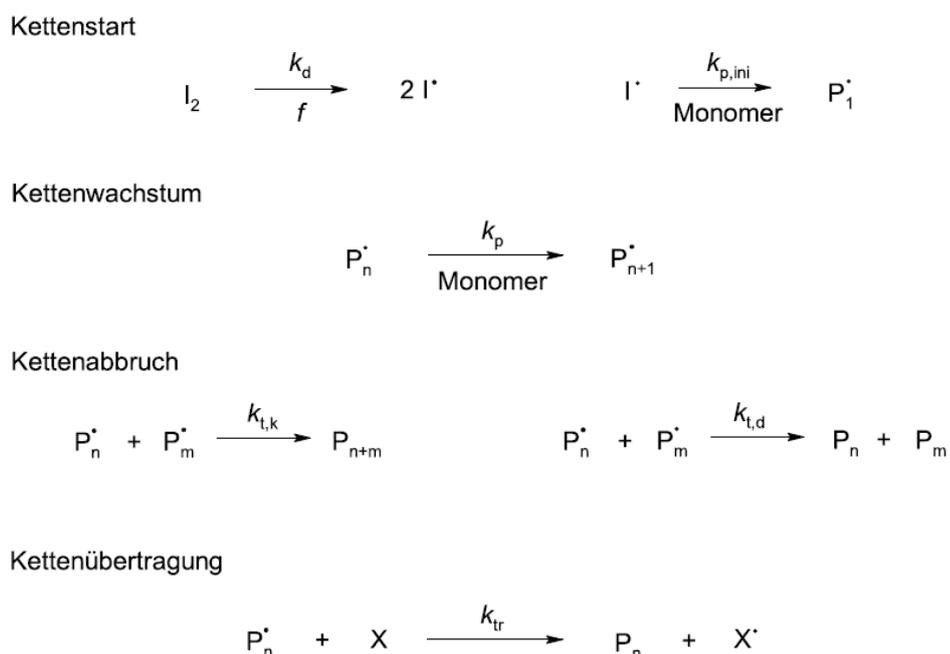
Ein Nachteil der anionischen Polymerisation besteht darin, dass die Auswahl der geeigneten Monomere stark eingegrenzt ist. Durch die Entwicklung von kontrollierten radikalischen Polymerisationstechniken gegen Ende des letzten Jahrhunderts eröffnen sich neue Wege, um maßgeschneiderte Polymerarchitekturen aufzubauen. Während kontrollierte radikalische Polymerisationen sehr geringe Anforderungen an die Reinheit der Edukte stellen und für den Einsatz mit fast allen Monomeren geeignet sind, liegen die Stärken der anionischen Polymerisation bei der Synthese von sehr hochmolekularen Polymeren und Polymeren mit extrem engen Molmassenverteilungen<sup>[17]</sup>.

### 3.3 Radikalische Polymerisation

#### 3.3.1 Freie radikalische Polymerisation

Der Großteil der technisch dargestellten Polymere wird mittels radikalischer Polymerisation produziert. Zu den in bekanntesten Erzeugnissen der radikalischen Polymerisation gehören Polyethylen niederer Dichte, welches in Form von Plastiktüten, Folien und Drahtisolierungen allgegenwärtig ist, Polyvinylchlorid, das unter anderem als Bodenbelag häufig Verwendung findet, Polystyrol, welches unter anderem zur Isolierung von Häusern und als Verpackungsmaterial weit verbreitet ist (Styropor<sup>®</sup>), Polyacrylate, die in Lacken und Klebstoffen enthalten sind, Polyvinylacetat, welches u.a. als Klebstoff verwendet wird und Polytetrafluorethylen (Teflon<sup>®</sup>). Die Hauptgründe für den großtechnischen Einsatz der radikalischen Polymerisation liegen in deren Anwendbarkeit für eine große Zahl an Monomeren sowie eine einfachen Handhabung der Reaktion.

Die radikalische Polymerisation ist eine Kettenreaktion die auf Initiierung, Kettenwachstum, Kettentransfer und Kettenabbruch beruht. Das kinetische Schema der idealen radikalischen Polymerisation ist Abbildung 4 dargestellt.



**Abbildung 4:** Reaktionsschema der idealen radikalischen Polymerisationskinetik<sup>[25]</sup>.

Die Initiierung erfolgt durch den Zerfall des Initiators in zwei Radikale. Gängige Initiatoren sind Peroxide und Azoverbindungen. Eine Selbstinitiierung von Monomeren bei erhöhter Temperatur ist ebenfalls möglich. Im Falle der Verwendung eines thermisch zerfallenden Initiators liegt eine Reaktion erster Ordnung bezüglich der Initiatorkonzentration vor. Bei dem

Initiatorzerfall ist zu beachten, dass nicht alle gebildeten Radikale eine Kettenreaktion starten. Nach dem Zerfall eines Initiator-moleküls besteht die Möglichkeit, dass die beiden gebildeten Radikale noch im „Lösungsmittelkäfig“ miteinander kombinieren. Die durch den Initiatorzerfall freigesetzten Radikale haben erst nach erfolgreicher Addition an ein Monomer eine Kette gestartet. Die Initiatoreffektivität  $f$  gibt den Anteil der gebildeten Radikale an, die ein Kettenwachstum starten<sup>[26]</sup>. Dabei wird der Kettenwachstum auch als Propagation bezeichnet. Je nach verwendetem Initiator kann die Fähigkeit der Radikale an ein Monomer zu addieren stark unterschiedlich sein. Eine gestartete Kette addiert solange an Monomeres, bis eine Abbruchreaktion oder eine Übertragungsreaktion auftritt. Der Kettenabbruch erfolgt bei den in dieser Arbeit betrachteten Systemen vorwiegend über Kombination zweier Makroradikale. Als weitere Abbruchreaktion tritt Disproportionierung auf. Zu beachten ist, dass der Kettenwachstum eine chemisch kontrollierte Reaktion ist, während die Terminierung diffusionskontrolliert verläuft. Die durchschnittliche Lebenszeit eines Radikals in einer radikalischen Polymerisation beträgt nur den Bruchteil einer Sekunde.

Eine zusätzliche Reaktionsmöglichkeit für Makromoleküle besteht in Kettenübertragungsreaktionen, d.h. Kettentransfer. In vielen Systemen auftretende Transferreaktionen sind intramolekularer Transfer zum Polymer (*Backbiting*), intermolekularer Transfer zum Polymer, Transfer zum Monomer und, bei Lösungsmittelreaktionen, Transfer zum Lösungsmittel. Bei Transferreaktionen ist die Verwendung von Transferkonstanten  $C_{tr}$  gebräuchlich, wobei sich die Transferkonstanten aus dem Quotienten der Geschwindigkeitskoeffizienten der Transferreaktion  $k_{tr}$  und der Propagation  $k_p$  ergeben:

$$C_{tr} = \frac{k_{tr}}{k_p} \quad (1)$$

Eine ideale Polymerisationskinetik ergibt sich, wenn die in Abbildung 4 dargestellten Reaktionen irreversibel verlaufen, die chemische Reaktivität der Makroradikale kettenlängenunabhängig ist, Monomer nur durch Propagation verbraucht wird, die Radikalkonzentration stationär ist und die Terminierung nur durch Radikalkombination oder Disproportionierung erfolgt. Für die meisten Betrachtungen in dieser Arbeit kann davon ausgegangen werden, dass in guter Näherung eine ideale Polymerisationskinetik vorliegt.

Die Polymerisationsgeschwindigkeit bei einer idealen radikalischen Polymerisation ergibt sich aus den Geschwindigkeitsgesetzen des Reaktionsschemas (Abbildung 4)

Die Bildung der Radikale erfolgt bei einer chemisch initiierten Polymerisation nach dem in Gleichung 2 gegebenem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung. Dabei ist  $c_p$  die Konzentration der nach dem Initiatorzerfall initiiierenden Radikale,  $k_d$  der Geschwindigkeitskoeffizient des Initiatorzerfalls und  $c_I$  die Initiatorkonzentration.

$$\frac{dc_p}{dt} = 2 \cdot k_d \cdot f \cdot c_I \quad (2)$$

Das Geschwindigkeitsgesetz für die Propagation ist in Gleichung 3 gegeben. Dabei ist  $c_R$  die Konzentration der Radikale,  $k_p$  der Geschwindigkeitskoeffizient der Propagation und  $c_M$  die Monomerkonzentration. Aus der Reaktion 2. Ordnung folgt, dass eine hohe Radikalkonzentration auch zu einer hohen Polymerisationsgeschwindigkeit führt, wobei jedoch beachtet werden muss, dass bei hohen Radikalkonzentrationen auch verstärkt Terminierung auftritt<sup>[27]</sup>.

$$-\frac{dc_M}{dt} = k_p \cdot c_M \cdot c_R \quad (3)$$

Das Geschwindigkeitsgesetz für die Terminierung ist in Gleichung 4 gegeben. . Dabei ist  $k_t$  der Geschwindigkeitskoeffizient der Terminierung. Für die Betrachtungen bei der Optimierung der Polymerisationsbedingungen in dem experimentellen Teil dieser Arbeit ist es von Bedeutung, dass die Terminierung bezüglich der Radikalkonzentration eine Reaktion 2. Ordnung, während die Propagation eine Reaktion 1. Ordnung in Hinblick auf die Radikalkonzentration ist.

$$-\frac{dc_R}{dt} = 2 \cdot k_t \cdot c_R^2 \quad (4)$$

Die bereits angesprochene Reaktion des Kettentransfers hat keinen Einfluss auf die Radikalkonzentration oder die Polymerisationsgeschwindigkeit, wie aus dem in Gleichung 5 gegebenem Geschwindigkeitsgesetz hervorgeht. In Gleichung 5 ist  $c_x$  die Radikalkonzentration und  $k_{tr}$  der Geschwindigkeitskoeffizient für den Transferschritt. Während die Polymerisationskinetik nicht beeinflusst wird, ist der Einfluss dieser Reaktion auf die Produkteigenschaften des produzierten Polymers erheblich.

$$-\frac{dc_x}{dt} = k_t \cdot c_r \cdot c_x \quad (5)$$

Durch Gleichsetzen der Initiierungsgeschwindigkeit und der Terminierungsgeschwindigkeit (Quasistationarität) folgt ein Ausdruck, der in das Geschwindigkeitsgesetz der Propagation eingesetzt die Gleichung für die Polymerisationsgeschwindigkeit  $R_p$  (rate of polymerization) ergibt (5).

$$R_p = -\frac{dc_M}{dt} = k_p \cdot \left( f \cdot \frac{k_d}{k_t} \right)^{0,5} \cdot c_M \cdot c_I^{0,5} \quad (6)$$

Mittels radikalischer Polymerisation dargestellte Proben haben aufgrund unterschiedlicher Radikallebensdauern breite Molekulargewichtsverteilungen. Dass zwischen Initiierung und Terminierung bei der radikalischen Polymerisation nur der Bruchteil einer Sekunde liegt, erschwert dem Aufbau komplizierter Polymerarchitekturen. Die Synthese von Block-Copolymeren oder *Arm-First* Sternpolymeren ist nicht direkt möglich.

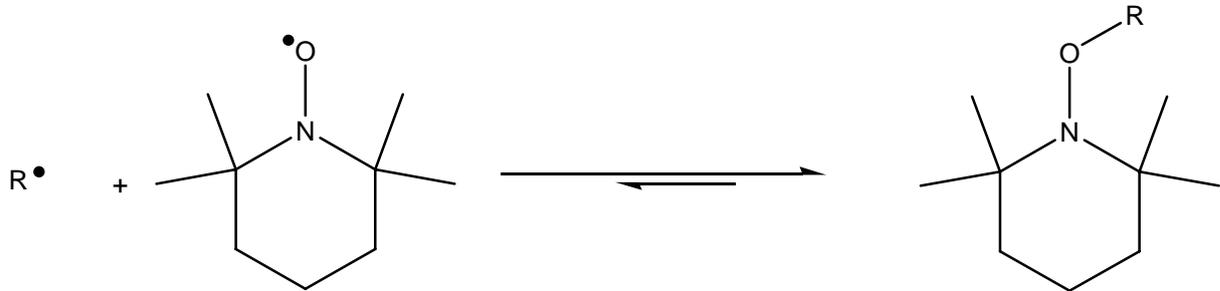
Goh et al. verwenden den Begriff *Core-First* Sternpolymer auch für quervernetzte Nanopartikel, die durch Polymerisation mit einem Gemisch aus mono- und bifunktionellen Monomeren und einer anschließenden zweiten Polymerisation, in der die verbleibenden Doppelbindungen der quervernetzten Makromoleküle als Comonomer fungieren<sup>[28]</sup>. Die so gebildeten verzweigten Moleküle entsprechen jedoch in auf gar keinem Fall Sternpolymeren mit definierter Armzahl und engverteilter Armlänge.

### 3.3.2 Auf dem *Persistent Radical* Effekt beruhende lebende radikalische Polymerisationen

#### 3.3.2.1 *Nitroxide Mediated Polymerization* (NMP)

Der entscheidende Unterschied zwischen der radikalischen Polymerisationen und anionischen Polymerisationen besteht in der Terminierung. Während zwei Anionen sich abstoßen, terminieren Radikale diffusionskontrolliert, wodurch kurze Radikallebensdauern bedingt sind. Ein Ansatz einen lebenden Charakter in einer radikalischen Polymerisation zu Erzeugen steht in der Vermeidung der Terminierung<sup>[29–31]</sup>. Dies kann durch „schützen“ der Radikale mit einem Kontrollagens erreicht werden. Somit liegen „haltbare“ Radikale (*persistent radicals*) bei einer Polymerisation vor<sup>[32,33]</sup>. Die Konzentration der freien Radikale kann bei einer Polymerisation mittels eines Kontrollagens so niedrig gehalten werden, dass der Einfluss der Terminierung zu vernachlässigen ist und somit lebende Polymere vorliegen. Die Vorarbeiten

zu lebenden Polymerisationen, die auf dem *persistent radical* Effekt beruhen wurden 1982 von Otsu et al. geleistet<sup>[34,35]</sup>, wobei der Durchbruch dieses Ansatzes 1985 mit dem Patent für die *Nitroxide Mediated Polymerization* (NMP) erfolgte<sup>[5]</sup>. Die Gleichgewichtsreaktion für die reversible Schützung eines Radikals bei NMP ist in Abbildung 5 gegeben.



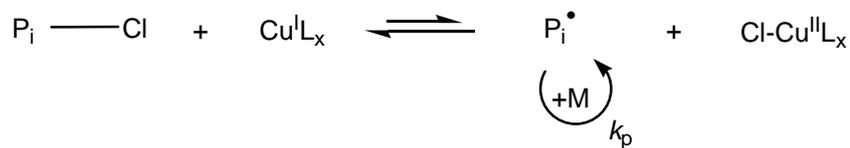
**Abbildung 5:** Schematische Darstellung des Gleichgewichts zwischen aktiven und schlafenden Radikalen für NMP.

Ein interessanter Aspekt bei Polymerisationen die auf dem *Persistent Radical* Effekt beruhen liegt darin, dass ein monomeres schlafendes Radikal als Initiator dienen kann. Somit werden die Alkoxyamine gelegentlich auch als NMP-Initiatoren bezeichnet. Zu beachten ist, dass aufgrund der Temperaturabhängigkeit des NMP-Gleichgewichts hohe Polymerisationstemperaturen gewählt werden müssen. Bei Temperaturen bis 60°C eignen sich Nitroxide um Radikale abzufangen, da bei niedrigen Temperaturen praktisch nur die schlafende Spezies vorliegt. Diese Betrachtungen legen nahe, dass die Polymerisationsgeschwindigkeit bei NMP niedriger als bei konventionellen radikalischen Polymerisationen ist. Eine Verringerung der Konzentration der propagierenden Radikale führt zu einer Reduzierung der Terminierungsgeschwindigkeit. Trotzdem entsteht bei NMP immer ein Anteil an totem Material, welches kein Kontrollagens als Endgruppe trägt.

Ein interessantes Beispiel der Synthese von Sternpolymeren mittels NMP wurde 2007 von Dufils et al. vorgestellt<sup>[36]</sup>. In der genannten Arbeit ist, ausgehend von Pentaerythritol, in einer Mehrstufensynthese ein tetrafunktionelles NMP-Agens dargestellt worden, welches zur Synthese von 4-Arm Sternen verwendet wurde. Trotz hohem Arbeitsaufwand sind die Schwächen der Synthese von Sternpolymeren mittels NMP nicht zu übersehen. Die Synthese der multifunktionellen NMP-Agenzien ist aufwendig, und zudem führt der Einsatz von multifunktionellen NMP-Agenzien i.d.R. zur Bildung von Nebenprodukten, was den Einsatz von NMP bei der Sternpolymersynthese auf niedrige Molmassen im Vergleich zur anionischen Polymerisation beschränkt. In Kapitel 3.3.3.1 wird vergleichend auch auf multifunktionelle NMP-Agenzien eingegangen, wobei auch die Gründe für die Bildung von Nebenprodukten bei der Sternsynthese mittels NMP angesprochen werden.

### 3.3.2.2 Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP)

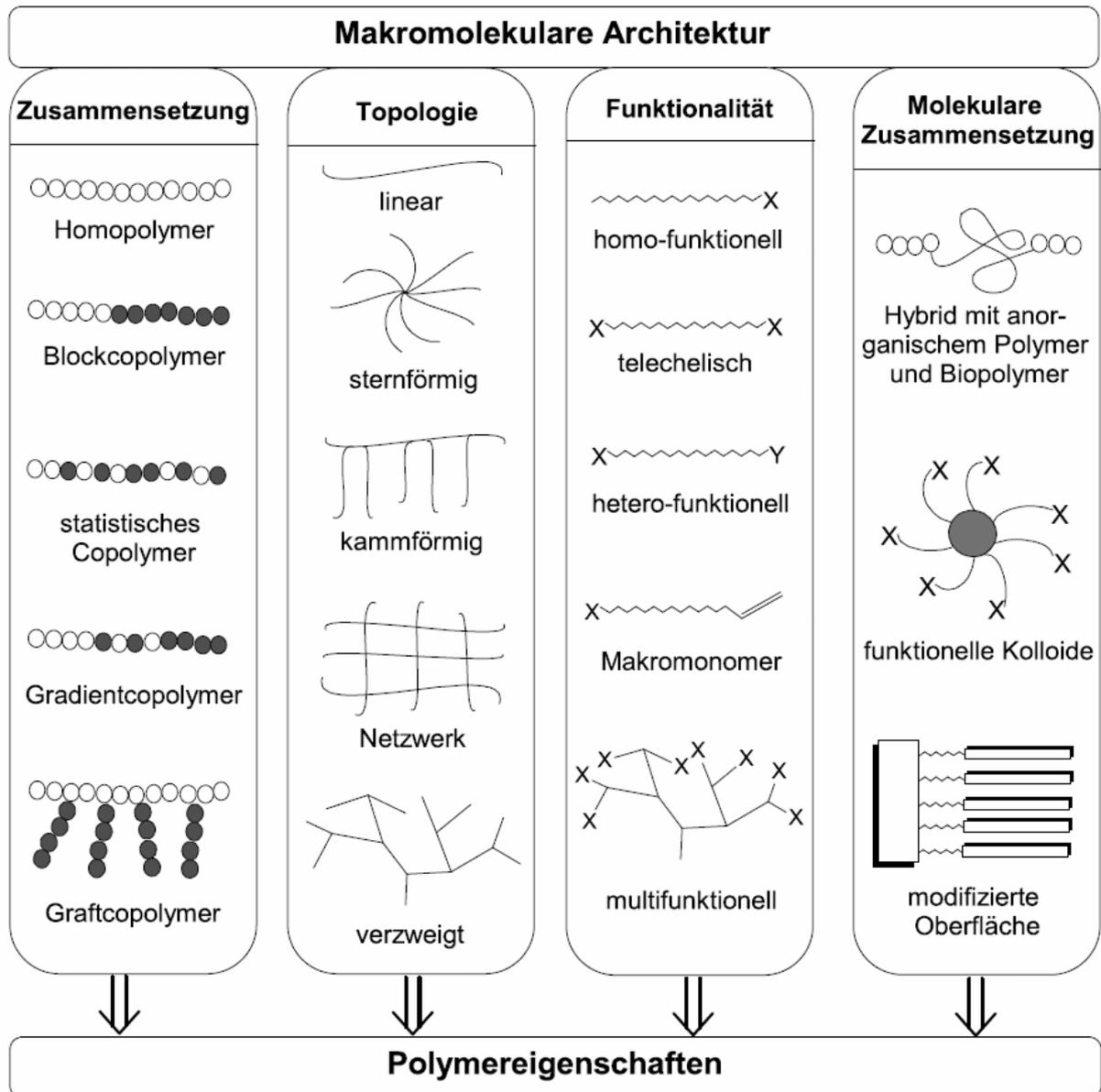
Eine weitere Möglichkeit Radikale zu schützen ist durch Redoxgleichgewichte gegeben, bei denen ein Makroradikal reversibel in eine nicht radikalene Spezies umgewandelt wird<sup>[37]</sup>. Bereits 1990 veröffentlichten Otsu et al. Polymerisationen in Anwesenheit von Ni(0) und Organobromverbindungen<sup>[38]</sup>. Der Durchbruch der kontrollierten Polymerisation mittels Redoxsystemen gelang 1995 der Gruppe von K. Matyaszewski unter Verwendung von Cu(I)Cl-2,2'-dipyridyl als Katalysator und 1-Chlor-1-phenylethan als Initiator<sup>[9]</sup>. Matyaszewski bezeichnete die durchgeführte Polymerisation als *Atom Transfer Radical Polymerization* (ATRP).



**Abbildung 6:** ATRP Gleichgewicht<sup>[9]</sup>.

Abbildung 6 zeigt schematisch das ATRP-Gleichgewicht. Das Kupfer in der Oxidationsstufe +1 wird häufig *in situ* durch Zugabe eines Reduktionsmittel erzeugt<sup>[39]</sup>. Die Lage des Gleichgewichts ist dabei von den Liganden abhängig. Durch Optimierung der Reaktionsbedingungen und der Liganden hat sich die ATRP zu der derzeit etabliertesten Methode der lebenden radikalischen Polymerisationen entwickelt<sup>[40]</sup>.

Da ATRP derzeit die in der Forschung am meisten verwendete lebende radikalische Polymerisationstechnik ist, spiegelt sich dies auch in den mittels ATRP dargestellten Polymerarchitekturen wieder. Eindrucksvoll wird in Abbildung 7 veranschaulicht, wie mit ATRP die molekulare Architektur in Hinblick auf Zusammensetzung, Topologie, Endgruppenfunktionalität und molekulare Zusammensetzung beeinflusst werden kann. Kombinationen aus Topologie und Zusammensetzung, z.B. Stern-Blockcopolymere oder kammförmige Gradientencopolymere sind ebenfalls möglich.



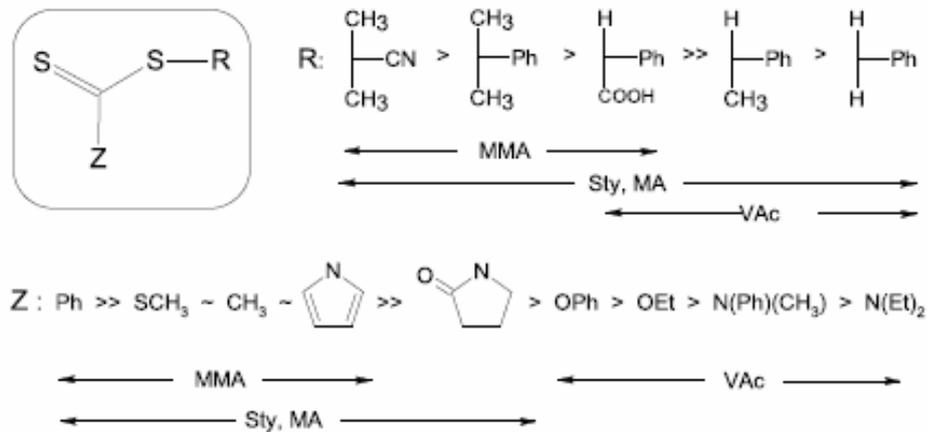
**Abbildung 7:** Mittels lebender radikalischer Polymerisation zugängliche makromolekulare Architekturen<sup>[25, 39]</sup>.

Da sich die vorliegende Arbeit mit Sternpolymeren beschäftigt, sollen nur einige ausgewählte mittels ATRP dargestellte Sternpolymere erwähnt werden, um den aktuellen Stand der Forschung auf dem Gebiet der ATRP-Sternpolymere zu verdeutlichen. Auffallend sind die Syntheserouten, bei denen Sterne durch Polymerisationen in Anwesenheit eines *Cross-Linkers*, wie von Matyjaszewski et al. 2006 vorgestellt<sup>[41,42]</sup>, oder durch eine Quervernetzung von linearen Makromolekülen nach einer Polymerisation, wie von Amamoto et al. 2007 gezeigt<sup>[43]</sup>, dargestellt werden. Der Grund, weshalb sich *Arm-First* Ansätze bei ATRP etabliert haben, wird bei vergleichenden Betrachtungen in Kapitel 3.3.3.1 besprochen. Im Jahr 2007 wurden auch eine Reihe von wohldefinierten *Core-First* ATRP-Agenzien mit 8-Armen<sup>[44]</sup> und 4 bis 6-Armen<sup>[45,46]</sup> vorgestellt, wobei das Polymerisationsverhalten der

ATRP-Initiatoren untersucht wurde. Zusätzlich wurde eine Reihe von mittels ATRP dargestellten Sternpolymeren präsentiert, die für Spezialanwendungen maßgeschneidert sind, wie die fluoreszierenden Sternpolymere von Zhao et al.<sup>[47]</sup>. Zusätzlich wurden ATRP-Sternpolymere zur Analyse von sternpolymerspezifischem Verhalten, wie etwa in Hydrogelen<sup>[48]</sup>, dargestellt. Die Beispiele zeigen, dass noch ein Bedarf an multifunktionellen ATRP-Agenzien gegeben ist, und noch 60 Jahre nach den Arbeiten von Schaeffgen und Flory<sup>[4]</sup> Sternpolymere ein spannendes Gebiet der aktuellen Forschung sind.

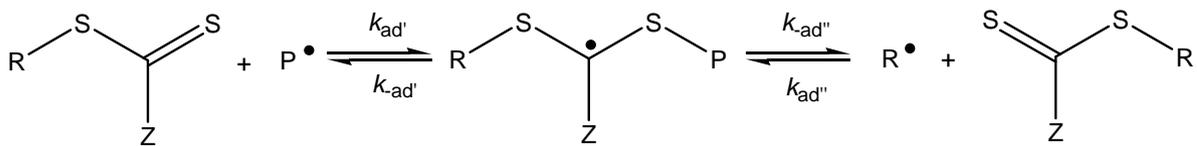
### 3.3.3 *Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer (RAFT)*

Während die bisher besprochenen lebenden radikalischen Polymerisationen auf eine Verringerung der Radikalkonzentration und somit auf Unterdrückung der Terminierung beruhen, kann auch durch degenerativen Kettentransfer ein lebendes Polymerisationsverhalten induziert werden. Als degenerative Transferagenzien eignet sich unter anderem Iod<sup>[49]</sup>. Bahnbrechend sind die Arbeiten von Otsu et al. aus dem Jahre 1982, in denen Tetraethylthiuram als Iniferter (*Initiation Transfer Termination*) Agens erfolgreich zur Polymerisationskontrolle eingesetzt wurden<sup>[34,50]</sup>. Der bekannteste Vertreter des degenerativen Kettentransfers ist die Reversible Additions Fragmentierungs Ketten-Transfer (RAFT) Polymerisation, bei der Dithioester als Transferagenzien eingesetzt werden (siehe Abbildung 8)<sup>[51,52]</sup>. Eine entscheidende Vorarbeit für die Entwicklung der RAFT-Technik ist die im Jahre 1988 erschienene Veröffentlichung von Zard et al., bei der der Additions Fragmentierungs Ketten-Transfer von Xanthaten als bequeme Quelle von Alkyradikalen vorgeschlagen wurde<sup>[53]</sup>. Der Durchbruch der RAFT-Technik und die Verwendung des Begriffs RAFT geht auf Arbeiten von Chiefari et al. zurück<sup>[54]</sup>. Derzeit dominiert die RAFT-Technik neben NMP und ATRP das Gebiet der lebenden radikalischen Polymerisationen<sup>[55,101]</sup>. In Hinblick auf das bei RAFT-Polymerisationen zugrunde liegende kinetische Modell unterscheidet sich diese Technik weniger von der konventionellen freien radikalischen Polymerisation, als es bei den auf den *Persistent Radical Effekt* beruhenden Techniken der Fall ist<sup>[40]</sup>. Das in Abbildung 4 gegebene Reaktionsschema für die ideale radikalische Polymerisation muss, um eine RAFT-Polymerisation zu beschreiben, lediglich um die beiden in Abbildung 9 gezeigten Gleichgewichte erweitert werden<sup>[56]</sup>.

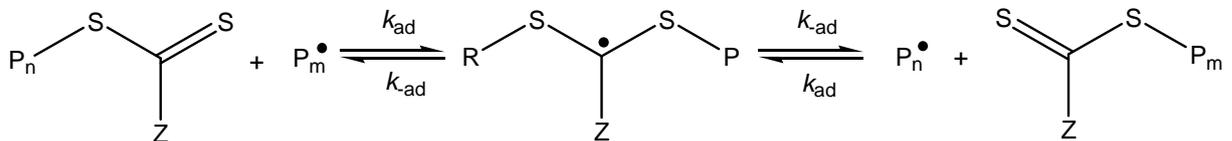


**Abbildung 8:** Überblick über die für verschiedenen Monomere geeigneten RAFT-Agenzien nach Moad et al.<sup>[57,117]</sup> in der Darstellung von Nguyen<sup>[158]</sup>.

#### RAFT-Vorgleichgewicht



#### RAFT-Hauptgleichgewicht



**Abbildung 9:** RAFT-Vor- und Hauptgleichgewicht<sup>[58]</sup>.

RAFT-Agenzien sind Dithioester, wie eine schematische Darstellung links oben in Abbildung 8 zeigt<sup>[59,60]</sup>. Man unterscheidet bei RAFT-Agenzien zwei funktionelle Gruppen. 1.) Die stabilisierende Gruppe, die als Z-Gruppe bezeichnet wird. Über eine Variation der Z-Gruppe lässt sich die Stabilität des RAFT-Intermediats, welches in der Mitte des RAFT-Vor- und Haupt-Gleichgewichts in Abbildung 9 zu sehen ist, steuern. Wenn das RAFT-Intermediat nicht genügend stabilisiert ist, wird das Intermediat nicht gebildet und es kann kein Kettentransfer erfolgen. Für den Fall, dass die Z-Gruppe das RAFT-Intermediat „zu gut“ stabilisiert, ist die Zwischenstufe stabil und eine Fragmentierung des gebildeten Radikals kann nicht erfolgen, wodurch ebenfalls der Kettentransfer verhindert wird<sup>[61–64]</sup>, und die Polymerisationsgeschwindigkeit gesenkt wird. 2.) Die als R-Gruppe bezeichnete Abgangsgruppe. Die R-Gruppe löst sich im RAFT-Prozess von dem RAFT-Agens und propagiert. Bei der R-Gruppe wird unterschieden, ob diese Gruppe chemisch gesehen mit dem

propagierenden Radikal identisch ist, oder nicht. Wenn die R-Gruppe bei einer RAFT-Homopolymerisation mit einem propagierendem Makroradikal identisch ist, befindet man sich im RAFT-Hauptgleichgewicht, sonst im Vorgleichgewicht.

RAFT-Polymerisationen unter Verwendung von Xanthaten, wie sie von Zard et al. eingeführt wurden, werden auch als MADIX<sup>[65]</sup> bezeichnet, wobei der Einsatz von Xanthaten nur eine Variation der Z-Gruppe darstellt<sup>[10]</sup>. Nicht alle Xanthate sind als RAFT-Agenzien geeignet wie Davis et al. experimentell gefunden haben<sup>[66]</sup> und von Coote et al. in *ab initio* Rechnungen bestätigt wurde<sup>[67]</sup>.

Der RAFT-Prozess basiert darauf, dass der Transferschritt im RAFT-Hauptgleichgewicht schnell durchlaufen wird. Bei einer RAFT-Polymerisation wird die Konzentration der propagierenden Radikale im Idealfall gegenüber einer konventionellen Polymerisation nicht verringert. Das hat zur Folge, dass Terminierung und Propagation genau wie in einer nicht kontrollierten Polymerisation ablaufen. Der einzige Unterschied besteht darin, dass die Radikale während ihres Wachstums über das RAFT-Gleichgewicht von Kette zu Kette transferiert werden. Dabei werden die Moleküle, die eine RAFT-Gruppe enthalten, als lebendes Polymer bezeichnet, während alle Makromoleküle, die keine RAFT-Gruppe enthalten totes Polymer genannt werden. Der Begriff RAFT-Gruppe wird für eine Dithioestergruppe, die den RAFT-Prozess durchlaufen kann verwendet. Die Molekulargewichtsverteilung des lebenden Materials wächst stetig mit dem Monomerumsatz. Am Ende einer Polymerisation kann das lebende Polymer, welches auch als Makro-RAFT-Agens bezeichnet wird, als RAFT-Agens in einer weiteren Polymerisation verwendet werden, wodurch Block-Copolymere in analoger Weise zu den von M. Swarcz vorgestellten Darstellung von Block-Copolymeren mittels anionischer Polymerisation (vergl. Kapitel 3.2) produziert werden können. Bei einer RAFT-Polymerisation kann das Verhältnis von lebendem zu totem Material durch das Verhältnis der Konzentration des RAFT-Agens zur Konzentration der durch den Initiatorzerfall initiiierenden Radikale gesteuert werden<sup>[117]</sup>.

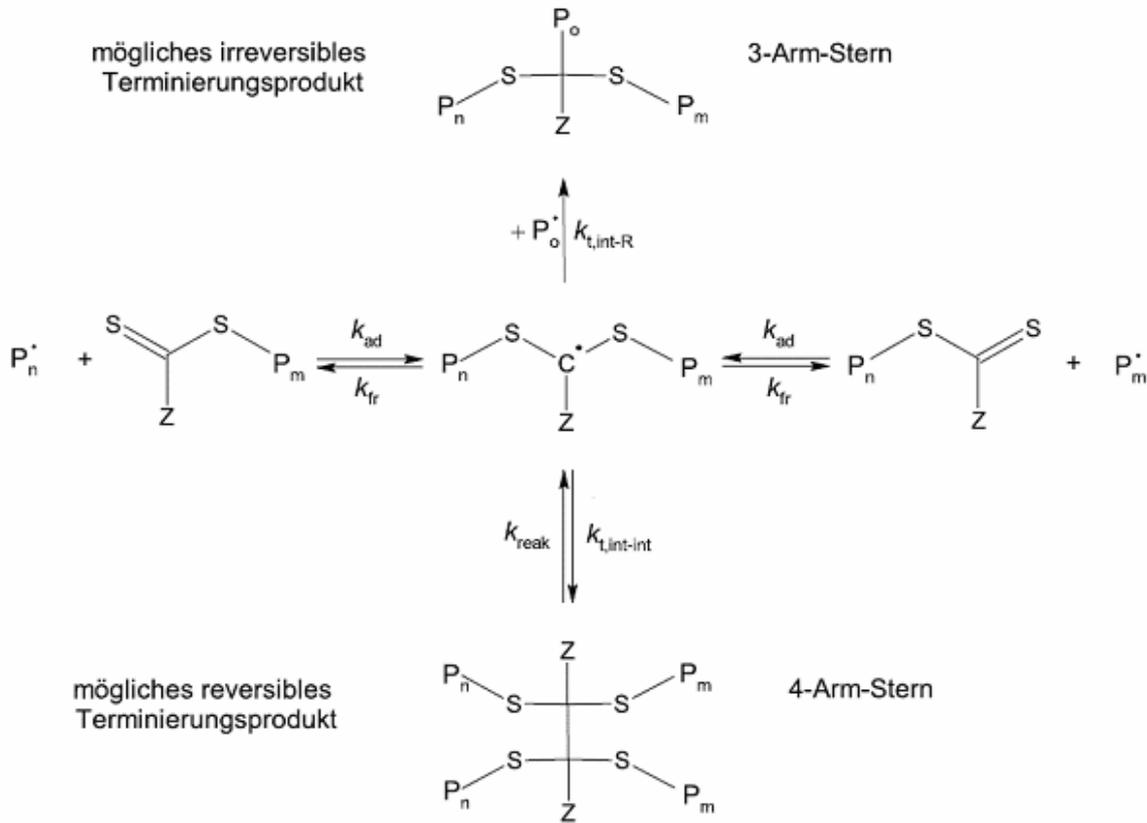
Für eine ideale RAFT-Polymerisation wäre es erforderlich, dass die R-Gruppe bezüglich der Terminierung, Propagation, Fragmentierung des RAFT-Intermediats und der Addition an das RAFT-Agens dieselbe Reaktivität wie ein propagierendes Makroradikal aufweist, was bedeutet, dass sich das RAFT-Vorgleichgewicht nicht vom Hauptgleichgewicht unterscheiden würde. Somit müsste nur das Hauptgleichgewicht betrachtet werden. Da dies nur in grober Näherung zutrifft, müssen in der Folge einige Betrachtungen bezüglich des RAFT-Vorgleichgewichts und dem Einfluss der R-Gruppe gemacht werden. Der Verbrauch des RAFT-Agens mit der ursprünglichen Abgangsgruppe wird als Initialisierung bezeichnet<sup>[68]</sup>.

Entsprechend ist der Initialisierungszeitraum die Zeit, in der die ursprünglichen Abgangsgruppen durch propagierende Radikale ersetzt werden. Die in Abbildung 8 gezeigten RAFT-Abgangsgruppen unterscheiden sich in ihrer der Stabilität erheblich. Um den Einfluss der Initialisierung zu veranschaulichen, werden im Folgenden einige unterschiedliche Fälle betrachtet. Der erste Fall besteht darin, dass die Abgangsgruppe im Vergleich zu einem propagierendem Radikal schlecht stabilisiert ist, wodurch die Wahrscheinlichkeit, dass ein gebildetes RAFT-Intermediat in das ursprüngliche RAFT-Agens und das propagierende Makroradikal zerfällt deutlich größer ist, als das Durchlaufen eines RAFT-Schritts. Dies hat zur Folge, dass während der Initialisierung nicht alle RAFT-Gruppen gleichmäßig wachsen. Aus einer solchen Situation resultiert, dass in der Anfangsphase der Polymerisation wenige Moleküle mit hohen Molmassen gebildet werden. Wenn aufgrund eines langsam durchlaufenden RAFT-Vorgleichgewichts bei niedrigem Monomerumsatz das Zahlenmittel der Molekulargewichtsverteilung über dem aufgrund der RAFT-Konzentration erwarteten Wert liegt, wird dieses Verhalten als Hybridverhalten bezeichnet. Die andere Möglichkeit besteht darin, dass das RAFT-Vorgleichgewicht keine Vorzugsrichtung hat oder die Abspaltung der R-Gruppe bevorzugt. In diesem Fall ist es für das frühe Erreichen des RAFT-Hauptgleichgewichts vorteilhaft, wenn die Abgangsgruppe einen möglichst schnellen Geschwindigkeitskoeffizienten für die Propagation aufweist<sup>[68]</sup>.

Wenn das RAFT-Vorgleichgewicht die Freisetzung der R-Gruppe bevorzugt, oder aber keine Vorzugsrichtung besitzt, kommt es aufgrund des RAFT-Prozesses unweigerlich zu einer hohen Konzentration an kleinen Radikalen. Da die Terminierungsreaktion zweier Radikale diffusionskontrolliert ist, weisen kleine Radikale einen höheren Geschwindigkeitskoeffizienten für die Terminierung auf als es bei Makroradikalen der Fall ist. Daraus folgt ein „Radikalverlust“ zu Beginn einer RAFT-Polymerisation mit schnell durchlaufenden Vorgleichgewicht. Somit ist in der Anfangsphase einer entsprechenden RAFT-Polymerisation eine im Vergleich zur konventionellen radikalischen Polymerisation langsamere Polymerisationsgeschwindigkeit zu erwarten. Zudem hat der Geschwindigkeitskoeffizient der Propagation der Abgangsgruppe während der Initialisierung einen erheblichen Einfluß auf die Polymerisationsgeschwindigkeit<sup>[69]</sup>. Langsam propagierende Abgangsgruppen können zu einer RAFT bedingten Induktion führen<sup>[70]</sup>.

Es muss angemerkt werden, dass der RAFT-Prozess nach dem Initialisierungszeitraum noch im Vorgleichgewicht befindlich sein kann, da auch Kettenlängenabhängigkeit der Geschwindigkeitskoeffizienten der Terminierung, Propagation und Addition an das RAFT-Agens von kurzkettingen propagierenden Radikale einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss

haben können<sup>[71,72]</sup>. Direkt nach der Initiierung können die Makroradikale stark unterschiedliche Kettenlängen haben, und somit u.U. chemisch nicht äquivalent sein. Die chemische Äquivalenz der propagierenden Radikale ist jedoch eine Bedingung für einen erfolgreichen degenerativen Kettentransfer<sup>[73]</sup>.



**Abbildung 10:** Terminierung des RAFT-Intermediats als Erklärung für die Retardierung nach Fukuda et al. in der Darstellung von Nguyen<sup>[58,74,158]</sup>.

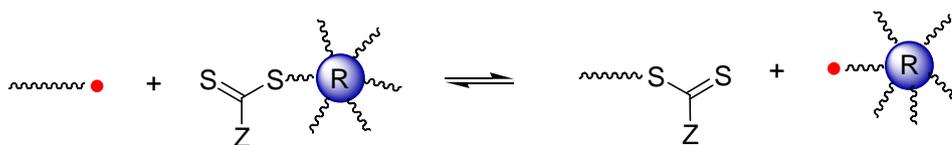
Neben der angesprochenen Möglichkeit einer RAFT bedingten Induktion gibt es einen weiteren häufig beobachteten Effekt der als Retardierung bezeichnet wird<sup>[61,63]</sup>. Unter Retardierung versteht man, dass mit steigender RAFT-Konzentration die Polymerisationsgeschwindigkeit abnimmt<sup>[75]</sup>. Die Gründe der Retardierung werden derzeit kontrovers diskutiert<sup>[76]</sup>. Eine mögliche Erklärung für die Retardierung besteht in der Annahme, dass das RAFT-Intermediat langsam fragmentiert<sup>[77]</sup>. Die Schwäche des Modells der langsamen Fragmentierung liegt darin, dass die aus dem Modell folgenden Konzentrationen an RAFT-Intermediat um Größenordnungen höher sind als im Experiment gefunden<sup>[78]</sup>. Folglich muss davon ausgegangen werden, dass eine schnelle Fragmentierung vorliegt. Ein vermehrter Radikalverlust in einer RAFT-Polymerisation gegenüber einer nicht

kontrollierten radikalischen Polymerisation würde dieses Verhalten erklären. Allerdings müsste dieser Radikalverlust über den gesamten Monomerumsatz-Bereich verlaufen und kann somit nichts mit dem RAFT-Vorgleichgewicht zu tun haben. Es muss ein nur bei RAFT-Polymerisationen vorkommende Reaktion für die Retardierung gegeben sein, weshalb die Retardierung auf das RAFT-Intermediat zurückgeführt wird<sup>[74]</sup>. Dabei sind die beiden in Abbildung 10 dargestellten Möglichkeiten denkbar.

1.) Zwei RAFT-Intermediate reagieren reversibel miteinander<sup>[79]</sup>, wodurch die Radikalkonzentration verringert wird<sup>[80-83]</sup>. Zu beachten ist bei diesem Modell, dass die Konzentration des RAFT-Intermediats, unter Voraussetzung einer schnellen Fragmentierung, gering ist. 2.) Ein RAFT-Intermediat terminiert irreversibel mit einem propagierendem Makroradikal zu einem 3-Arm Stern<sup>[63,64]</sup>. Die Isolierung eines solchen 3-Arm Sterns gelang Fukuda et al. in einem extra dafür angelegten Modellversuch unter ganz besonderen Reaktionsbedingungen<sup>[82]</sup>. Dieser experimentelle Befund deckt sich mit der von Monteiro et al. vorgeschlagenen irreversiblen Terminierung<sup>[84]</sup>. Allerdings ist der Nachweis den durch irreversibel Terminierung gebildeten 3-Arm Sterne bisher unter gewöhnlichen Polymerisationsbedingungen nicht gelungen, weshalb Buback et al. vorschlagen, dass in einem weiteren Reaktionsschritt die 3-Arm Sterne mit einem propagierendem Radikal zu einem RAFT-Intermediat und totem Polymer reagieren<sup>[85]</sup>. Die Existenz dieses fehlenden Reaktionsschritts wird durch theoretische Arbeiten gestützt<sup>[86]</sup>.

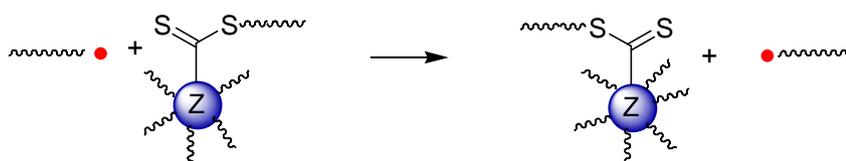
### 3.3.3.1 RAFT-Sternpolymere

Bei der RAFT-Polymerisation unterscheidet man zwei Arten der Synthesemöglichkeit von *Core-First* Sternen: Den R-Gruppen Ansatz (bei R-RAFT-Sternpolymerisationen) und den Z-Gruppen Ansatz (bei Z-RAFT-Sternpolymerisationen). Aufgrund der RAFT-Agenzien verfügt jedes mittels RAFT hergestellte Polymer, welches häufig auch als Makro-RAFT bezeichnet wird, über zwei, durch das RAFT-Agens vorgegebene Endgruppen. Bei einem Sternpolymer ist eine dieser Endgruppen, der Kern des Sternpolymers, der dem definiertem Verzweigungspunkt des Makromoleküls entspricht. Der Kern kann entweder die Abgangsgruppe (R-Gruppe) oder aber die stabilisierende Gruppe (Z-Gruppe) des RAFT-Agens sein.



**Abbildung 11:** Schematische Darstellung eines RAFT-Transferschritts bei einem R-RAFT-Agens.

Bei dem R-Gruppenansatz wachsen die Polymerketten vom Kern aus weg. Somit ist im Laufe der Polymerisation eine Abspaltung der Arme über die RAFT-Funktionalität nicht möglich. Ein Nachteil des R-Gruppenansatz besteht darin, dass das propagierende Radikal auf dem Stern sitzt. Zur Veranschaulichung soll Abbildung 11 dienen. Die RAFT-Gruppe trennt sich im RAFT-Prozess von dem Kern, was zur Folge hat, dass lineares lebendes Polymer neben dem Sternpolymeren gebildet werden kann<sup>[87]</sup>. Zudem kann die Bildung von Doppelsternen durch Radikal-Radikal Terminierung nicht ausgeschlossen werden. Somit ist eine Synthese von engverteilten Sternpolymeren mittels R-Gruppenansatz in Substanz bei hohen Monomerumsätzen kaum möglich. Mittels R-RAFT-Sternpolymerisationen dargestellte Polymere sind vergleichbar mit Sternpolymeren, welche mittels ATRP<sup>[46]</sup> und NMP<sup>[36]</sup> durch Zugabe eines multifunktionellen Bromids, bzw. eines multifunktionellen Nitroxids dargestellt werden. Analog zu den mittels R-RAFT-Sternpolymerisationen dargestellten Polymeren tritt bei diesen Systemen Stern-Stern-Kopplung auf, weshalb gerade bei ARTP *Arm-First* Sterne weit verbreitet sind.



**Abbildung 12:** Schematische Darstellung eines RAFT-Transferschritts bei einem Z-RAFT-Agens.

Die andere Möglichkeit RAFT Sternpolymere darzustellen verläuft über den Z-Gruppenansatz. Dabei stellt der Stern die stabilisierende Gruppe des RAFT-Agens dar. Eine Stern-Stern Kopplung kann ausgeschlossen werden. Allerdings stand der Z-Gruppenansatz unter dem Verdacht auf ein kleines Molekulargewicht beschränkt zu sein, da eine Abschirmung der RAFT-Gruppen durch die am Stern befindlichen Polymerketten erwartet wurde<sup>[87]</sup>. Kürzlich konnte jedoch von Zifferer et al. durch Monte-Carlo Simulationen gezeigt werden, dass die Abschirmung der RAFT-Gruppen zumindest bei niedrigen Armzahlen keine schwerwiegende Einschränkung darstellt<sup>[88,130]</sup>. Neuste experimentelle Daten von Monteiro et al. stützen diese Aussage<sup>[89]</sup>. Somit ist der Z-Gruppenansatz dem R-Gruppenansatz, was die

Anzahl der zu erwarteten Nebenprodukte angeht, überlegen. Als Nachteil des Z-Gruppenansatzes muss aufgeführt werden, dass bei sehr hohem Monomerumsatz eine Abspaltung der Arme durch Initiatorradikale oder kurze, propagierende Ketten erfolgen kann, wie im nächsten Absatz genauer beleuchtet wird. Somit ist die Bildung von „verstümmelten“ Sternen möglich, wenn ein RAFT-Z-Sternpolymer bei niedriger Monomerkonzentration und hoher Initiatorkonzentration vorliegt.

Die für Sternpolymere geltende Differenzierung zwischen dem R- und Z-Gruppenansatz gilt in analoger Weise auch für RAFT-Polymerisationen an Oberflächen, wobei man in grober Näherung einen mit Polymer beschichteten Partikel als sehr großen Stern betrachten kann.

Das Verhältnis von totem zu lebendem Polymer wird durch das Verhältnis von initiiierenden Radikalen und RAFT-Molekülen vorgegeben. Wenn man lebende Polymere in einem geeigneten Lösungsmittel mit einem extrem großen Überschuss an initiiierenden Radikalen behandelt, folgt, dass nach dieser Reaktion der Anteil an lebendem Material vernachlässigbar klein ist. Die kleinen initiiierenden Radikale setzen nach erfolgreichem Durchlaufen eines RAFT-Schritts an einem Makro-RAFT-Agens die ehemals lebende Polymerkette frei. Da ein hoher Überschuss an kleinen Radikalen vorliegt, terminieren die freigesetzten Makroradikale zu totem Polymer. Für den Fall, dass die ursprüngliche RAFT-Abgangsgruppe mit den initiiierenden Radikalen identisch ist, wird das bei der Polymerisation eingesetzte RAFT-Agens zurück gewonnen. Dieses von Nugyen verwendete Verfahren wird auch als Armabspaltung bezeichnet<sup>[90,158]</sup>. Die Armabspaltung ist bei der Analyse von über Z-Gruppen an Oberflächen gebundene Makro-RAFT-Agenzien eine Methode, um das gebundene Polymer abzuspalten und somit für analytische Zwecke zugänglich zu machen. Bei R-Gruppen Sternpolymeren, werden mittels Armabspaltung nur die Endgruppen abgespalten, während bei Z-Gruppen Sternpolymeren die Arme abgespalten werden. So kann die Armabspaltung Informationen über die Molekulargewichtsverteilung der einzelnen Arme eines Sternpolymeren liefern<sup>[123]</sup>.

Im Vergleich zu ATRP ist die Anzahl der veröffentlichten Arbeiten auf dem Gebiet der RAFT-Sternpolymere sehr überschaubar. Allgemein ist es zweckmäßig die Veröffentlichungen auf dem Gebiet der RAFT-Sternpolymere in drei Gruppen zu unterteilen. Die erste Gruppe stellt die RAFT-Sternpolymerisationen entweder mit neuen RAFT-Agenzien oder mit zuvor nicht bei RAFT-Sternpolymerisationen verwendeten Monomeren vor. Zu dieser Gruppe gehören die Arbeiten aus dem Jahr 2007 von Mori et al., in der die Synthese von 4-Arm Poly-*N*-vinylcarbazol<sup>[91]</sup> mit einem literaturbekanntem RAFT-Agenz vorgestellt wird, oder die von J. B. McLeary et al. veröffentlichte Darstellung von

tetrafunktionellen Xanthaten mit dem Einsatz der RAFT-Agenzien in Vinylacetat-Polymerisationen<sup>[92]</sup>. Eine Reihe von multifunktionellen RAFT-Agenzien wurden von Stenzel et al. dargestellt und in Polymerisationen getestet<sup>[93,87]</sup>. Gnanou et al. leisteten ebenfalls Beiträge auf diesem Gebiet<sup>[94]</sup>. Die Synthese von diversen RAFT-Sternpolymeren erfolgt oft nicht aus rein akademischem Interesse, sondern ist lediglich der erste Schritt, um Sternpolymere für weitere Arbeiten zugänglich zu machen. Die zweite Gruppe der Arbeiten bezüglich RAFT-Sternpolymerisationen ist kinetischer und theoretischer Natur, wie die Experimente von Monteiro et al.<sup>[89]</sup> oder die Monte-Carlo Simulationen von Zifferer et al.<sup>[88,130]</sup>. Diese Arbeiten helfen die Synthese von Sternpolymeren mittels RAFT-Polymerisationen besser zu verstehen. Die Ergebnisse solcher Arbeiten dienen dazu, die Sternpolymersynthese besser planen zu können. Die dritte Gruppe von Veröffentlichungen, die sich mit RAFT-Sternpolymerisationen beschäftigt, beschäftigt sich mit den möglichen Einsatz von RAFT-Sternpolymeren für Spezialanwendungen. Als Beispiel eignen sich die Arbeiten von Stenzel et al., in denen der selbstorganisierende Charakter von Sternpolymeren genutzt wurde, um poröse Filme mit definierten Poren darzustellen<sup>[95]</sup>. Solche Materialien sind als Membrane verwendbar. Mit Hilfe von RAFT-Sternpolymeren lassen sich zudem komplexe Filmstrukturen aufbauen, wie sie zur Darstellung von Filmen, die blaues Licht emittieren, verwendet wurden<sup>[96,97]</sup>.

Rizzardo et al. synthetisierten bifunktionelle RAFT-Agenzien, welche einen Bipyridin-Gruppe als Kern besitzen. Jeweils drei dieser RAFT-Agenzien konnten erfolgreich an ein Rutheniumatom koordinieren, wodurch 6-Arm Sterne gebildet werden. Bei den entsprechenden Polymerisationen wurde ein lichtabsorbierendes Cumarin-Derivat als Monomer verwendet<sup>[98]</sup>. Ähnlich wie bei der Photosynthese erfolgt so ein Energietransfer zum koordinierten Zentralatom, wodurch die vom Polymer absorbierte Strahlung nutzbar gemacht werden soll. Solche Materialien sollen Anwendung in der Nanotechnologie finden. Die faszinierenden Anwendungsbeispiele für RAFT-Sternpolymere betonen, wie groß das Interesse an solchen Materialien ist, woraus ein hohes Interesse an einer leichten Zugänglichkeit zu Sternpolymeren und einem grundlegendem Verständnis von RAFT-Sternpolymerisationen folgt.

Der Vollständigkeit halber sei angemerkt, dass mittels RAFT-Polymerisationen dargestellte Block-Copolymere in geeigneten Lösungsmitteln sternförmige Mizellen bilden, die im weitesten Sinne auch als sternpolymerartige Substanzen aufgefasst werden können<sup>[99]</sup>. Allerdings unterscheiden sich diese Substanzen aufgrund einer fehlenden kovalenten Bindung der Arme von Sternpolymeren im eigentlichen Sinne.

Die Kombination unterschiedlicher lebender Polymerisationstechniken zur Darstellung komplexer Strukturen ist ebenfalls möglich. Ein Beispiel ist ein Drei-Arm-Stern, bei dem der erste Arm aus Polystyrol, der zweite aus Polydioxepan und der dritte aus Polymethylmethacrylat besteht, wobei die Polystyrol- und Polymethylmethacrylat-Arme mittels RAFT-Polymerisation dargestellt wurden, während der Polydioxepan-Arm mittels einer ringöffnenden Polymerisation synthetisiert wurde<sup>[100]</sup>.

### 3.4 Molekulargewichtsverteilungen

Synthetische Polymere besitzen kein einheitliches Molekulargewicht, wie es für niedermolekulare Verbindungen der Fall ist. Lediglich biologische Systeme sind dazu in der Lage, Makromoleküle mit einheitlicher Molmasse darzustellen. Um eine Verteilung zu beschreiben ist die Verwendung von charakteristischen Kenngrößen erforderlich. Die wichtigsten dieser Kenngrößen sind das Zahlenmittel der Molekulargewichtsverteilung,  $\overline{M}_n$ , und das Gewichtsmittel der Molekulargewichtsverteilung  $\overline{M}_w$ . Das Zahlenmittel einer Molekulargewichtsverteilung folgt aus dem Stoffmengenanteil der Moleküle mit der Kettenlänge  $i$ ,  $x_i$ , und dem Molekulargewicht der Moleküle mit der Kettenlänge  $i$ ,  $M_i$ , wie in Gleichung 6 dargestellt ist. Der Stoffmengenanteil kann auch über die Zahl der Moleküle der Kettenlänge  $i$ ,  $N_i$ , ausgedrückt werden, wodurch sich der Ausdruck für  $\overline{M}_n$  etwas umständlicher wird.

$$\overline{M}_n = \sum_{i=1}^{\infty} x_i M_i = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i} \quad (7)$$

Das Gewichtsmittel einer Molekulargewichtsverteilung folgt in analoger Weise aus dem Gewichtsanteil der Moleküle mit der Kettenlänge  $i$ ,  $w_i$ , und dem Molekulargewicht der Moleküle mit der Kettenlänge  $i$ ,  $M_i$ , wie in Gleichung 7 dargestellt ist.

$$\overline{M}_w = \sum_{i=1}^{\infty} w_i M_i = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i^2}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i} \quad (8)$$

Eine weitere wichtige Kenngröße ist der Polydispersitätsindex *PDI*. Er ergibt sich aus dem Quotienten von Gewichts- und Zahlenmittel einer Molmassenverteilung (s. Gleichung 9) und

ist ein Maß für die Breite der Molekulargewichtsverteilung. Bei einer Reinsubstanz mit einer einheitlichen Kettlänge, sind Stoffmengen- und Massenanteil gleich, woraus folgt, dass  $\overline{M}_n$  und  $\overline{M}_w$  identisch sind. Ein solcher Fall hätte einen *PDI* von 1 zur Folge.

$$PDI = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \quad (9)$$

Für eine Molekulargewichtsverteilung in Form einer Poisson-Verteilung kann die Polydispersität auch über den mittleren Polymerisationsgrad  $\overline{P}_n$  ausgedrückt werden (Gleichung 10), wobei der Polymerisationsgrad die Kettenlänge eines Polymers in Monomereinheiten angibt.

$$PDI = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} = 1 + \frac{1}{\overline{P}_n} \quad (10)$$

Aus der Herleitung der Polydispersität für konventionelle radikalische Polymerisationen unter stationären Bedingungen wird ein *PDI* von 1.5 für den Fall erwartet, dass die Terminierung der Radikale über Kombination erfolgt<sup>[101,102]</sup>. Wenn die Terminierung über Disproportionierung erfolgt wird ein *PDI* von 2 erhalten. Da aber bei einer Polymerisation Monomerkonzentration, Initiatorkonzentration und gegebenenfalls Temperatur höchstens näherungsweise konstant sind, werden bei nicht lebenden radikalischen Polymerisationen *PDI*-Werte größer als 1.5 erhalten. Für eine ideale lebende Polymerisation nimmt die Molekulargewichtsverteilung die Form einer Poisson-Verteilung an. Somit kann aus experimentell gefundenen Molmassenverteilungen mit *PDI*-Werten kleiner 1.5 auf eine kontrollierte Polymerisation geschlossen werden. Die Polydispersität dient somit als Gütekriterium für die Polymerisationskontrolle<sup>[101]</sup>. Es ist anzumerken, dass die Polydispersität von Sternpolymeren nichts über die Molmassenverteilungen der einzelnen Arme aussagt. Es wird lediglich erwartet, dass ein Sternpolymer kleinere *PDI*-Werte als die einzelnen Arme aufweist, da eine statistische Kopplung der Molmassenverteilungen der einzelnen Arme vorliegt.

Es besteht die Möglichkeit Molmassenverteilungen als Massenverteilungen oder Zahlenverteilungen darzustellen. Dabei ist die gängige Darstellung die Massenverteilung mit logarithmischer Massenskala. Eine Zahlenverteilung kann in eine Massenverteilung transformiert werden, indem für alle Kettenlängen die Summe der Makromoleküle gleicher

Kettenlänge mit ihrer Molemasse multipliziert werden. Dieser Vorgang kann erforderlich sein, wenn aus analytischen Gründen Zahlenverteilungen vorliegen, wie es bei der Detektion von RAFT-Gruppen mittels eines UV-Detektors der Fall ist.

Während bei nicht lebenden radikalischen Polymerisationen die Kettenlänge durch den Quotienten von der Propagationsgeschwindigkeit und der Terminierungsgeschwindigkeit gegeben wird, zeigt sich bei lebenden Polymerisationen ein anders Bild. Bei einer idealen lebenden Polymerisation entspricht die Anzahl der Polymerketten der Anzahl der lebenden Zentren. Daraus folgt, dass das Zahlenmittel der Molekulargewichtsverteilung durch den Quotienten der Massenkonzentration des gebildeten Polymers und der molaren Konzentration des Kontrollagens gegeben ist. Bei RAFT-Polymerisationen beträgt die Anzahl der Polymerketten jedoch nicht der Anzahl an RAFT-Molekülen, sondern der Summe der RAFT-Moleküle und des gebildeten toten Materials. Die Anzahl der toten Polymerketten kann aus der Einwaage des Initiators  $c_1^0$ , der Initiatoreffektivität  $f$ , dem Geschwindigkeitskoeffizienten des Initiatorzerfalls  $k_d$ , der Reaktionszeit und der Anzahl der bei der Terminierung gebildeten Polymerketten berechnet werden. Die Masse des gebildeten Polymer lässt sich aus dem fraktionellen Monomerumsatz  $X$ , der Ausgangskonzentration des Monomers  $c_M^0$  und der Molmasse des Monomers  $M_{\text{Monomer}}$  berechnen. Zudem muss berücksichtigt werden, dass bei 0% Monomerumsatz das Zahlenmittel der Molekulargewichtsverteilung dem Molekulargewicht des RAFT-Agens entspricht. Somit folgt als theoretischer Wert für das Zahlenmittel der Molekulargewichtsverteilungen bei RAFT-Polymerisationen Gleichung 11. Da bei vielen RAFT-Polymerisationen die Zahl der initiiierenden Radikale im Verhältnis zu der RAFT-Konzentration vernachlässigbar klein ist, wird häufig das tote Polymer bei der Herleitung von Gleichung 11 vernachlässigt, wodurch sich der Ausdruck vereinfacht. Für die Berechnungen der theoretischen Zahlenmittel der Molekulargewichtsverteilung wurde in dieser Arbeit das tote Polymer berücksichtigt.

$$\overline{M}_n^{\text{theo}} = \frac{X \cdot c_M^0 \cdot M_{\text{Monomer}}}{c_{\text{RAFT}}^0 + c_1^0 d f (1 - e^{-k_d t})} + M_{\text{RAFT}} \approx \frac{X \cdot c_M^0 \cdot M_{\text{Monomer}}}{c_{\text{RAFT}}^0} + M_{\text{RAFT}} \quad (11)$$

### 3.5 Besonderheiten bei der Analyse von Sternpolymeren

Die Änderung der Polymereigenschaften aufgrund einer Variation der Topologie beruht vor allem auf zwei Aspekten. Zum einem ist die lokale Polymerdichte bei linearen Polymeren geringer als es bei verzweigten Polymeren der Fall ist<sup>[103]</sup>. Zum anderem sind Bewegungen

der Makromoleküle aufgrund von Verzweigungen eingeschränkt<sup>[104]</sup>. Die beiden genannten Aspekte führen dazu, dass Sternpolymere ein kleineres Volumen einnehmen als lineare Makromoleküle gleicher Molmasse<sup>[105]</sup>. Die Routinemethode zur Aufnahme von Molmassenverteilung, die Gelpermeationschromatographie (GPC), beruht auf einer Trennung der Makromoleküle nach ihrem hydrodynamischen Volumen. Das hydrodynamische Volumen ist das Volumen, das ein Makromolekül in Lösung einnimmt. Es ist zweckmäßig diesen Größenunterschied der Polymerknäuel in Abhängigkeit der Topologie durch eine Kenngröße auszudrücken. Das in der Literatur etablierte Zimm-Stockmayer Verhältnis setzt sich aus dem Quotienten der Gyrationradien von verzweigtem, und linearem Polymeren gleicher Molmasse zusammen<sup>[105,106]</sup>. Da in dieser Arbeit ausschließlich der Sonderfall für verzweigte Polymere, die Sternpolymere, betrachtet werden, ergibt sich folgende Definition für das Zimm-Stockmayer Verhältnis  $g_H$ :

$$g_H = \frac{R_{H,\text{Stern}}}{R_{H,\text{linear}}} < 1 \quad (12)$$

Dabei ist  $R_{H,\text{Stern}}$  der hydrodynamische Radius des Sternpolymeren und  $R_{H,\text{linear}}$  der hydrodynamische Radius einer linearen Polymerkette gleichen Molekulargewichts. Da aufgrund des Verzweigungspunktes (dem Kern) die maximale Längenausdehnung eines Sternpolymers kleiner ist als die eines linearen Polymeren gleicher Molmasse, ist  $g_H$  immer kleiner als 1. Es ist zu beachten, dass  $g_H$  mit zunehmender Löslichkeit des Polymeren abnimmt<sup>[105]</sup>, weshalb die Wahl des Lösungsmittels und der Temperatur einen Einfluss auf die  $g_H$ -Werte hat. Die Bedingungen unter denen sich eine Polymerkette in Lösung pseudoideal verhält werden  $\theta$ -Bedingungen genannt. Unter  $\theta$ -Bedingungen stimmen die Wechselwirkungen von Lösungsmittel und Polymerkette mit denen von Polymersegmenten untereinander überein<sup>[107]</sup>.

Erste theoretische Arbeiten, die sich mit den Verhältnissen der Radien von verzweigten und linearen Polymeren beschäftigen, gehen auf Zimm zurück<sup>[108]</sup>. Für das Verhältnis von hydrodynamischen Radien von Sternpolymeren und linearen Polymeren haben Zimm und Fixman folgende Beziehung hergeleitet:<sup>[103,109]</sup>

$$g_H = \frac{\sqrt{f}}{2 - f + (f - 1)\sqrt{2}} \quad (13)$$

Dabei ist  $f$  die Anzahl der Arme eines Sternpolymeren. Die von der Zimm-Fixman-Gleichung erhaltenen  $g_H$ -Werte sind kleiner als experimentelle Daten. Eine bessere Beschreibung der experimentellen Daten wird durch die empirisch ermittelte Roovers-Gleichung erreicht:<sup>[105]</sup>

$$g_H = \frac{f^{1/4}}{\sqrt{2 - f + (f - 1)\sqrt{2}}} \quad (14)$$

Für nichtlineare Polymerketten empfiehlt sich die Verwendung eines GPC-Tripeldetektionsaufbaus für die Bestimmung der absoluten Molmasse. Bei einem solchen Aufbau wird das nach dem hydrodynamischen Volumen getrennte Polymer mit einem RI-Detektor, einem Lichtstreuungsdetektor und einem Viskosimeter analysiert. Während über den RI-Detektor die Konzentration des Polymeren ermittelt wird, liefert die Lichtstreuung das absolute Molekulargewicht des Polymers. Die Viskosimeter-Daten erlauben Rückschlüsse auf die Topologie der untersuchten Polymerproben. Somit kann bei Verwendung eines Tripel-Detektor das Polymer, wenn auch mit großem experimentellem Aufwand, vollständig charakterisiert werden.

### 3.6 Motivation dieser Arbeit

Wie bereits beschrieben, werden lebende Polymerisationen bevorzugt für die Darstellung von komplizierten Polymerarchitekturen verwendet. In dieser Arbeit wird die RAFT-Technik zur Darstellung von Z-Gruppen-Sternpolymeren eingesetzt. Vor einem industriellen Hintergrund sind eine unkomplizierte RAFT-Agenssynthese und einfaches Polymerisationsverhalten zu bevorzugen. Die limitierenden Faktoren für die Synthese von engverteilten Sternpolymeren mit definierter Armzahl werden charakterisiert und im weiteren Verlauf quantifiziert.



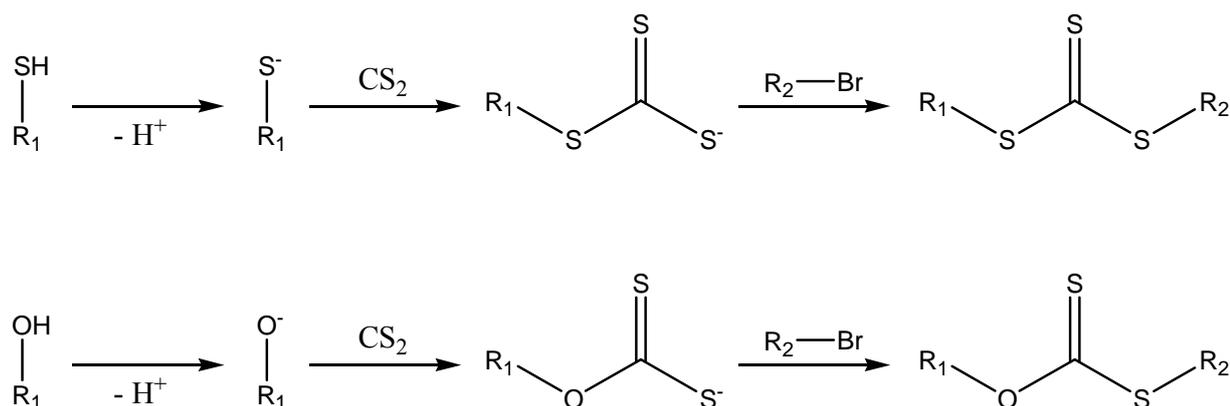
## 4 Synthesen

### 4.1 Einleitung

Wie bereits diskutiert, haben RAFT-Polymerisationen gegenüber anderen lebenden Polymerisationen den großen Vorteil, dass sie sehr leicht durchzuführen sind. Abgesehen von der Wahl der Initiatoren können RAFT-Polymerisationen unter exakt denselben Reaktionsbedingungen wie konventionelle radikalische Polymerisationen durchgeführt werden. Dies resultiert u.U. in einen Kostenvorteil gegenüber anderen lebenden Polymerisationstechniken. Um den Wettbewerbsvorteil, den die RAFT-Polymerisationen genießen, zu halten und gegebenenfalls auszubauen, ist eine einfache Zugänglichkeit der RAFT-Agenzien notwendig. Somit sind vor allem RAFT-Agenzien, die sich in einer einfachen Eintopfsynthese aus kostengünstigen Edukten mit guten Ausbeuten synthetisieren lassen, von Interesse. Dieser Aspekt gilt auch für Forschungsgruppen, die sich mit Polymeren beschäftigen, aber weder die Ausstattung noch die Expertise für komplizierte organische Synthesen besitzen.

Beim Aufbau von RAFT-Agenzien mit möglichst vielen funktionellen Gruppen, eignet sich die Funktionalisierung mit RAFT-Gruppen von dendritischen Kernen, wie Stenzel et al. gezeigt haben<sup>[93]</sup>. Solche mehrstufigen Synthesen liefern hervorragende RAFT-Agenzien für die Synthese von Sternpolymeren. Aufgrund des hohen synthetischen Arbeitsaufwandes und der Verwendung von kostenintensiven Edukten ist dieser Weg zu multifunktionellen RAFT-Agenzien nur bedingt geeignet. Um das Polymerisationsverhalten von multifunktionellen RAFT-Agenzien detailliert zu untersuchen, werden bereits für Vortest Substanzmengen des RAFT-Agens im Gramm-Bereich benötigt. Daher muß für diese Arbeit ein wesentlich weniger aufwendiger und weniger kostenintensiver Ansatz zur Synthese von multifunktionellen RAFT-Agenzien gefunden werden.

Für die RAFT-Agenssynthesen wurde ein allgemeines Prinzip der RAFT-Agenssynthese verwendet, welches in Abbildung 13 veranschaulicht ist. Ein Thiol oder Alkohol wird mittels einer Base deprotoniert, an die deprotonierte Spezies erfolgt die Addition von CS<sub>2</sub>, wonach das gebildete Anion S<sub>N</sub>2-artig an ein Organohalogenid, addiert.



**Abbildung 13:** Prinzip der verwendeten RAFT-Agentsynthese für Trithiocarbonate (oben) und Xanthate (unten).

Der in Abbildung 13 dargestellte allgemeine Syntheseweg für Trithiocarbonate wurde von Myadunne et al.<sup>[123]</sup> bereits zur Darstellung eines tetrafunktionellen RAFT-Agens aus einem tetrafunktionellen Thiol erfolgreich durchgeführt. Das dabei verwendete Thiol ist kommerziell erhältlich und eignet sich somit hervorragend für Synthesen von multifunktionellen RAFT-Agenzien, da praktisch alle oben genannten Ansprüche an eine einfache RAFT-Synthese gegeben sind. Aufbauend auf diese Vorarbeit wurden in dieser Arbeit eine Reihe weiterer RAFT-Agenzien dargestellt.

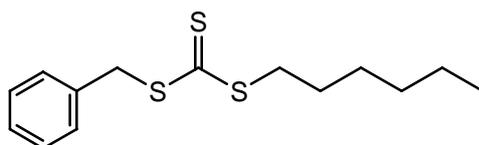
In Anlehnung an eine Veröffentlichung von Stenzel und Davis<sup>[87]</sup> wurden die von Stenzel et al. als RAFT-Säure bezeichneten Vorstufen für multifunktionelle RAFT-Agenzien **5** und **13** dargestellt. Die Mehrstufensynthesen von RAFT-Agenzien wurde in dieser Arbeit nur am Rande vorgestellt werden, da Arbeit Eintopfreaktionen bevorzugt wurden.

Um RAFT-Agenzien bei Polymerisationen zu testen, ist es erforderlich, dass diese in reiner Form vorliegen. Die Isolierung des reinen RAFT-Agens kann jedoch schnell den Aufwand der Synthese übersteigen. Bei Wahl geeigneter Synthesebedingungen und RAFT-Agenzien ist eine säulenchromatographische Reinigung der Rohprodukte nicht erforderlich. Dies gilt für die in dieser Arbeit dargestellten Substanzen mit bis zu drei RAFT-Gruppen pro Molekül, da die Nebenprodukte mit geeigneten Lösungsmitteln extrahiert werden können und die Edukte im Vakuum leicht flüchtig sind. Dieses Ergebnis ist in soweit von Interesse, da in Polymerisationen mit trifunktionellen RAFT-Agenzien bereits Sternpolymere gebildet werden, und somit in einer einfachen Eintopfsynthese aus Standardchemikalien ohne aufwendige Reinigung der Produkte Stern-RAFT-Agenzien erhältlich sind.

Ab tetrafunktionellen RAFT-Agenzien jedoch verhindert die Viskosität des Rohprodukts, dass die Edukte im Vakuum entfernt werden können, und zudem entstehen nicht flüchtige Nebenprodukte.

Die Ausbeute bei der Darstellung eines multifunktionellen Agens beträgt die Ausbeute der analogen Darstellung eines monofunktionellen Agens hoch der Anzahl der zu funktionalisierenden Gruppen. Wenn bei der Synthese eines monofunktionellen Agens die Ausbeute pro funktionelle Gruppe 70% beträgt, so beträgt die Ausbeute bei einer analogen Synthese eines 8-fach funktionalisierten Substrats ( $0.7^8 = 0.06$ ) nur 6%. Somit wird mit steigender Anzahl an zu funktionalisierenden Gruppen eine Abnahme der Ausbeute bereits aus rein statistischen Betrachtungen erwartet.

## 4.2 Trithiocarbonate mit Benzyl-Abgangsgruppen



**1**

*Benzyl-hexyl-trithiocarbonat 1* Zu einer 1-Hexanthiol-Lösung (1.00g, 8.46 mmol) in Chloroform (50 mL) wurde Triethylamin (1.41 mL, 1.03 g, 10.2 mmol, 1.2 eq) gegeben. Nachdem die Reaktionslösung 1 h bei Raumtemperatur gerührt wurde, erfolgte tropfenweise erst die Zugabe von CS<sub>2</sub> (5 mL) und dann die Zugabe von Benzylbromid (1.21 mL, 1.74 g, 10.1 mmol, 1.2 eq). Die Reaktionslösung wurde 15 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend durch Zugabe von 10%iger HCl-Lösung (50 mL) abgebrochen. Die organische Phase wurde abgetrennt und zweimal mit Wasser (50 mL) gewaschen. Nach Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, wurde das Lösungsmittel und die nicht reagierten Edukte im Vakuum entfernt. 2.41 g (99%) **1** wurde als gelbe Flüssigkeit erhalten. Die aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Daten bestimmte Reinheit von **1** betrug 99%.

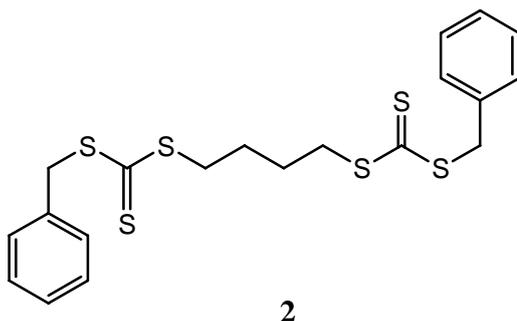
<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 0.89 (t, *J* = 7.1 Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.35 (m, 6 H, CH<sub>2</sub>), 1.71 (p, *J* = 7.2 Hz, 2 H, -S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 3.37 (t, *J* = 7.4 Hz, 2 H, S-CH<sub>2</sub>), 4.62 (s, 1 H, CH<sub>2</sub>), 7.35 (m, 5 H, H<sub>ar</sub>).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 13.96 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{-CH}_2$ ), 22.45 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ), 27.90 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ), 28.56 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ), 31.25 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ), 37.03 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ), 41.31 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ), 127.69 ( $\underline{\text{C}}_{\text{ar}}\text{H}$ ), 128.65 ( $\underline{\text{C}}_{\text{ar}}\text{H}$ ), 129.22 ( $\underline{\text{C}}_{\text{ar}}\text{H}$ ), 135.07 ( $\underline{\text{C}}_{\text{ar}}$ ), 223.78 ( $\underline{\text{C}}=\text{S}$ ).

**DCI-MS:**

Gefunden:  $m/z$  285.1 ( $\text{M} + \text{H}^+$ ), 302.2 ( $\text{M} + \text{NH}_4^+$ ), 319.2 ( $\text{M} + \text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$ ), 586.3 ( $2\text{M} + \text{NH}_4^+$ ).

Berechnet:  $m/z$  285.08 ( $\text{M} + \text{H}^+$ ), 302.10 ( $\text{M} + \text{NH}_4^+$ ), 319.12 ( $\text{M} + \text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$ ), 586.17 ( $2\text{M} + \text{NH}_4^+$ ).



*1,4-Butandiy-l-bis(benzyl-trithiocarbonat) 2* Zu einer 1,4-Butandithiol-Lösung (1.00 mL, 1.05 g, 8.46 mmol) in Chloroform (50 mL) wurde Triethylamin (2.62 mL, 1.91 g, 18.9 mmol, 2.2 eq) gegeben. Nachdem die Reaktionslösung 1 h bei Raumtemperatur gerührt wurde, erfolgte tropfenweise erst die Zugabe von  $\text{CS}_2$  (50 mL) und dann die Zugabe von Benzylbromid (2.24 mL, 3.23 g, 18.9 mmol, 2.2 eq). Die Reaktionslösung wurde 15 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend durch Zugabe von 10%iger HCl-Lösung (50 mL) abgebrochen. Die organische Phase wurde abgetrennt und zweimal mit Wasser (50 mL) gewaschen. Nach Trocknen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , wurde das Lösungsmittel und die nicht reagierten Edukte im Vakuum entfernt. 2.92 g (75%) **2** wurde als gelbe Flüssigkeit erhalten. Die aus dem  $^1\text{H-NMR}$ -Daten bestimmte Reinheit von **2** betrug 98%.

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 1.182 (m, 4 H,  $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ), 3.39 (m, 2 H,  $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ), 4.60 (s, 2 H,  $\underline{\text{C}}\text{H}$ ), 7.30 (m, 10 H,  $\underline{\text{H}}_{\text{ar}}$ ).

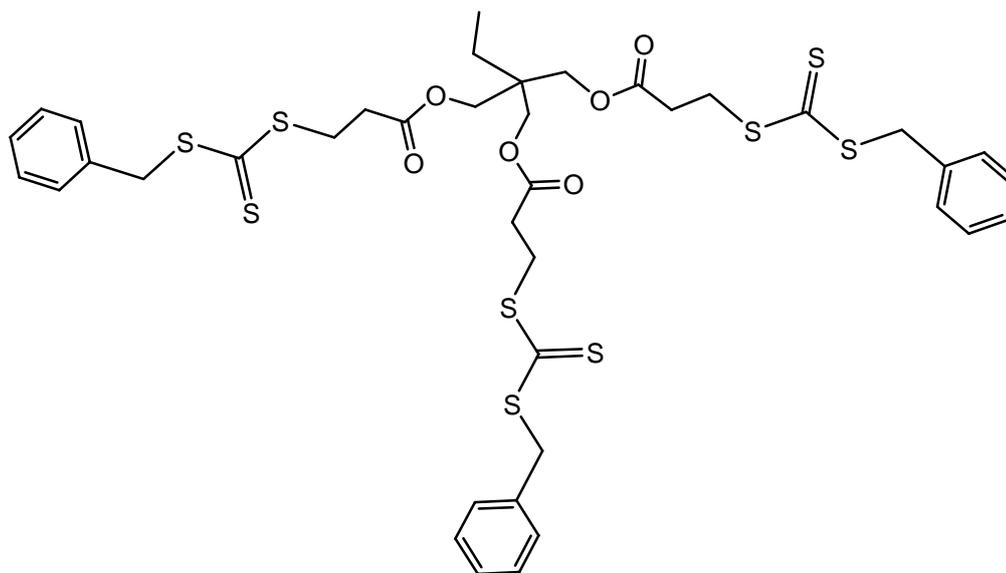
**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 27.32 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ), 36.06 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ), 41.41 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ), 127.74 ( $\underline{\text{C}}_{\text{ar}}\text{H}$ ), 128.67 ( $\underline{\text{C}}_{\text{ar}}\text{H}$ ), 129.22 ( $\underline{\text{C}}_{\text{ar}}\text{H}$ ), 134.92 ( $\underline{\text{C}}_{\text{ar}}$ ), 223.22 ( $\underline{\text{C}}=\text{S}$ ).

**DCI-MS:**

Gefunden:  $m/z$ . 455.1 ( $\text{M} + \text{H}^+$ ), 472.1 ( $\text{M} + \text{NH}_4^+$ ).

Berechnet:  $m/z$ . 455.01 ( $\text{M} + \text{H}^+$ ), 472.03 ( $\text{M} + \text{NH}_4^+$ ).

**2** wurde bereits 1987 von Sugawara et al. unter anderen Reaktionsbedingungen dargestellt, aber noch nicht als RAFT-Agens eingesetzt<sup>[110]</sup>.

**3**

*Trimethylolpropan-tris-3-(S-benzyl-trithiocarbonyl)propionat* **3** Zu einer Trimethylolpropan-tris(3-mercaptopropionat)-Lösung (1.00 mL, 1.21 g, 3.04 mmol) in Chloroform (50 mL) wurde Triethylamin (1.52 mL, 1.11 g, 10.9 mmol, 3.6 eq) gegeben. Nachdem die Reaktionslösung 1 h bei Raumtemperatur gerührt wurde, erfolgte tropfenweise erst die Zugabe von CS<sub>2</sub> (5 mL) und dann die Zugabe von Benzylbromid (1.30 mL, 1.87 g, 10.9 mmol, 3.6 eq). Die Reaktionslösung wurde 15 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend durch Zugabe von 10%iger HCl-Lösung (50 mL) abgebrochen. Die organische Phase wurde abgetrennt und zweimal mit Wasser (50 mL) gewaschen. Nach Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, wurde das Lösungsmittel und die nicht reagierten Edukte im Vakuum entfernt. 2.73 g (99%) **3** wurde als gelbes Öl erhalten. Die aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Daten bestimmte Reinheit von **3** betrug 99%.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 0.88 (t, *J* = 7.6 Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.47 (q, *J* = 7.6 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2.79 (t, *J* = 7.0 Hz, 6 H, CH<sub>2</sub>), 3.62 (t, *J* = 7.0 Hz, 6 H, CH<sub>2</sub>), 4.05 (s, 6 H, CH<sub>2</sub>), 4.61 (s, 6 H, CH), 7.32 (m, 15 H, H<sub>ar</sub>).

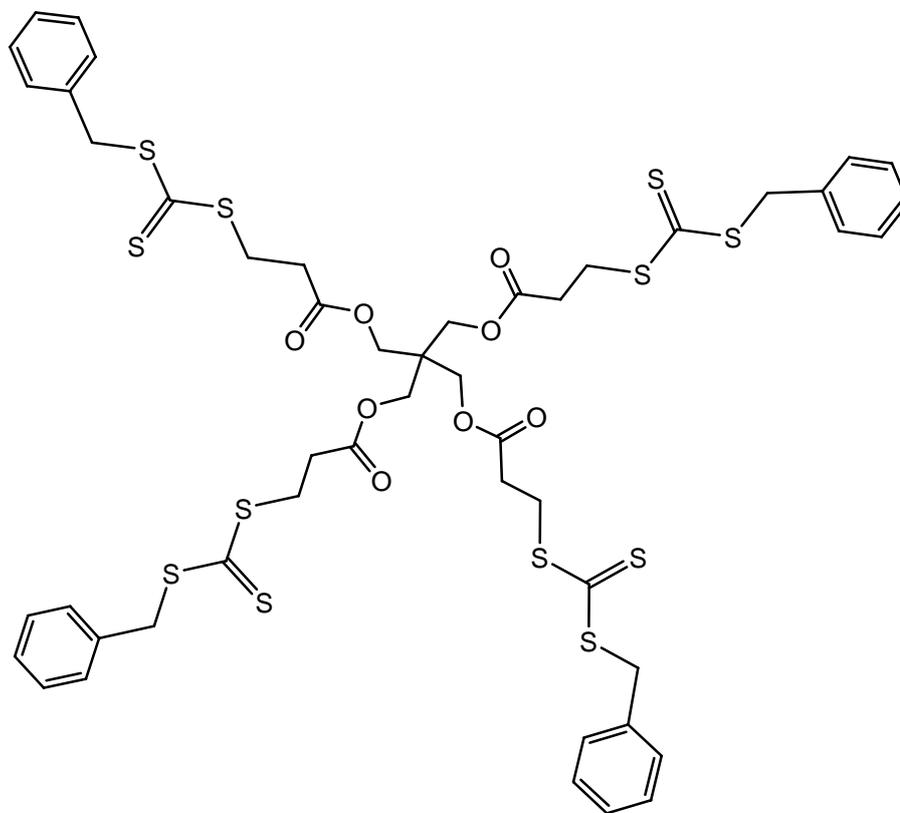
<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 7.34 (CH<sub>3</sub>), 23.02 (CH<sub>3</sub>-CH), 31.23 (C(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>), 33.07 (CH<sub>2</sub>), 33.13 (CH<sub>2</sub>), 40.73 (CH<sub>2</sub>), 64.12 (CH<sub>2</sub>), 127.79 (C<sub>ar</sub>H), 128.69 (C<sub>ar</sub>H), 129.24 (C<sub>ar</sub>H), 134.79 (C<sub>ar</sub>), 170.96 (C=O), 221.98 (C=S).

#### ESI-MS:

Gefunden: m/z 897.07(M + H<sup>+</sup>), 914.10 (M + NH<sub>4</sub><sup>+</sup>).

Berechnet: m/z 899.07(M + H<sup>+</sup>), 914.09 (M + NH<sub>4</sub><sup>+</sup>).

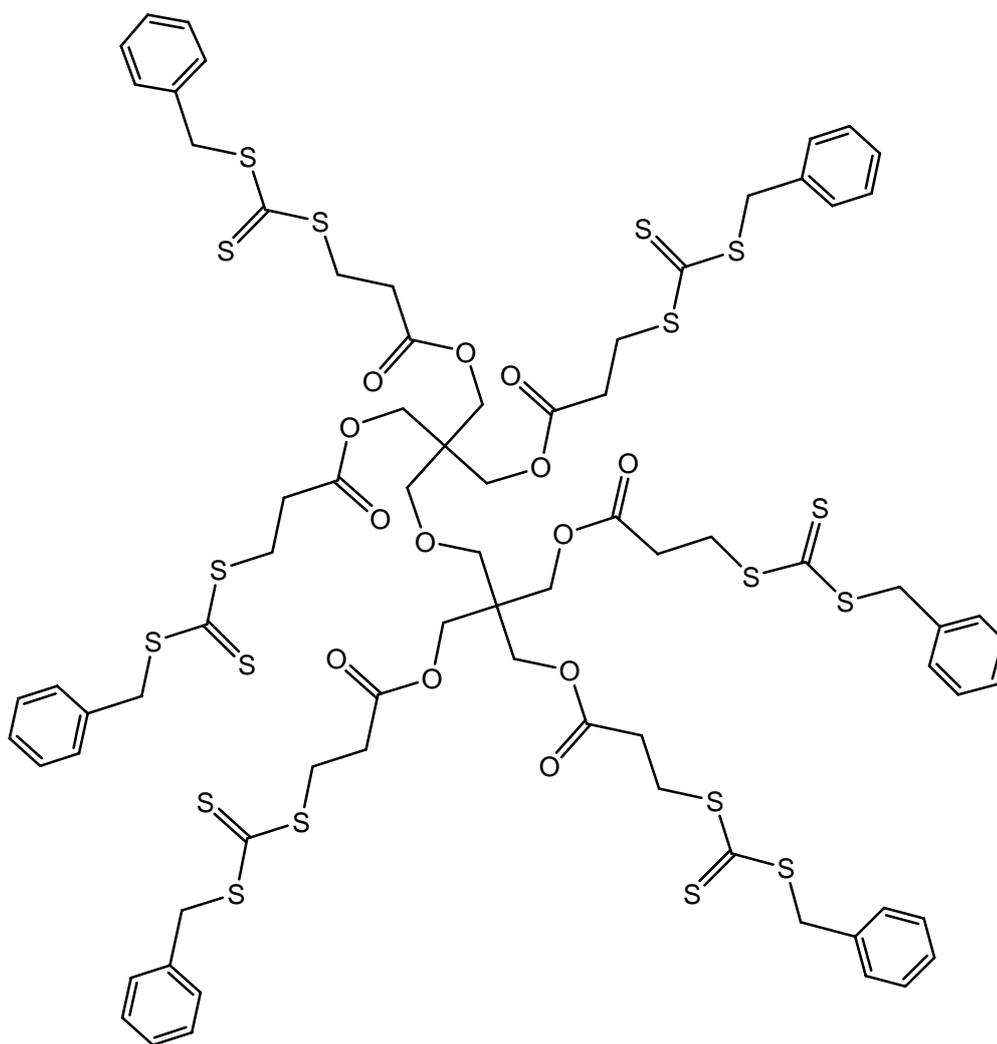
Eine alternativer zweistufiger Syntheseweg für **3** wurde von Stenzel et al. vorgestellt<sup>[111,112]</sup>. Dabei wurde **6** als Edukt verwendet.



4

*Pentaerythritoltetrakis(3-(S-benzyltrithiocarbonyl)propionat)* **4**<sup>[123]</sup> Zu einer Lösung von Pentaerythritol tetrakis(3-mercaptopropionat) (4.80 g, 9.82 mmol) und CS<sub>2</sub> (5 mL) in Dichlormethan (30 mL) wurde eine Triethylamin-Lösung (11.1 mL, 8.10 g, 80.0 mmol, 8 eq) in Dichlormethan (20 mL) gegeben. Nachdem die Reaktionslösung 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt wurde, erfolgte tropfenweise die Zugabe von Benzylbromid (4.59 mL, 6.61 g, 38.5 mmol, 4 eq). Die Reaktionslösung wurde 3 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend durch Zugabe von 10%iger HCl-Lösung (50 mL) abgebrochen. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase 2 × mit Ethylacetat (75 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, wurde das Lösungsmittel und die nicht reagierten Edukte im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Pentan/Essigester 3:1, R<sub>f</sub> = 0.38) gereinigt. 4.60 g (41%) Pentaerythritoltetrakis(3-(S-benzyltrithiocarbonyl)propionat) **4** wurde als gelbes Öl erhalten. Die aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Daten bestimmte Reinheit von **4** betrug 96%.

<sup>1</sup>H-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 2.72 (d, *J* = 6.9 Hz, 8 H, CH<sub>2</sub>), 3.53 (d, *J* = 6.9 Hz, 8 H, CH<sub>2</sub>), 4.07 (s, 8 H, CH<sub>2</sub>), 4.53 (s, 8 H, CH<sub>2</sub>), 7.23 (m, 20 H, H<sub>ar</sub>).



5

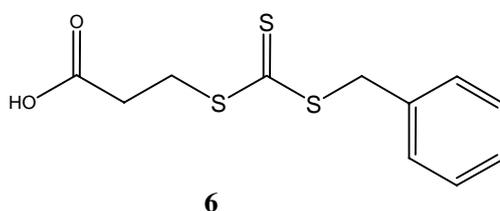
*Dipentaerythritolhexakis(3-(S-benzyltrithiocarbonyl)propionat)* **5** Zu einer Lösung von Dipentaerythritolhexakis(3-mercaptopropionat) (3.92 g, 5.00 mmol) und CS<sub>2</sub> (5 mL) in Dichlormethan (30 mL) wurde eine Triethylamin-Lösung (8.32 mL, 6.01 g, 60.0 mmol, 12 eq) in Dichlormethan (20 mL) gegeben. Nachdem die Reaktionslösung 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt wurde, erfolgte tropfenweise die Zugabe von Benzylbromid (4.16 mL, 5.99 g, 35 mmol, 6.1 eq). Die Reaktionslösung wurde 3 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend durch Zugabe von 10%iger HCl-Lösung (50 mL) abgebrochen. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase 2 × Ethylacetat (75 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, wurde das Lösungsmittel und die nicht reagierten Edukte im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Toluol R<sub>f</sub> = 0, → CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> R<sub>f</sub> =

0.83) gereinigt. 4.39 g (41%) **5** wurde als gelbes Öl erhalten. Die aus dem  $^1\text{H-NMR}$ -Daten bestimmte Reinheit von **5** betrug 98%.

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 2.70 (d,  $J = 6.8$  Hz, 12 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.52 (d,  $J = 6.8$  Hz, 12 H,  $\text{CH}_2$ ), 4.04 (s, 12 H,  $\text{CH}_2$ ), 4.52 (s, 12 H,  $\text{CH}_2$ ), 7.23 (m, 30 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 31.20 ( $\text{C}(\text{CH}_2)_3$ ), 32.98 ( $\text{CH}_2$ ), 41.52 ( $\text{CH}_2$ ), 42.95 ( $\text{CH}_2$ ), 62.60 ( $\text{CH}_2$ ), 127.78 ( $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 128.68 ( $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 129.24 ( $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 134.73 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 170.75 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 222.60 ( $\text{C}=\text{S}$ ).

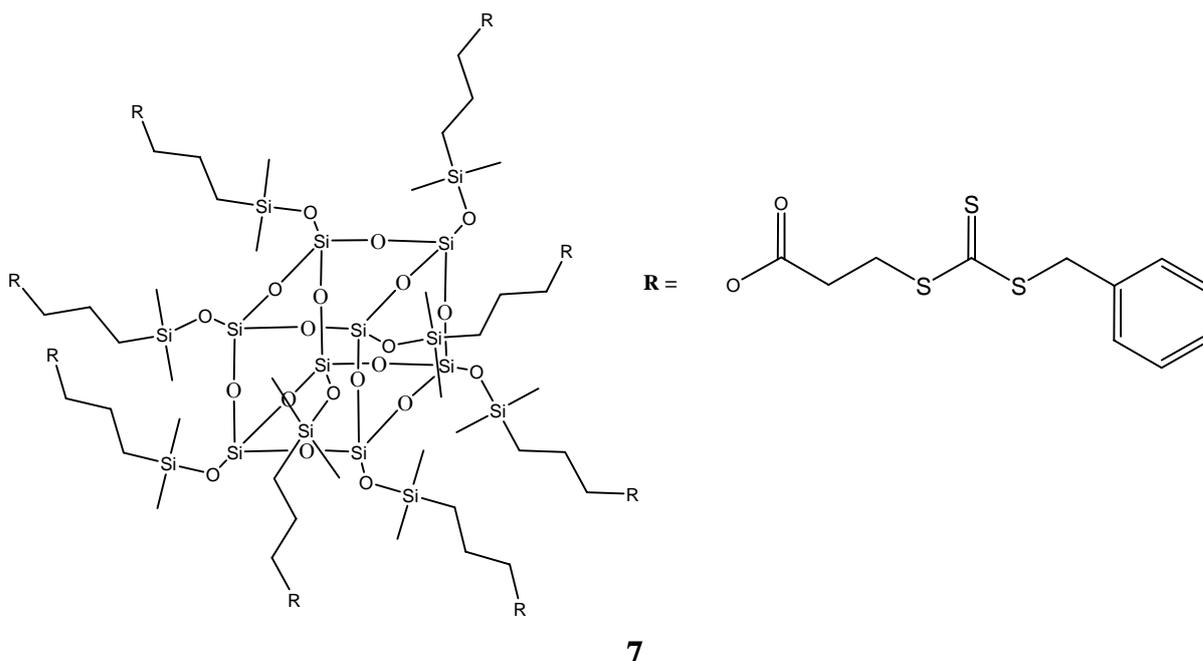
**5** wurde 2002 von Mayadunne et al. ausgehend von anderen Edukten dargestellt<sup>[113]</sup>. Monteiro et al.<sup>[89]</sup> veröffentlichten 2008 den Einsatz von **5** als RAFT-Agens.



3-(3-Benzylsulfanylthiocarbonylsulfanyl)propionsäure<sup>[87]</sup> **6** Zu einer Kaliumhydroxid-Lösung (23.0 g, 0.410 mol, in 125 mL  $\text{H}_2\text{O}$ ) wurde bei Raumtemperatur 3-Mercaptopropionsäure (10 mL, 0.130 mol) gegeben. Nach 30 min erfolgte langsame Zugabe von  $\text{CS}_2$  (15 mL). Nachdem das Gemisch 12 h bei Raumtemperatur gerührt wurde, erfolgte Zugabe von Benzylbromid (15.4 mL, 0.130 mol). Die Reaktionslösung wurde auf 80 °C erwärmt und für weitere 12 h gerührt.

Das Reaktionsgemisch wurde durch Zugabe von konzentrierter Salzsäure angesäuert und mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (4 × 40 mL) extrahiert. Die Vereinigten organischen Phasen wurden mit einer gesättigten  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -Lösung versetzt. Die wässrige Phase wurde durch Zugabe von konzentrierter Salzsäure angesäuert und mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3 × 40 mL) extrahiert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (Pentan | THF | Essigsäure 100:10:1,  $R_f = 0.33$ ) gereinigt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und **6** (6.50 g, 0.024 mmol, 18 %) als hellgelbe Kristalle erhalten. Die aus dem  $^1\text{H-NMR}$ -Daten bestimmte Reinheit von **6** betrug 93%.

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz;  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 2.83 (t, 2H,  $\text{C}_2\text{CO}$ ,  $J = 7.0$  Hz), 3.61 (t, 2H,  $\text{CH}_2\text{S}$ ,  $J = 7.0$  Hz), 4.61 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.27 (m, 5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 10.1 (b, 1H,  $\text{COOH}$ ).



*Octakisdimethyl-3-(3-benzyltrithiocarbonylpropionsäure)propan-1,3-diylsilylbicyclooctasiloxan 7* In Tetrachlorkohlenstoff (10 mL) wurde **6** (0.60 g, 2.2 mmol, 10 eq) gelöst. Zu der Lösung erfolgte tropfenweise Zugabe von Thionylchlorid (0.6 mL). Die Reaktionslösung wurde langsam erhitzt und für 12 h refluxiert. Nachdem das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt wurde, wurde das Produkt zu einer Lösung von Octakisdimethyl-3-propanol-1,3-diylsilylbicyclooctasiloxan (0.31 g, 0.211 mmol) in *N,N*-Dimethylacetamid (50 mL) getropft. Nach Zugabe von Pyridin (0.18 mL, 17.4 g, 2.2 mmol, 10 eq) wurde die Reaktion 6 h bei 60°C unter Stickstoff gerührt. Nachdem die Reaktionslösung im Vakuum auf 1/3 des ursprünglichen Volumens eingeeengt wurde, wurde das Reaktionsgemisch in ein Methanol/Wasser Gemisch gegeben und der gebildete gelbe Feststoff abfiltriert. Der Feststoff wurde unter Vakuum getrocknet, anschließend auf Eis gegeben und mit Chloroform extrahiert. Die organische Phase wurde über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Pentan | Essigester 3:1, R<sub>f</sub> = 0.25) gereinigt. 0.32 g (41%) **7** wurde als gelbes Öl erhalten. Die aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Daten bestimmte Reinheit von **7** betrug 98%.

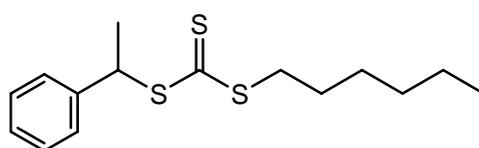
<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 0.00 (s, 48 H, CH<sub>3</sub>), 0.44 (m, 16 H, CH<sub>2</sub>), 1.51 (m, 16 H, CH<sub>2</sub>), 2.60 (t, *J* = 6.8 Hz, 16 H, CH<sub>2</sub>), 3.47 (t, *J* = 6.8 Hz, 16 H, CH<sub>2</sub>), 3.90 (m, 16 H, CH<sub>2</sub>), 4.45 (s, 16 H, CH<sub>2</sub>), 7.16 (m, 40 H, H<sub>ar</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): -0.38 (CH<sub>3</sub>), 13.53 (CH<sub>2</sub>), 22.22 (CH<sub>2</sub>), 31.37 (CH<sub>2</sub>), 33.05 (CH<sub>2</sub>), 41.47 (CH<sub>2</sub>), 67.22 (CH<sub>2</sub>), 127.79 (C<sub>ar</sub>H), 128.70 (C<sub>ar</sub>H), 129.24 (C<sub>ar</sub>H), 134.83 (C<sub>ar</sub>H), 171.34 (C=O), 222.94 (C=S).

**ESI-MS:**

Gefunden: m/z 3598.3 ( $M + 2 \times \text{MeOH} + \text{NH}_4^+$ ), 3603.2 ( $M + 2 \times \text{MeOH} + \text{Na}^+$ ), 1797.2 ( $M + \text{MeOH} + 2 \times \text{Na}^+$ ).

Berechnet: m/z 3598.31 ( $M + 2 \times \text{MeOH} + \text{NH}_4^+$ ), 3603.27 ( $M + 2 \times \text{MeOH} + \text{Na}^+$ ), 1797.12 ( $M + \text{MeOH} + 2 \times \text{Na}^+$ ).

**4.3 Trithiocarbonate mit 1-Phenylethyl-Abgangsgruppen****8**

*Hexyl-1-phenylethyl-trithiocarbonat 8* Zu einer 1-Hexanthiol-Lösung (1.00g, 8.46 mmol) in Chloroform (50 mL) wurde Triethylamin (1.41 mL, 1.03 g, 10.2 mmol, 1.2 eq) gegeben. Nachdem die Reaktionslösung 1 h bei Raumtemperatur gerührt wurde, erfolgte tropfenweise erst die Zugabe von CS<sub>2</sub> (5 mL) und dann die Zugabe von (1-Bromoethyl)benzol (1.39 mL, 1.88 g, 10.1 mmol, 1.2 eq). Die Reaktionslösung wurde 15 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend durch Zugabe von 10%iger HCl-Lösung abgebrochen. Die organische Phase wurde abgetrennt und zweimal mit Wasser (50 mL) gewaschen. Nach Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, wurde das Lösungsmittel und die nicht reagierten Edukte im Vakuum entfernt. 2.49 g (97%) **8** wurde als gelbe Flüssigkeit erhalten. Die aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Daten bestimmte Reinheit von **8** betrug 97%.

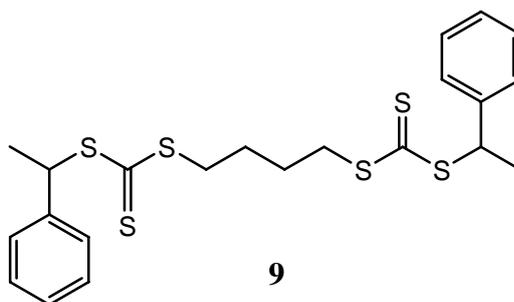
<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 0.89 (t,  $J = 6.7$  Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.35 (m, 6 H, CH<sub>2</sub>), 1.68 (p,  $J = 7.2$  Hz, 2 H, -S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.76 (d,  $J = 7.1$  Hz, 3H, CH<sub>3</sub>-CH), 3.34 (t,  $J = 7.4$  Hz, 2 H, S-CH<sub>2</sub>), 5.38 (q,  $J = 7.1$  Hz, 1 H, CH), 7.35 (m, 5 H, H<sub>ar</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 13.96 (CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 21.34 (CH<sub>3</sub>-CH), 22.44 (CH<sub>2</sub>), 27.90 (CH<sub>2</sub>), 28.56 (CH<sub>2</sub>), 31.25 (CH<sub>2</sub>), 36.79 (CH<sub>2</sub>), 50.03 (CH), 127.63 (C<sub>ar</sub>H), 127.67 (C<sub>ar</sub>H), 128.60 (C<sub>ar</sub>H), 141.16 (C<sub>ar</sub>), 223.07 (C=S).

**DCI-MS:**

Gefunden: m/z 299.1 ( $M + \text{H}^+$ ), 316.2 ( $M + \text{NH}_4^+$ ), 614.3 ( $2M + \text{NH}_4^+$ ).

Berechnet: m/z 299.10 ( $M + \text{H}^+$ ), 316.12 ( $M + \text{NH}_4^+$ ), 614.21 ( $2M + \text{NH}_4^+$ ).



*1,4-Butandiyl-bis(1-phenylethyl-trithiocarbonat)* **9** Zu einer 1,4-Butandithiol-Lösung (1.00 mL, 1.05 g, 8.46 mmol) in Chloroform (50 mL) wurde Triethylamin (2.62 mL, 1.91 g, 18.9 mmol, 2.2 eq) gegeben. Nachdem die Reaktionslösung 1 h bei Raumtemperatur gerührt wurde, erfolgte tropfenweise erst die Zugabe von CS<sub>2</sub> (5 mL) und dann die Zugabe von (1-Bromoethyl)benzol (2.59 mL, 3.50 g, 18.9 mmol, 2.2 eq). Die Reaktionslösung wurde 15 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend durch Zugabe von 10%iger HCl-Lösung (50 mL) abgebrochen. Die organische Phase wurde abgetrennt und zweimal mit Wasser (50 mL) gewaschen. Nach Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, wurde das Lösungsmittel und die nicht reagierten Edukte im Vakuum entfernt. 2.92 g (99%) **9** wurde als gelbe Flüssigkeit erhalten. Die aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Daten bestimmte Reinheit von **9** betrug 97%.

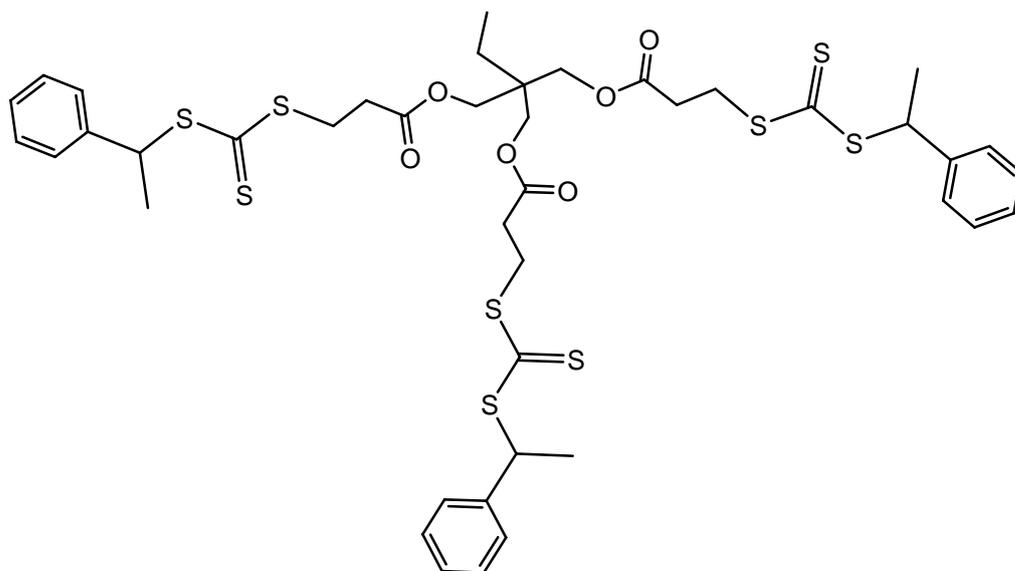
<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 1.76 (d, *J* = 7.1 Hz, 6 H, CH<sub>3</sub>-CH), 1.78 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>), 3.35 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 5.33 (q, *J* = 7.1 Hz, 2 H, CH), 7.33 (m, 10 H, H<sub>ar</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 21.34 (CH<sub>3</sub>-CH), 27.33 (CH<sub>2</sub>), 35.84 (CH<sub>2</sub>), 50.19 (CH), 126.78 (C<sub>ar</sub>H), 127.67 (C<sub>ar</sub>H), 128.63 (C<sub>ar</sub>H), 141.07 (C<sub>ar</sub>), 222.54 (C=S).

**DCI-MS:**

Gefunden: *m/z* 483.1 (M+H<sup>+</sup>), 500.1 (M+NH<sub>4</sub><sup>+</sup>).

Berechnet: *m/z* 483.05 (M+H<sup>+</sup>), 500.07 (M+NH<sub>4</sub><sup>+</sup>).

**10**

*Trimethylolpropan-tris-(3-(S-phenylethyltrithiocarbonyl)propionat)* **10** Zu einer Trimethylolpropan-tris(3-mercaptopropionat)-Lösung (1.00 mL, 1.21 g, 3.04 mmol) in Chloroform (50 mL) wurde Triethylamin (1.52 mL, 1.11 g, 10.9 mmol, 3.6 eq) gegeben. Nachdem die Reaktionslösung 1 h bei Raumtemperatur gerührt wurde, erfolgte tropfenweise erst die Zugabe von CS<sub>2</sub> (5 mL) und dann die Zugabe von (1-Bromoethyl)benzol (1.50 mL, 2.02 g, 10.9 mmol, 3.6 eq). Die Reaktionslösung wurde 15 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend durch Zugabe von 10%iger HCl-Lösung (50 mL) abgebrochen. Die organische Phase wurde abgetrennt und zweimal mit Wasser (50 mL) gewaschen. Nach Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, wurde das Lösungsmittel und die nicht reagierten Edukte im Vakuum entfernt. 2.86 g (99%) Trimethylolpropan-tris-(3-(S-phenylethyltrithiocarbonyl)propionat) **10** wurde als gelbes Öl erhalten. Die aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Daten bestimmte Reinheit von **10** betrug 96%.

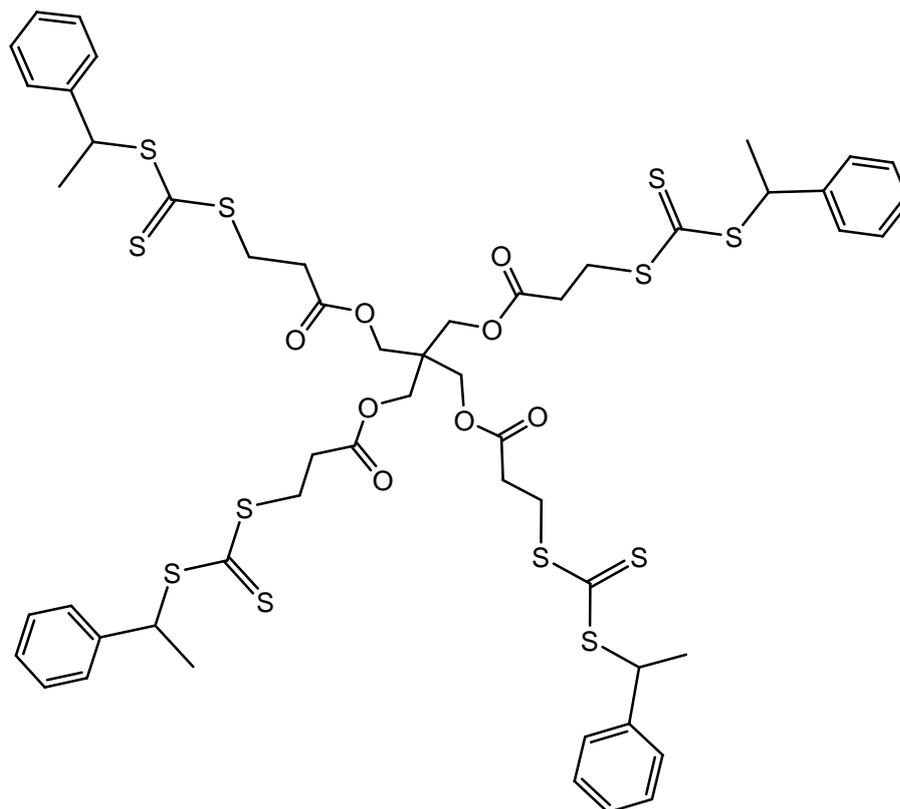
<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 0.87 (t, *J* = 7.6 Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.45 (q, *J* = 7.6 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>) 1.75 (d, *J* = 7.1 Hz, 9 H, CH<sub>3</sub>-CH), 2.76 (t, *J* = 7.0 Hz, 6 H, CH<sub>2</sub>), 3.57 (t, *J* = 7.0 Hz, 6 H, CH<sub>2</sub>), 4.02 (s, 6 H, CH<sub>2</sub>), 5.32 (q, *J* = 7.1 Hz, 3 H, CH), 7.32 (m, 15 H, H<sub>ar</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 7.33 (CH<sub>3</sub>), 21.32 (CH<sub>3</sub>-CH), 26.79 (CH), 30.95 (C(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>), 33.08 (CH<sub>2</sub>), 33.15 (CH<sub>2</sub>), 40.72 (CH<sub>2</sub>), 50.36 (CH<sub>3</sub>), 64.07 (CH<sub>2</sub>), 127.66 (C<sub>ar</sub>H), 127.73 (C<sub>ar</sub>H), 128.64 (C<sub>ar</sub>H), 140.92 (C<sub>ar</sub>), 221.98 (C=S).

#### ESI-MS:

Gefunden: m/z 956.1 (M+NH<sub>4</sub><sup>+</sup>).

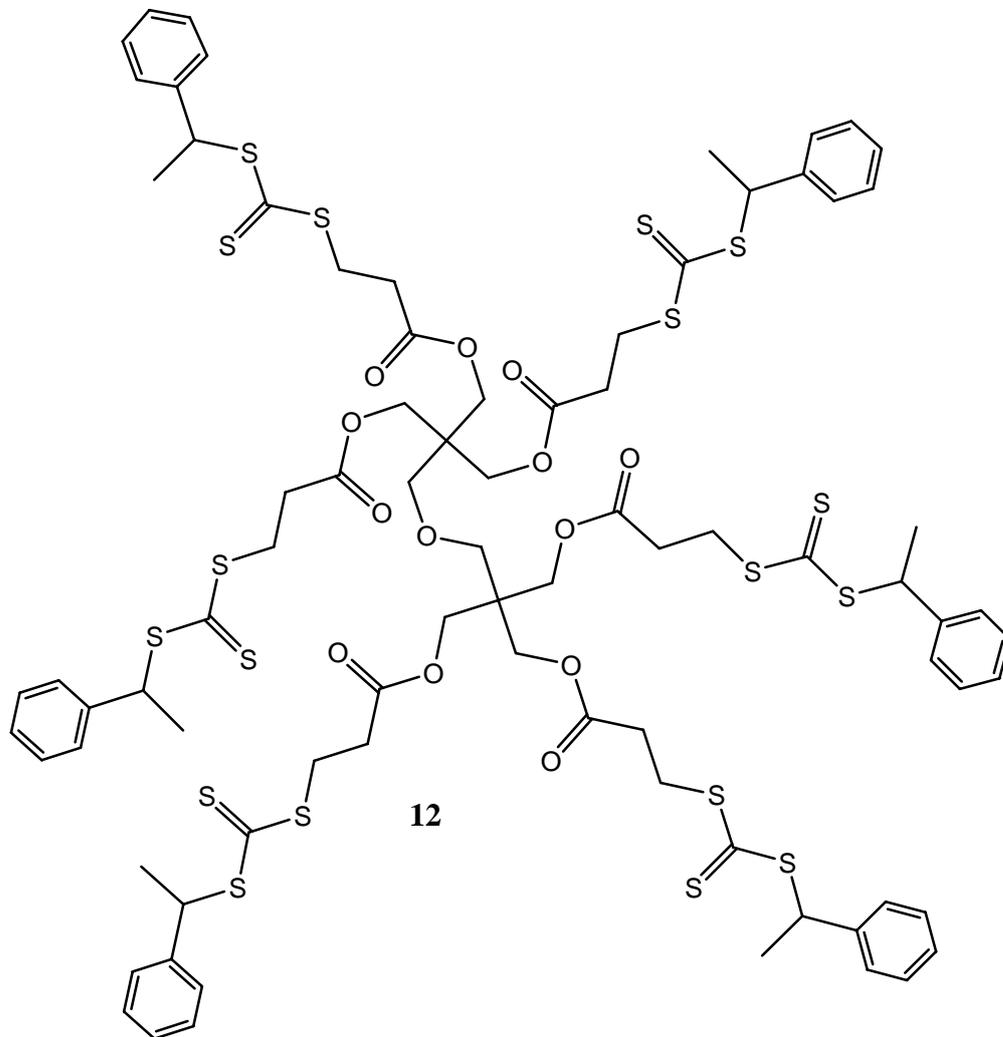
Berechnet: m/z 956.14 (M+NH<sub>4</sub><sup>+</sup>).

**11**

*Pentaerythritol-tetrakis-3-(S-1-phenylethyl-trithiocarbonyl)propionat* **11** Zu einer Pentaerythritol-tetrakis(3-mercaptopropionat)-Lösung (1.44 g, 5.00 mmol) in Chloroform (100 mL) wurde Triethylamin (5.53 mL, 4.04 g, 40.0 mmol, 8.0 eq) gegeben. Nachdem die Reaktionslösung 1 h bei Raumtemperatur gerührt wurde, erfolgte tropfenweise erst die Zugabe von CS<sub>2</sub> (10 mL) und dann die Zugabe von (1-Bromoethyl)benzol (3.02 mL, 4.07 g, 22.0 mmol, 4.1 eq). Die Reaktionslösung wurde 15 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend durch Zugabe von 10%iger HCl-Lösung (50 mL) abgebrochen. Die organische Phase wurde abgetrennt und zweimal mit 100 mL Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, wurde das Lösungsmittel und die nicht reagierten Edukte im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> R<sub>f</sub> = 0.28) gereinigt. 2.98 g (49%) **11** wurde als gelbes Öl erhalten. Die aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Daten bestimmte Reinheit von **11** betrug 96%.

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 1.75 (d, *J* = 7.1 Hz, 12 H, CH<sub>3</sub>-CH), 2.76 (t, *J* = 7.0 Hz, 8 H, CH<sub>2</sub>), 3.56 (t, *J* = 7.0 Hz, 8 H, CH<sub>2</sub>), 4.02 (s, 8 H, CH<sub>2</sub>), 5.32 (q, *J* = 7.1 Hz, 4 H, CH), 7.32 (m, 20 H, H<sub>ar</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 21.32 (CH<sub>3</sub>-CH), 30.92 (C(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>), 32.98 (CH<sub>2</sub>), 40.92 (CH<sub>2</sub>), 50.36 (CH<sub>3</sub>), 62.52 (CH<sub>2</sub>), 127.67 (C<sub>ar</sub>H), 127.73 (C<sub>ar</sub>H), 128.63 (C<sub>ar</sub>H), 140.87 (C<sub>ar</sub>), 170.76 (C=O), 221.89 (C=S).

**ESI-MS:**Gefunden:  $m/z$  1226.13 ( $M+NH_4^+$ )Berechnet:  $m/z$  1226.12 ( $M+NH_4^+$ )

*Dipentaerythritol-hexakis(3-S-1-phenylethyl-trithiocarbonyl-propanoat)* **12** Zu einer Dipentaerythritol-hexakis(3-mercaptopropionat)-Lösung (3.92 g, 5.00 mmol) in Chloroform (200 mL) wurde Triethylamin (6.32 mL, 6.07 g, 60.0 mmol, 12 eq) gegeben. Nachdem die Reaktionslösung 1 h bei Raumtemperatur gerührt wurde, erfolgte tropfenweise erst die Zugabe von  $CS_2$  (50 mL) und dann die Zugabe von (1-Bromoethyl)benzol (4.78 mL, 6.48 g, 60.0 mmol, 12 eq). Die Reaktionslösung wurde 15 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend durch Zugabe von 10%iger HCl-Lösung (100 mL) abgebrochen. Die organische Phase wurde abgetrennt und zweimal mit Wasser (100 mL) gewaschen. Nach Trocknen über  $Na_2SO_4$ , wurde das Lösungsmittel und die nicht reagierten Edukte im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Pentan | Essigester 3:1,  $R_f=0.38$ )

gereinigt. 4.48 g (48%) **11** wurde als gelbes Öl erhalten. Die aus dem  $^1\text{H-NMR}$ -Daten bestimmte Reinheit von **11** betrug 98%.

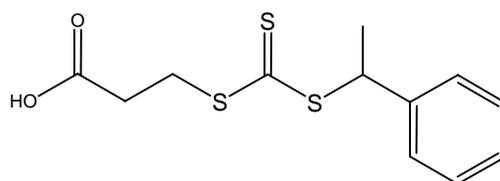
$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 1.75 (d,  $J = 7.1$  Hz, 18 H,  $\underline{\text{CH}_3}$ ), 2.76 (t,  $J = 7.0$  Hz, 12 H,  $\underline{\text{CH}_2}$ ), 3.56 (t,  $J = 7.0$  Hz, 12 H,  $\underline{\text{CH}_2}$ ), 4.11 (s, 12 H,  $\underline{\text{CH}_2}$ ), 5.32 (q,  $J = 7.1$  Hz, 6 H,  $\underline{\text{CH}}$ ), 7.25 (m, 30 H,  $\underline{\text{H}_{\text{ar}}}$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 21.33 ( $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)$ ), 30.79 ( $\underline{\text{C}}(\text{CH}_2)$ ), 30.93 ( $\underline{\text{C}}(\text{CH}_2)$ ), 32.99 ( $\underline{\text{C}}(\text{CH}_2)$ ), 42.92 ( $\text{CH}_2$ ), 50.37 ( $\underline{\text{C}}(\text{CH}_2)$ ), 62.53 ( $\underline{\text{C}}(\text{CH}_2)$ ), 127.68 ( $\underline{\text{C}}_{\text{ar}}\text{H}$ ), 127.74 ( $\underline{\text{C}}_{\text{ar}}\text{H}$ ), 128.64 ( $\underline{\text{C}}_{\text{ar}}\text{H}$ ), 140.88 ( $\underline{\text{C}}_{\text{ar}}$ ), 170.77 ( $\underline{\text{C}}=\text{O}$ ), 221.98 ( $\underline{\text{C}}=\text{S}$ ).

#### Elementaranalyse:

Gefunden: C, 53.32; H, 5.38; S, 29.95 C.

Berechnet: 52.81; H, 5.08; S, 30.95.



**13**

*3-(3-Benzylsulfanylthiocarbonylsulfanyl)propionsäure*<sup>[87]</sup> **13** Zu einer Kaliumhydroxid-Lösung (2.60 g, 0.046 mol, in 15 mL  $\text{H}_2\text{O}$ ) wurde bei Raumtemperatur 3-Mercaptopropionsäure (2 mL, 0.026 mol) gegeben. Nach 30 min erfolgte langsame Zugabe von  $\text{CS}_2$  (3 mL). Nachdem das Gemisch 12 h bei Raumtemperatur gerührt wurde, erfolgte Zugabe von (1-Bromoethyl)benzol (3.18 mL, 4.256 g, 23 mmol). Die Reaktionslösung wurde auf 80 °C erwärmt und für weitere 12 h gerührt.

Das Reaktionsgemisch wurde durch Zugabe von konzentrierter Salzsäure angesäuert und mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (4  $\times$  10 mL) extrahiert. Die Vereinigten organischen Phasen wurden mit einer gesättigten  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -Lösung versetzt. Die wässrige Phase wurde durch Zugabe von konzentrierter Salzsäure angesäuert und mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3  $\times$  100 mL) extrahiert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (Pentan | Essigester 3:1,  $R_f = 0.27$ ) gereinigt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und **13** (5.05 g, 67%) als gelbes Öl erhalten. Die aus dem  $^1\text{H-NMR}$ -Daten bestimmte Reinheit von **13** betrug 93%.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz;  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 1.68 (d,  $J = 7.2$  Hz, 3 H,  $\underline{\text{CH}_3}$ ), 2.75 (t,  $J = 6.9$  Hz, 2 H,  $\underline{\text{CH}_2}$ ), 3.51 (t,  $J = 6.9$  Hz, 2 H,  $\underline{\text{CH}_2}$ ), 5.25 (q,  $J = 7.2$  Hz, 1 H,  $\underline{\text{CH}}$ ), 7.25 (m, 5 H,  $\underline{\text{H}_{\text{ar}}}$ ) 10 (s, 1 H,  $\underline{\text{COOH}}$ ).

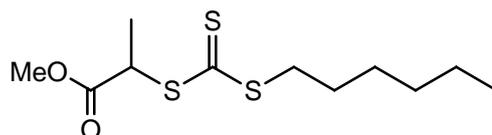
$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 21.29 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 30.53 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ), 32.95 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ), 50.37 ( $\underline{\text{C}}\text{H}$ ), 127.66 ( $\underline{\text{C}}_{\text{ar}}\text{H}$ ), 127.75 ( $\underline{\text{C}}_{\text{ar}}\text{H}$ ), 128.64 ( $\underline{\text{C}}_{\text{ar}}\text{H}$ ), 140.87 ( $\underline{\text{C}}_{\text{ar}}$ ), 177.54 ( $\underline{\text{C}}=\text{O}$ ), 222.02 ( $\underline{\text{C}}=\text{S}$ ).

**ESI-MS:**

Gefunden:  $m/z$  304.0 ( $\text{M} + \text{NH}_4^+$ ), 287.0 ( $\text{M} + \text{H}^+$ ).

Berechnet:  $m/z$  304.05 ( $\text{M} + \text{NH}_4^+$ ), 287.03 ( $\text{M} + \text{H}^+$ ).

#### 4.4 Trithiocarbonate mit 2-Methylpropionat-Abgangsgruppe



**14**

*Hexyl-(methyl-2-propanoatotrithiocarbonyl)-trithiocarbonat* **14** Zu einer 1-Hexanthiol-Lösung (1.00g, 8.46 mmol) in Chloroform (50 mL) wurde Triethylamin (1.41 mL, 1.03 g, 10.2 mmol, 1.2 eq) gegeben. Nachdem die Reaktionslösung 1 h bei Raumtemperatur gerührt wurde, erfolgte tropfenweise erst die Zugabe von  $\text{CS}_2$  (5 mL) und dann die Zugabe von 2-Bromomethylpropionat (1.13 mL, 1.69 g, 10.1 mmol, 1.2 eq). Die Reaktionslösung wurde 15 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend durch Zugabe von 10%iger HCl-Lösung (50 mL) abgebrochen. Die organische Phase wurde abgetrennt und zweimal mit Wasser (50 mL) gewaschen. Nach Trocknen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , wurde das Lösungsmittel und die nicht reagierten Edukte im Vakuum entfernt. 2.91 g (86%) **14** wurde als gelbe Flüssigkeit erhalten. Die aus dem  $^1\text{H-NMR}$ -Daten bestimmte Reinheit von **14** betrug 99%.

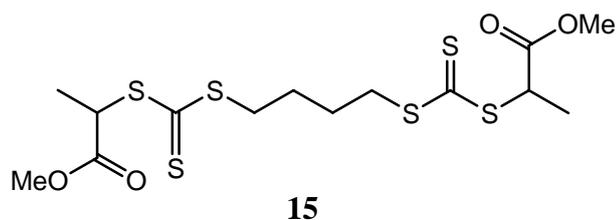
$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz;  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 0.88 (t,  $J = 7.4$  Hz, 3 H,  $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 1.35 (m, 6 H,  $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ), 1.59 (d,  $J = 7.4$  Hz, 3 H,  $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 1.67 (p,  $J = 7.4$  Hz, 2 H,  $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ), 3.35 (t,  $J = 7.3$  Hz, 2 H,  $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ), 3.74 (s, 3 H,  $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 4.83 (q,  $J = 7.4$  Hz, 1 H,  $\underline{\text{C}}\text{H}$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 13.95 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 16.90 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 22.43 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ), 27.80 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ), 28.53 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ), 31.21 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ), 37.24 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ), 47.67 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 52.84 ( $\underline{\text{C}}\text{H}$ ), 171.64 ( $\underline{\text{C}}=\text{O}$ ), 221.99 ( $\underline{\text{C}}=\text{S}$ ).

**DCI-MS:**

Gefunden: 578.4 ( $2\text{M} + \text{NH}_4^+$ ), 298.3 ( $\text{M} + \text{NH}_4^+$ ).

Berechnet: 578.15 ( $2\text{M} + \text{NH}_4^+$ ), 298.09 ( $\text{M} + \text{NH}_4^+$ ).



*1,4-Butandiyyl-bis((methyl-2-propanoatotrithiocarbonyl)trithiocarbonat)* **15** Zu einer 1,4-Butandithiol-Lösung (1.00 mL, 1.05 g, 8.46 mmol) in Chloroform (50 mL) wurde Triethylamin (2.62 mL, 1.91 g, 18.9 mmol, 2.2 eq) gegeben. Nachdem die Reaktionslösung 1 h bei Raumtemperatur gerührt wurde, erfolgte tropfenweise erst die Zugabe von CS<sub>2</sub> (5 mL) und dann die Zugabe von 2-Bromomethylpropionat (2.11 mL, 3.16 g, 18.9 mmol, 2.2 eq). Die Reaktionslösung wurde 15 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend durch Zugabe von 10%iger HCl-Lösung (50 mL) abgebrochen. Die organische Phase wurde abgetrennt und zweimal mit Wasser (50 mL) gewaschen. Nach Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, wurde das Lösungsmittel und die nicht reagierten Edukte im Vakuum entfernt. 3.84 g (99%) **15** wurde als gelbe Flüssigkeit erhalten. Die aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Daten bestimmte Reinheit von **15** betrug 98%.

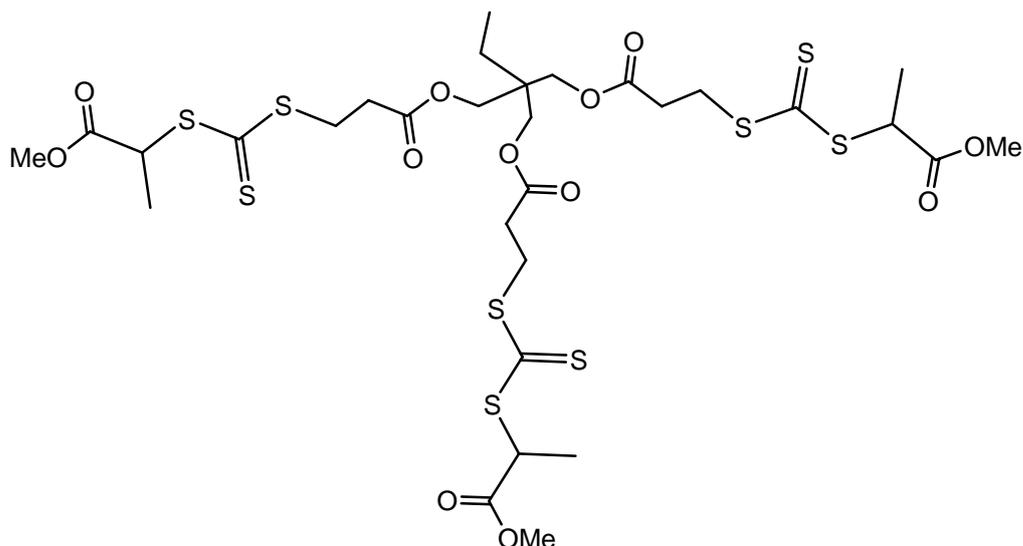
**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 1.59 (d, *J* = 7.3 Hz, 6 H, CH<sub>3</sub>), 1.81 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>), 3.38 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>), 3.74 (s, 6H, CH<sub>3</sub>-CH), 4.82 (q, *J* = 7.3 Hz, 2 H, CH).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 16.88 (CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 27.21 (CH<sub>2</sub>), 36.21 (CH<sub>2</sub>), 47.80 (CH<sub>2</sub>), 52.88 (CH<sub>2</sub>), 171.53 (C=O), 221.51 (C=S).

**DCI-MS:**

Gefunden: 910.4 (2 M + NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), 464.3 (M + NH<sub>4</sub><sup>+</sup>).

Berechnet: 909.99 (2 M + NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), 464.01 (M + NH<sub>4</sub><sup>+</sup>).

**16**

*Trimethylolpropan-tris-(3-(methyl-2-propanoatotrithiocarbonyl)trithiocarbonyl)propionat*

**16** Zu einer Trimethylol-propan-tris(3-mercaptopropionat)-Lösung (1.00 mL, 1.21 g, 3.04 mmol) in Chloroform (50 mL) wurde Triethylamin (1.52 mL, 1.11 g, 10.9 mmol, 3.6 eq) gegeben. Nachdem die Reaktionslösung 1 h bei Raumtemperatur gerührt wurde, erfolgte tropfenweise erst die Zugabe von CS<sub>2</sub> (5 mL) und dann die Zugabe von 2-Bromomethylpropionat (1.22 mL, 1.83 g, 10.9 mmol, 3.6 eq). Die Reaktionslösung wurde 15 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend durch Zugabe von 10%iger HCl-Lösung (50 mL) abgebrochen. Die organische Phase wurde abgetrennt und zweimal mit Wasser (50 mL) gewaschen. Nach Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, wurde das Lösungsmittel und die nicht reagierten Edukte im Vakuum entfernt. 2.69 g (99%) **16** wurde als gelbes Öl erhalten. Die aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Daten bestimmte Reinheit von **16** betrug 96%.

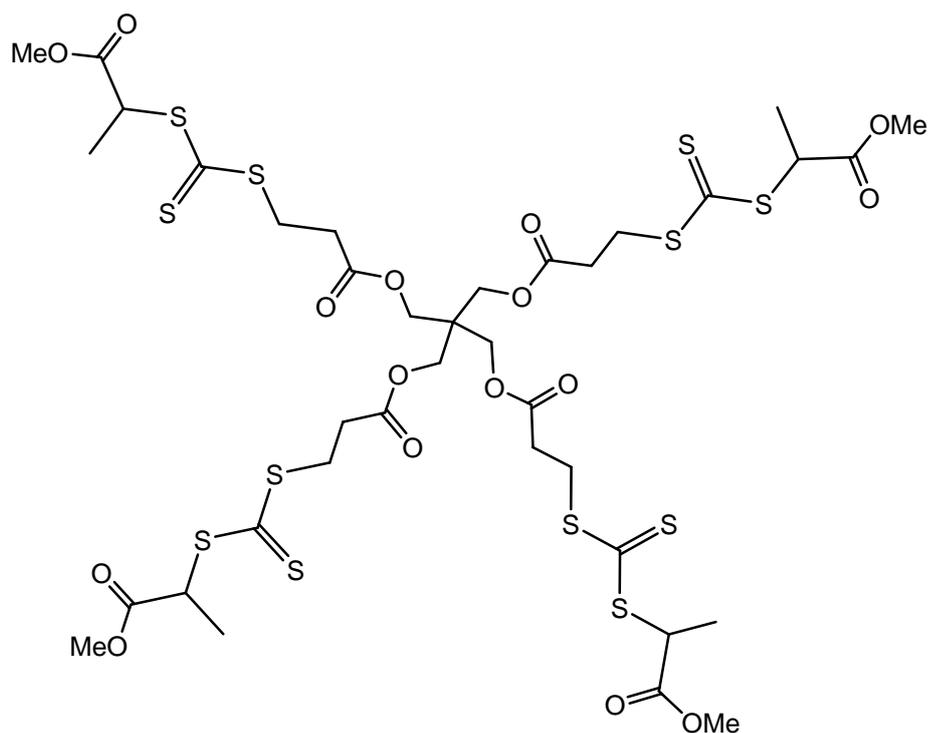
<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 0.88 (t, *J* = 7.6 Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.43 (q, *J* = 7.6 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 1.59 (d, *J* = 7.4 Hz, 9 H, CH<sub>3</sub>), 2.79 (t, *J* = 7.0 Hz, 6 H, CH<sub>2</sub>), 3.59 (t, *J* = 7.0 Hz, 6 H, CH<sub>2</sub>), 3.75 (s, 9 H, CH<sub>3</sub>), 4.03 (t, *J* = 7.0 Hz, 6 H, CH<sub>2</sub>), 4.79 (q, *J* = 7.4 Hz, 3 H, CH).

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 7.34 (CH<sub>3</sub>), 16.87 (CH<sub>3</sub>), 22.91 (CH<sub>2</sub>), 31.35 (C(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>), 32.91 (CH<sub>2</sub>), 40.71 (CH<sub>2</sub>), 47.95 (CH<sub>2</sub>), 52.91 (CH<sub>3</sub>), 64.01 (CH<sub>2</sub>), 170.89 (C=O), 171.40 (C=O), 221.14 (C=S).

**ESI-MS:**

Gefunden: *m/z* 907.0 (M + Na<sup>+</sup>).

Berechnet: *m/z* 907.02 (M + Na<sup>+</sup>).



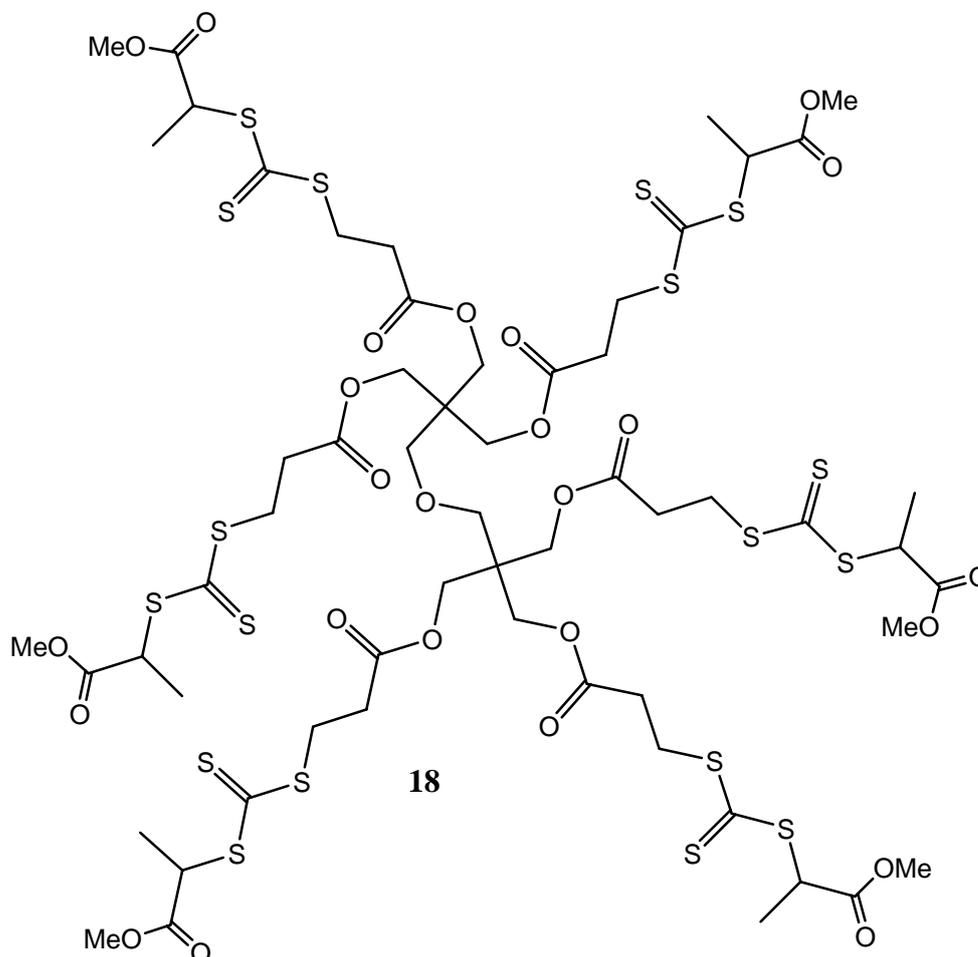
17

*Pentaerythritol-tetrakis-3-(S-(methyl-2-propanoatotrithiocarbonyl)trithiocarbonyl)propionat)*

**17** Zu einer Pentaerythritol-tetrakis(3-mercaptopropionat)-Lösung (1.44 g, 5.00 mmol) in Chloroform (100 mL) wurde Triethylamin (5.53 mL, 4.04 g, 40.0 mmol, 8.0 eq) gegeben. Nachdem die Reaktionslösung 1 h bei Raumtemperatur gerührt wurde, erfolgte tropfenweise erst die Zugabe von CS<sub>2</sub> (10 mL) und dann die Zugabe von 2-Bromomethylpropionat (3.28 mL, 6.68 g, 40.0 mmol, 8 eq). Die Reaktionslösung wurde 15 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend durch Zugabe von 10%iger HCl-Lösung (50 mL) abgebrochen. Die organische Phase wurde abgetrennt und zweimal mit Wasser (50 mL) gewaschen. Nach Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, wurde das Lösungsmittel und die nicht reagierten Edukte im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Pentan|Essigester, R<sub>f</sub> = 0.28 → Essigester R<sub>f</sub> = 0.76) gereinigt. 1.80 g (18%) **17** wurde als gelbes Öl erhalten. Die aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Daten bestimmte Reinheit von **17** betrug 98%.

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 1.60 (d, *J* = 7.4 Hz, 12 H, CH<sub>3</sub>), 2.78 (t, *J* = 7.0 Hz, 8 H, CH<sub>2</sub>), 3.60 (t, *J* = 7.0 Hz, 8 H, CH<sub>2</sub>), 3.75 (s, 12 H, CH<sub>3</sub>), 4.13 (s, 8 H, CH<sub>2</sub>), 4.82 (q, *J* = 7.4 Hz, 4 H, CH).

**<sup>13</sup>C-NMR** (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 16.87 (CH<sub>3</sub>), 31.24 (C(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>), 32.85 (CH<sub>2</sub>), 42.02 (CH<sub>2</sub>), 47.99 (CH<sub>2</sub>), 52.94 (CH<sub>3</sub>), 62.25 (CH<sub>2</sub>), 170.7 (C=O), 171.39 (C=O), 221.08 (C=S).

**ESI-MS:**Gefunden:  $m/z$  1158.9 ( $M + Na^+$ ).Berechnet:  $m/z$  1158.98 ( $M + Na^+$ ).

*Dipentaerythritol-hexakis(3-S-(methyl-2-propanoatotrithiocarbonyl)trithiocarbonylpropanoat) 18* Zu einer Dipentaerythritol-hexakis(3-mercaptopropionat)-Lösung (3.92 g, 5.00 mmol) in Chloroform (200 mL) wurde Triethylamin (6.32 mL, 6.07 g, 60.0 mmol, 12 eq) gegeben. Nachdem die Reaktionslösung 1 h bei Raumtemperatur gerührt wurde erfolgte tropfenweise erst die Zugabe von  $CS_2$  (50 mL) und dann die Zugabe von 2-Bromomethylpropionat (5.85 g, 35.0 mmol, 6.1 eq). Die Reaktionslösung wurde 15 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend durch Zugabe von 10%iger HCl-Lösung (100 mL) abgebrochen. Die organische Phase wurde abgetrennt und zweimal mit Wasser (100 mL) gewaschen. Nach Trocknen über  $Na_2SO_4$ , wurde das Lösungsmittel und die nicht reagierten Edukte im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Pentan | Essigester 3:1,  $R_f = 0.01 \rightarrow$  Essigester  $R_f = 0.94$ ) gereinigt. 7.29 g (83%) **18** wurde als gelbes Öl erhalten. Die aus dem  $^1H$ -NMR-Daten bestimmte Reinheit von **3** betrug 98%.

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz;  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 1.54 (d,  $J = 7.2$  Hz, 18 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.72 (t,  $J = 6.8$  Hz, 12 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.54 (t,  $J = 6.8$  Hz, 12 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.68 (s, 18 H,  $\text{CH}_3$ ), 4.05 (s, 16 H,  $\text{CH}_2$ ), 4.75 (q,  $J = 7.2$  Hz, 6 H,  $\text{CH}$ ).

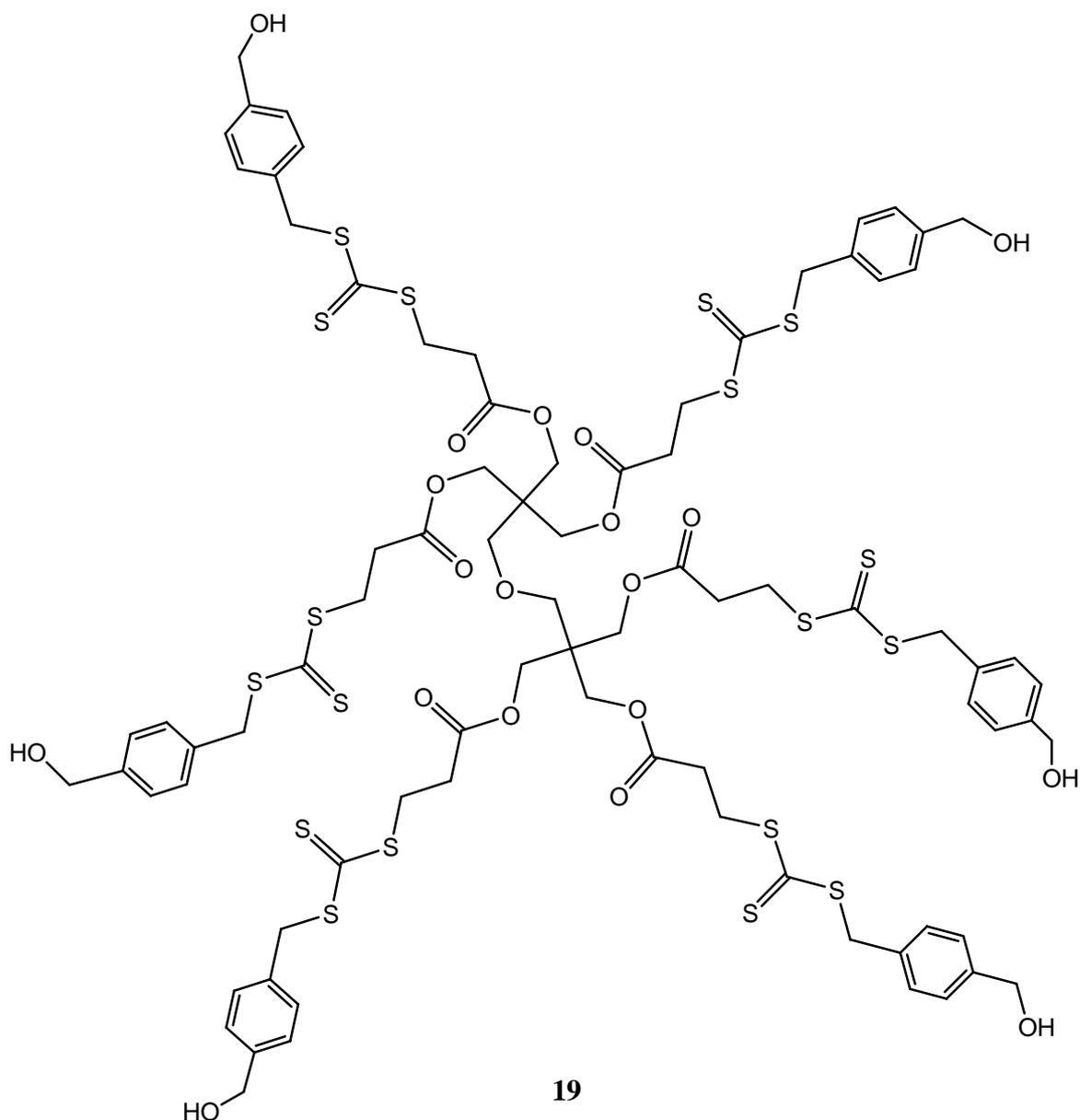
$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 21.29 ( $\text{CH}_3$ ), 30.53 ( $\text{CH}_2$ ), 32.95 ( $\text{CH}_2$ ), 50.37 ( $\text{CH}$ ), 127.66 ( $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 127.75 ( $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 128.64 ( $\text{C}_{\text{arH}}$ ), 140.87 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 177.54 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 222.02 ( $\text{C}=\text{S}$ ).

**ESI-MS:**

Gefunden: 1772.1 ( $\text{M} + \text{NH}_4^+$ ).

Berechnet: 1772.04 ( $\text{M} + \text{NH}_4^+$ ).

### 4.5 Funktionalisierte Trithiocarbonate



*Dipentaerythritolhexakis(3-(S-1-1'-hydroxy-p-xylolylthiocarbonyl)propionat)* **19** Zu einer Dipentaerythritol-hexakis(3-mercaptopropionat)-Lösung (0.60 g, 0.76 mmol) Chloroform (25 mL) wurde Triethylamin (0.69 mL, 0.50 g, 5.0 mmol, 6.6 eq) gegeben. Nachdem die Reaktionslösung 1 h bei Raumtemperatur gerührt wurde, erfolgte tropfenweise erst die Zugabe von CS<sub>2</sub> (2 mL) und dann die Zugabe von 4-(Chloromethyl)benzyl alcohol (1.00 g, 5.0 mmol, 6.6 eq). Die Reaktionslösung wurde 15 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend durch Zugabe von 10%iger HCl-Lösung (10 mL) abgebrochen. Die organische Phase wurde abgetrennt und zweimal mit Wasser (10 mL) gewaschen. Nach Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, wurde das Lösungsmittel und die nicht reagierten Edukte im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> | Methanol 10:1, R<sub>f</sub>= 0.27) gereinigt. 0.44 g (28%) **19** wurde als gelbes Öl erhalten. Die aus den NMR-Daten bestimmte Reinheit von **19** betrug 95%.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 2.69 (t, *J* = 6.8 Hz, 12 H, CH<sub>2</sub>), 3.30 (s, 6 H, OH), 3.51 (t, *J* = 6.8 Hz, 12 H, CH<sub>2</sub>), 4.01 (s, 16H, CH<sub>2</sub>), 4.51 (s, 12 H, CH<sub>2</sub>), 4.54 (s, 12 H, CH<sub>2</sub>), 7.23 (m, 24 H, H<sub>ar</sub>).

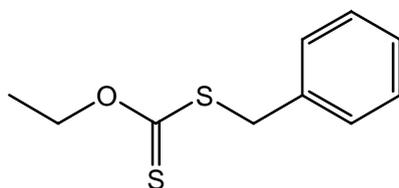
<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ (ppm): 31.27 (C(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>), 32.20 (CH<sub>2</sub>), 39.22 (CH<sub>2</sub>), 39.50 (CH<sub>2</sub>), 39.78 (CH<sub>2</sub>), 40.31 (CH<sub>2</sub>), 42.95 (CH<sub>2</sub>), 62.48 (CH<sub>2</sub>), 126.56 (C<sub>ar</sub>H), 128.80 (C<sub>ar</sub>H), 133.01 (C<sub>ar</sub>H), 142.03 (C<sub>ar</sub>), 170.25 (C=O), 222.81 (C=S).

#### ESI-MS:

Gefunden: 1960.1 (M + H<sup>+</sup>), 1977.2 (M + NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), 1994.2 (M + NH<sub>3</sub> + NH<sub>4</sub><sup>+</sup>).

Berechnet: 1960.14 (M + H<sup>+</sup>), 1977.17 (M + NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), 1994.19 (M + NH<sub>3</sub> + NH<sub>4</sub><sup>+</sup>).

## 4.6 Xanthate



**20**

*O-Ethyl-S-benzylthiocarbonat* **20** KOH (6.35 g, 113 mmol) wurde in Ethanol (200 mL) gelöst und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Zu der Reaktionslösung wurden CS<sub>2</sub> (40 mL) getropft. Das Gemisch wurde 30 min gerührt und auf 0°C abgekühlt. Anschließend erfolgte die Zugabe von Benzylbromid (14.37 mL, 20.70 g, 121 mmol, 1.1 eq) und die

Reaktionslösung wurde 13 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das Rohprodukt in Diethylether gelöst und 2 × mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel und die verbleibenden Edukte wurden unter Vakuum entfernt. 21.63 g (90%) **20** wurde als hellgelbe Flüssigkeit erhalten. Die aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Daten bestimmte Reinheit von **20** betrug 94%.

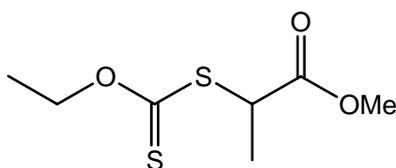
<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 1.41 (t, *J* = 6.8 Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>), 4.36 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>), 4.65 (q, *J* = 6.8 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 7.31 (m, 5 H, H<sub>ar</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ (ppm): 13.75 (CH<sub>3</sub>), 40.38 (CH<sub>2</sub>), 70.03 (CH<sub>2</sub>), 127.52 (C<sub>ar</sub>H), 128.57 (C<sub>ar</sub>H), 129.04 (C<sub>ar</sub>H), 135.65 (C<sub>ar</sub>), 213.98 (C=S).

**DCI-MS:**

Gefunden: *m/z* 230.1 (M + NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), 213.1 (M + H<sup>+</sup>).

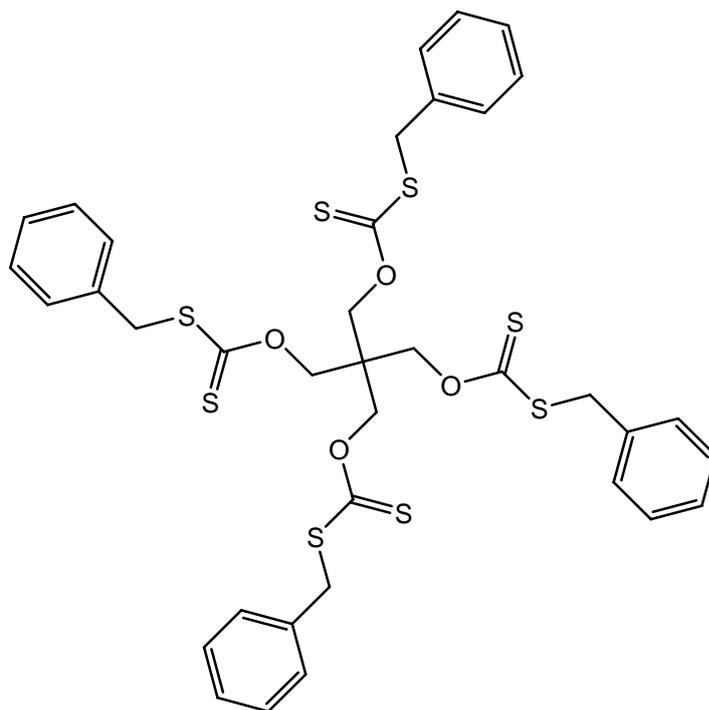
Berechnet: *m/z* 230.06 (M + NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), 213.04 (M + H<sup>+</sup>).



**21**

*O*-Ethyl-*S*-(methyl-2-propanoato)dithiocarbonat **21**<sup>[114,115]</sup> KOH (6.35 g, 113 mmol) wurde in Ethanol (200 mL) gelöst und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Zu der Reaktionslösung wurden CS<sub>2</sub> (40 mL) getropft. Das Gemisch wurde 30 min gerührt und auf 0°C abgekühlt. Anschließend erfolgte die Zugabe von 2-Bromomethylpropionat (14.00 mL, 20.21 g, 121 mmol, 1.1 eq) und die Reaktionslösung wurde 13 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das Rohprodukt in Diethylether gelöst und 2 × mit Wasser (50 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel und die verbleibenden Edukte wurden unter Vakuum entfernt. 20.60 g (88%) **21** wurde als hellgelbe Flüssigkeit erhalten. Die aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Daten bestimmte Reinheit von **21** betrug 95%.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 1.38 (t, *J* = 7.2 Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.54 (d, *J* = 6.6 Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>), 3.72 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 4.37 (q, *J* = 6.6 Hz, 1 H, CH), 4.60 (q, *J* = 7.2 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>).

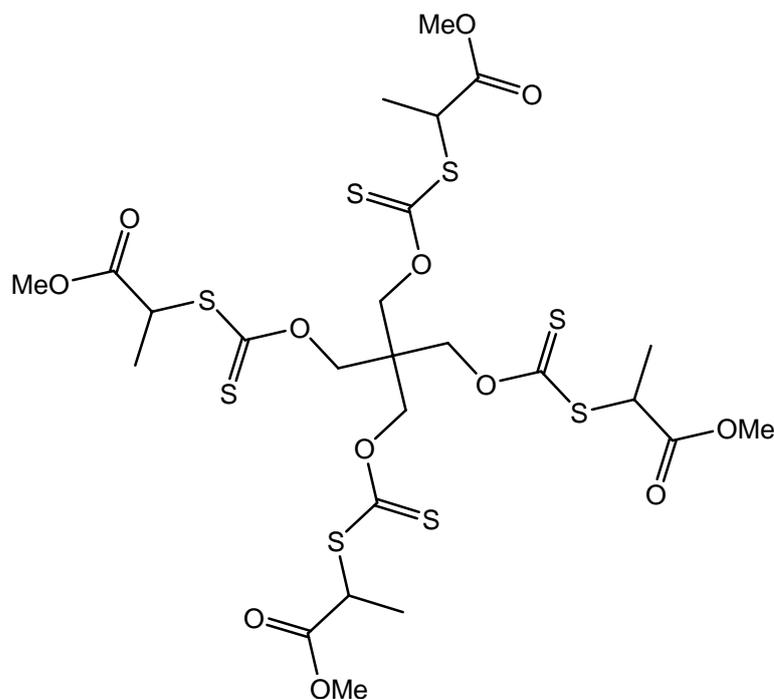


22

*Tetrakis(benzyl-sulfanyl-carbothiol-oxymethyl)methan* **22** Pentaerythritol (1.00 g, 7.3 mmol) wurde in trockenem DMF (200 mL) gelöst und zu einer Suspension von Natriumhydrid (1.76 g, 88 mmol, 60%ig in Parafin) in DMF (600 mL) bei Raumtemperatur gegeben. Nach 1 h Rühren wurde das Reaktionsgemisch auf 0 °C abgekühlt und CS<sub>2</sub> (7.2 mL, 120 mmol) zugegeben. Das Eisbad wurde entfernt, und nach 2 h erfolgte die Zugabe von Benzylbromid (5.2 mL, 44 mmol). Nach weiteren 12 h erfolgte durch Zugabe einer gesättigten Ammoniumchlorid-Lösung (200 mL) der Reaktionsabbruch. Das Gemisch wurde mit Diethylether (3 × 200 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Wasser (1 × 200 mL) gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (Pentan/Ether 10:1, R<sub>f</sub> = 0.60 → Toluol, R<sub>f</sub> = 0.92) gereinigt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und **22** (5.60 g, 6.99 mmol, 95 %) als hellgelbe Kristalle erhalten. Die aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Daten bestimmte Reinheit von **22** betrug 98%.

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz; CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 4.38 (s, 8 H, CH<sub>2</sub>), 4.68 (s, 8 H, CH<sub>2</sub>), 7.35 (m, 20 H, H<sub>ar</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (50.3 MHz; CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 40.90 (CH<sub>2</sub>), 43.78 (C(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>), 70.75 (CH<sub>2</sub>), 128.20 (C<sub>ar</sub>H), 128.72 (C<sub>ar</sub>H), 128.98 (C<sub>ar</sub>H), 129.00 (C<sub>ar</sub>H), 134.80 (C<sub>ar</sub>H), 213.35 (C=S).

**ESI-MS:**Gefunden: m/z 822.9 (M+Na<sup>+</sup>).Berechnet: m/z 823.03 (M+Na<sup>+</sup>).**23**

*Tetrakis((methyl-2-propanoato)-sulfanyl-carbothiol-oxymethyl)methan* **23** Pentaerythritol (0.50 g, 3.7 mmol) wurde in DMSO (50 mL) gelöst. Zu der Lösung wurde eine wäßrige KOH-Lösung (1.29 g, 23 mmol, 6.2 eq., 10%-ig in H<sub>2</sub>O) getropft. Nach 1 h erfolgte die Zugabe von 10 mL CS<sub>2</sub>. Nachdem das Reaktionsgemisch 2 h bei Raumtemperatur gerührt wurden, erfolgte Zugabe von 2-Bromomethylpropionat (2.6 mL, 23 mmol, 6.2 eq.). Das Reaktionsgemisch wurde weitere 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch mit Diethylether (3 × 30 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Wasser (1 × 30 mL) gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (Pentan/Ether 3:1, R<sub>f</sub> = 0.60) gereinigt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und **22** (1.97 g, 68 %) als gelbes Öl erhalten. Die aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Daten bestimmte Reinheit von **23** betrug 98%.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz; CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 1.55 (d, *J* = 7.4 Hz, 12 H, CH<sub>3</sub>), 3.73 (s, 8 H, CH<sub>2</sub>), 4.37 (q, *J* = 7.4 Hz, 3 H, CH), 4.70 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (50 MHz; CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 16.79 (CH<sub>3</sub>), 47.27 (CH), 52.98 (CH<sub>3</sub>), 171.70 (C=O), 211.41 (C=S).

**ESI-MS:**

Gefunden: *m/z* 802.0 (M+NH<sub>4</sub><sup>+</sup>).

Berechnet: *m/z* 802.03 (M+NH<sub>4</sub><sup>+</sup>).

Die Synthese von **23** erfolgte in Anlehnung an der Darstellung des analogen Ethyl-Ester<sup>[116]</sup>.

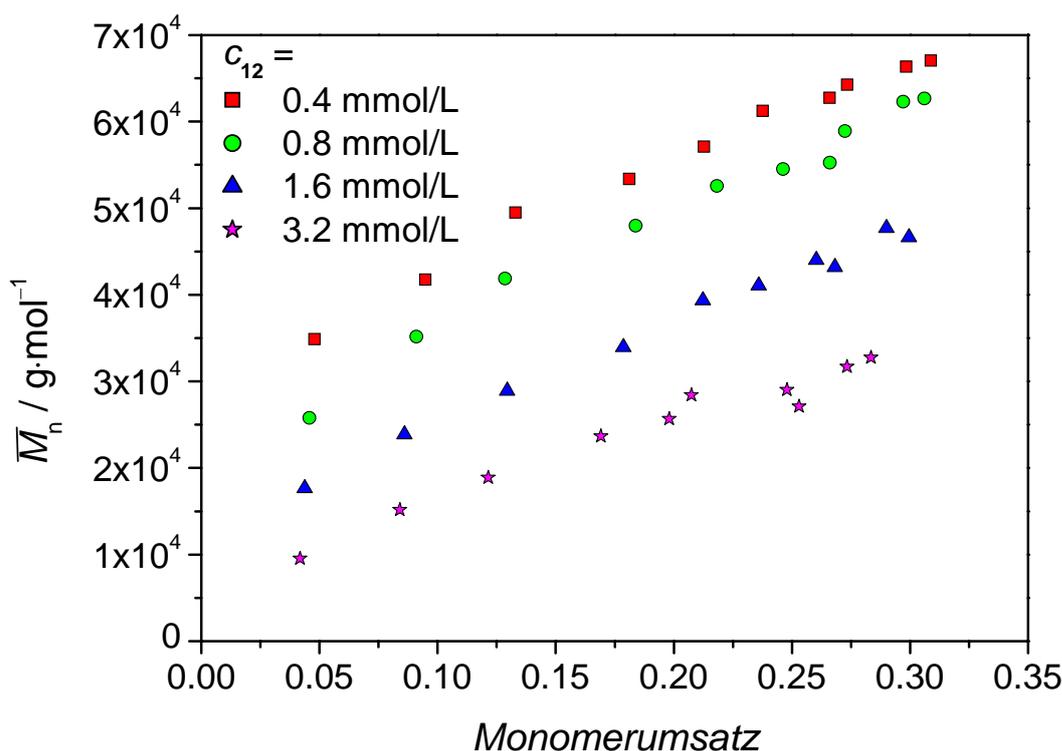
## 5 Styrol Polymerisationen

### 5.1 Einführung

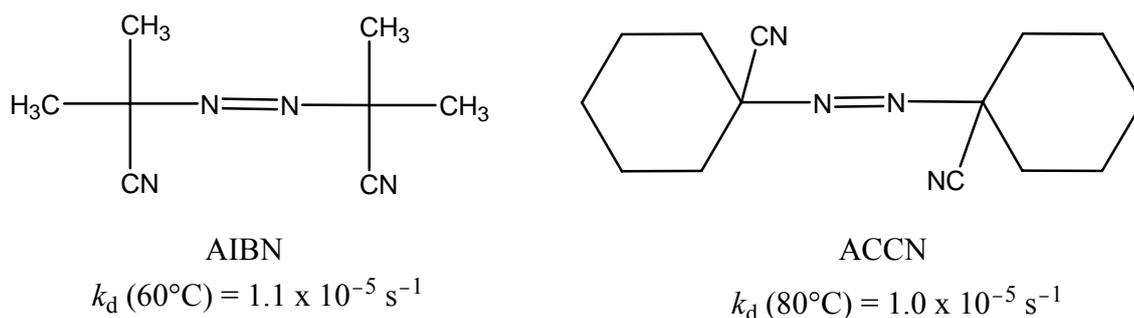
Polystyrol ist ein weit verbreitetes Polymer von großer technischer Bedeutung als Homopolymer, das vor allem in aufgeschäumter Form unter dem Handelsnamen Styropor<sup>®</sup> als Verpackungsmaterial und als Isolierungsmaterial im Bauwesen weltweit eingesetzt wird. Hinzu kommen viele ebenfalls technisch bedeutende Co-Polymere mit Styrolanteil. Aus Sicht der Polymersynthese liegt bei der Polymerisation von Styrol ein vergleichsweise überschaubares System vor, da wenig Nebenreaktionen, wie *Backbiting* oder *Long-Chain Branching* beobachtet werden und Terminierung überwiegend über Kombination von zwei Makroradikalen erfolgt. Folglich findet die Polymerisation von Styrol immer wieder Verwendung als Referenzsystem bei lebenden radikalischen Polymerisationen, um die Qualität eines Kontrollagens zu testen. In der Literatur sind Beispiele von erfolgreicher kontrollierter Polymerisation bei Verwendung unterschiedlicher RAFT-Agenzien zu finden<sup>[117]</sup>.

#### 5.1.1 Optimierung der Reaktionsbedingungen

Für Vortest wurde das mit Phenylethyl („Styrol“) R-Gruppen ausgestattete hexafunktionelle RAFT-Agens **12** eingesetzt. Bei Polymerisationen unter Verwendung von AIBN als Initiator bei 60°C, wurde jedoch bei abnehmender RAFT Konzentration ein zunehmendes Hybridverhalten beobachtet (Abbildung 14). Somit wurden niedrigen Monomerumsätzen bereits relative hohe Molekulargewichte erhalten, obwohl bei einer gut kontrollierten Polymerisation bei 0% Umsatz das experimentell bestimmte Molekulargewicht dem des RAFT-Agens entsprechen sollte. Das Auftreten eines Hybridverhaltens beruht auf dem RAFT-Vorgleichgewicht. Eine Erläuterung der Bedeutung des RAFT-Vorgleichgewichts ist in Kapitel 3.3.3 zu finden. Aufgrund des beobachteten Hybridverhaltens wächst das lebende Material während der Anfangsphase der Polymerisation nicht gleichmäßig. Folglich liegen bei niedrigen Monomerumsätzen asymmetrische Sternpolymere vor.



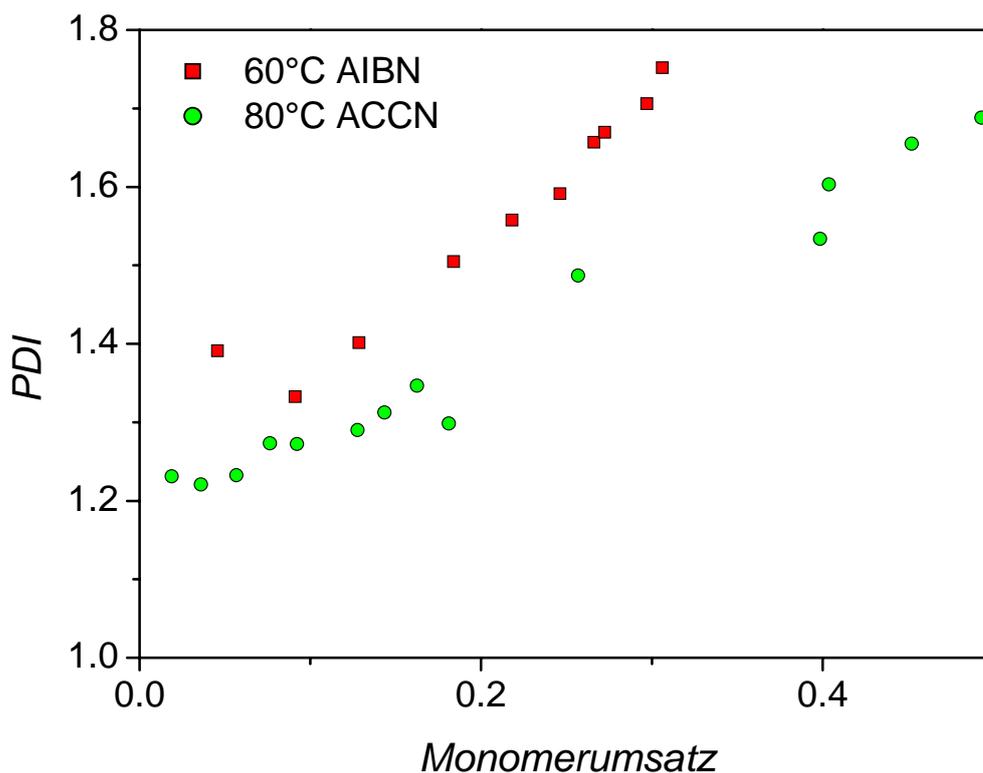
**Abbildung 14:** Entwicklung von  $\bar{M}_n$  mit dem Monomerumsatz bei 6-Arm-Stern-Styrol-Polymerisationen in Substanz bei 60°C unter Verwendung von **12** (Styrol-R-Gruppen) mit 3.0 mmol/L AIBN als Initiator. Das Vorliegen von Hybridverhalten bei niedrigen RAFT-Konzentrationen ist deutlich erkennbar.



**Abbildung 15:** Verwendeten Initiatoren mit den Initiatorzerfallskonstanten bei den eingesetzten Temperaturen<sup>[118]</sup>.

Eine Erhöhung der Polymerisationstemperatur bei gleichbleibender Konzentration der initiierenden Radikale kann einige Vorteile bieten. Styrol verfügt über ein hohes  $k_t$  und ein niedriges  $k_p$ <sup>[119,120]</sup>. Das führt unweigerlich zu einer langsamen Polymerisationsgeschwindigkeit. Mit einer Temperaturerhöhung kann die

Propagationsgeschwindigkeit der Radikale erhöht werden. Des weiteren wäre ein Einfluss auf das RAFT-Vorgleichgewicht ebenfalls denkbar, da die Geschwindigkeitskoeffizienten der Propagation der Abgangsgruppe und der Fragmentierung des RAFT-Intermediats ebenfalls mit steigender Temperatur zunehmen. Der Zerfall des Initiators ist ebenfalls temperaturabhängig, weshalb eine Erhöhung der Temperatur unter Verwendung desselben Initiators eine höhere Radikalkonzentration bedeutet. Aus der erhöhten Radikalkonzentration würde entsprechend bei einer RAFT-Polymerisation ein höherer Anteil an totem Material resultieren, was unerwünscht ist. Über eine Verringerung der Initiatorkonzentration könnte die Anzahl der initiiierenden Radikale entsprechend verringert werden. Allerdings ist es zweckmäßig die Anzahl der initiiierenden Radikale stationär zu halten, da eine signifikante Änderung der Radikalkonzentration während einer Polymerisation nicht geeignet ist, um die Eignung von RAFT-Agenzien bei einer Polymerisation zu prüfen. Somit sind schnell zerfallende Initiatoren ungeeignet. Entsprechend muss bei einer Erhöhung der Polymerisationstemperatur auch ein langsamerer zerfallender Initiator gewählt werden. Deshalb wurde bei den Polymerisationen bei 80°C ACCN (siehe Abbildung 15) als Initiator verwendet.

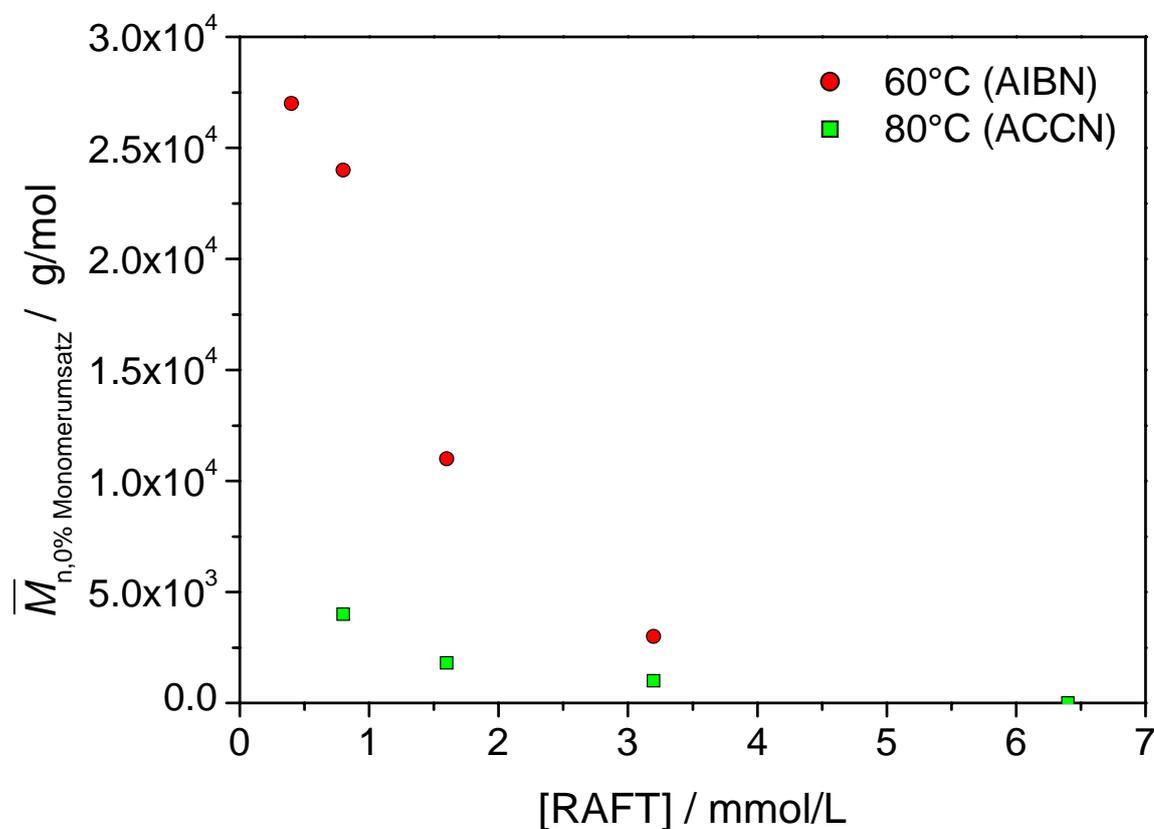


**Abbildung 16:** Der *PDI* in Abhängigkeit vom Monomerumsatz bei Temperaturvariation. Bei beiden Polymerisationen wurden unter Verwendung von 3.0 mmol/L Initiator und 1.6 mmol/L **12** (6-Arme, Styrol-Abgangsgruppen) durchgeführt.

Bei der Variation der Polymerisationstemperatur ist bereits aufgrund der Polydispersitäten ein anderes Polymerisationsverhalten erkennbar, wie in Abbildung 16 gezeigt. Bei 60°C wurden durchgehend höhere *PDI*-Werte als bei den bei 80°C dargestellten Proben erhalten. Besonders die *PDI*-Werte bei niedrigen Monomerumsätzen lässt erahnen, dass bei den bei 80°C dargestellten Proben kein starker Hybrideffekt vorliegt, da der Hybrideffekt gerade bei niedrigen Monomerumsätzen breite Molekulargewichtsverteilungen verursacht.

Durch eine zusätzliche Erhöhung der RAFT Konzentration wird die Polymerisationskontrolle erhöht, da die Anzahl der Kettenübertragungsreaktionen pro Makroradikal erhöht wird. Von entscheidender Bedeutung ist dabei das Verhältnis von RAFT-Agens zu Initiator, da über dieses Verhältnis der Anteil von totem zu lebendem Material bestimmt wird. Allerdings ist auch die Gesamtkonzentration an RAFT-Agens von Bedeutung, was aus RAFT Polymerisationen in verdünnten Monomerlösungen hervorgeht, wo trotz eines hohen Verhältnis von RAFT-Agens zu Initiator schlechtere Kontrolle als in Substanzpolymerisationen beobachtet wird. Dieser Effekt beruht auf eine durch die

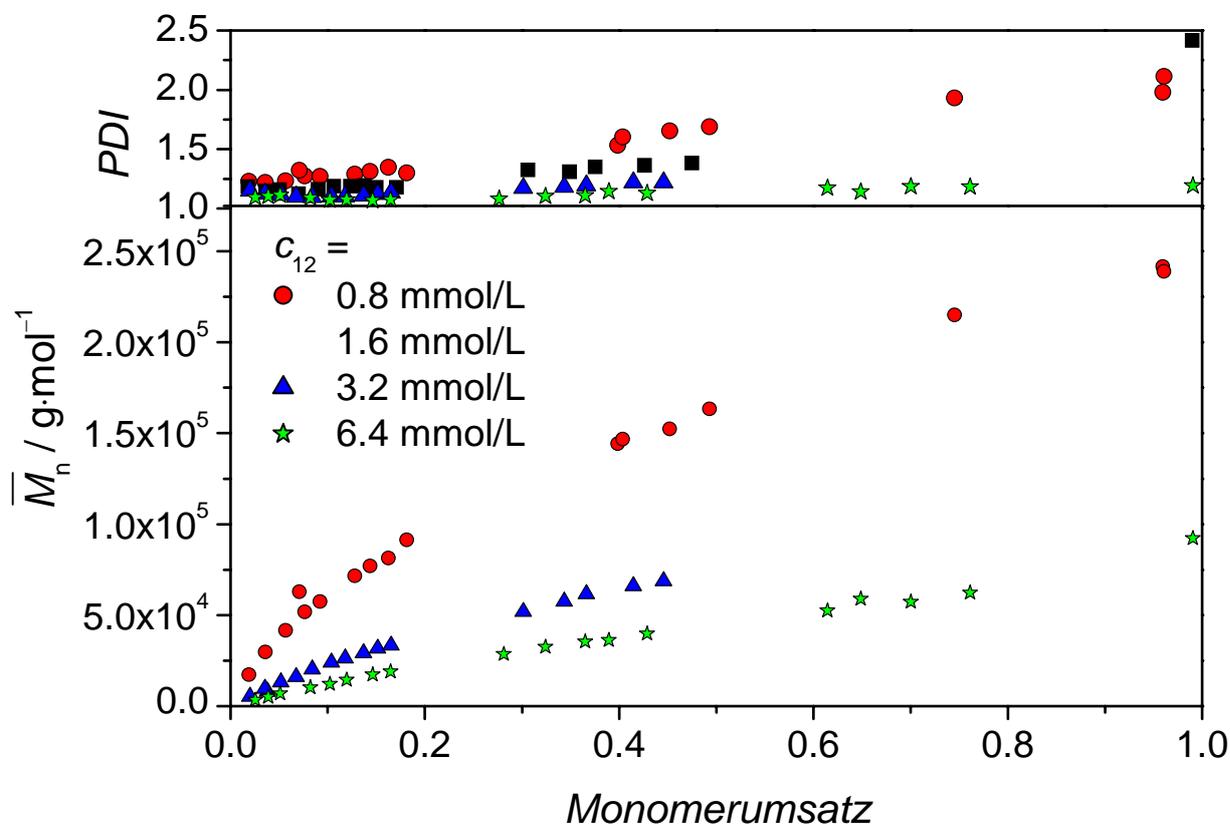
Lösungsmittelmoleküle bedingte niedrige lokale RAFT Konzentration, die eine gute Kontrolle verhindert.



**Abbildung 17:** Auf 0% Monomerumsatz extrapolierte Zahlenmittel der Molekulargewichtsverteilung für Substanzpolymerisationen von Styrol in Gegenwart von **12** (6-Arm, Styrol-Abgangsgruppen) und 3.0 mmol/L Initiator.

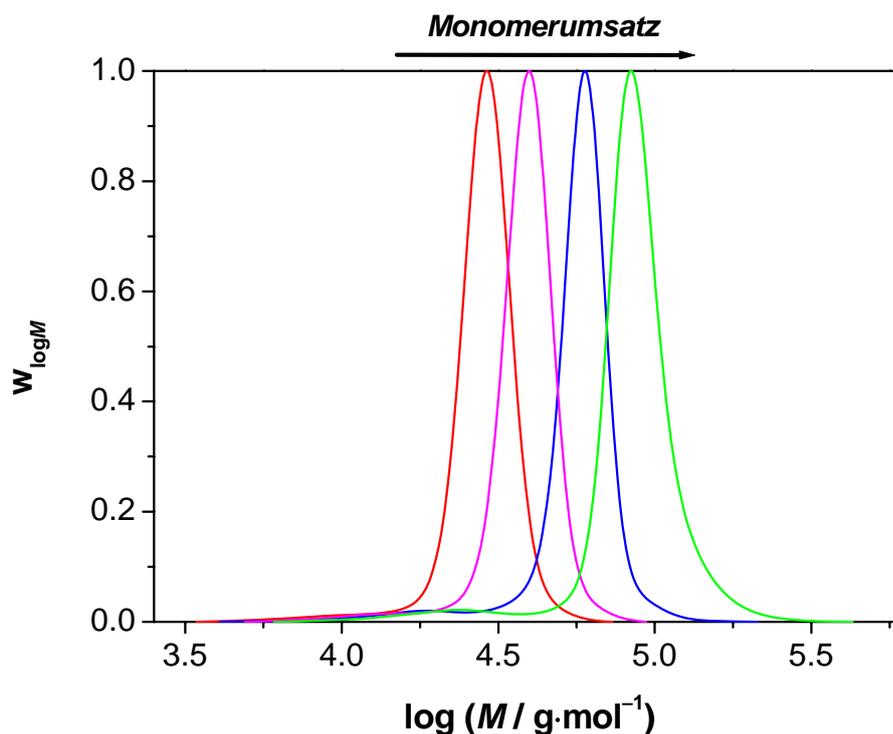
In Abbildung 18 ist die Entwicklung der Zahlenmittel der Molekulargewichtsverteilung für die Polymerisationen bei 80°C unter Verwendung von **12** (6-Arm, Styrol-Abgangsgruppe) gezeigt. Ein Hybridverhalten ist nicht zu erkennen. Um zu veranschaulichen, welchen Einfluss die Polymerisationstemperatur auf das Hybridverhalten hat, ist in Abbildung 17 der auf 0% Monomerumsatz extrapolierte Wert des Zahlenmittels der Molmassenverteilung gegen die RAFT-Konzentration aufgetragen. Aus der Abbildung geht eindeutig hervor, dass die Polymerisationstemperatur einen erheblichen Einfluss auf das Hybridverhalten hat. Zudem ist zu erkennen, dass mit niedrigerer RAFT-Konzentration das Hybridverhalten zunimmt. Im Idealfall würde in Abbildung 17 unabhängig von der RAFT-Konzentration immer das Molekulargewicht des RAFT-Agens als extrapoliertes Zahlenmittel der

Molmassenverteilung bei 0% Monomerumsatz gefunden werden, was im Rahmen der Messgenauigkeit für hohe RAFT-Konzentrationen gegeben ist.



**Abbildung 18:**  $\overline{M}_n$  und  $PDI$  Abhängigkeit vom Monomerumsatz bei Polymerisationen von Styrol bei 80°C mit 3.0 mmol/L ACCN und verschiedenen Konzentrationen von **12** (6-Arme, Styrol-Abgangsgruppen). Ein Vergleich von experimentellen und theoretischen Daten erfolgt in Kapitel 5.3.

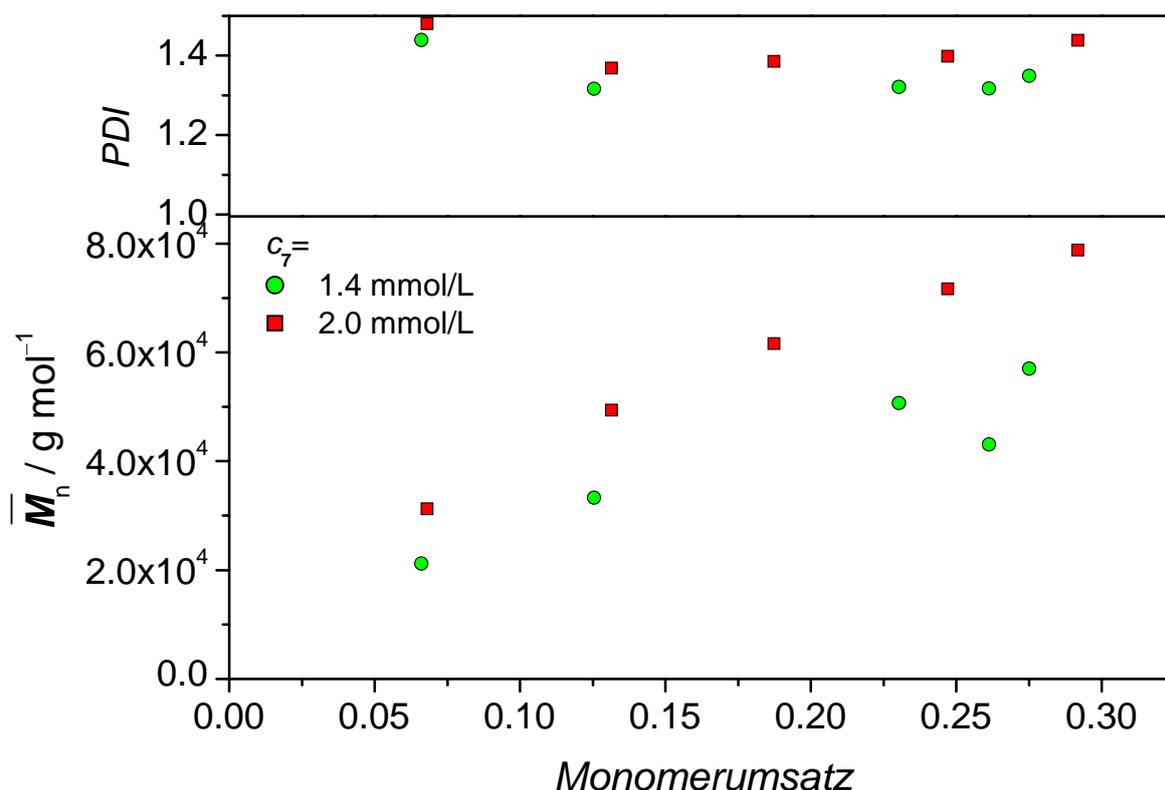
Die Synthese von wohldefinierten Polystyrol Sternpolymeren ist gelungen wie in Abbildung 18 ersichtlich ist. Auf die Molmassenverteilungen der erhaltenen Sternpolymere, die in Anwesenheit niedriger RAFT Konzentration dargestellt wurden, wird im Abschnitt 5.1.3 detailliert eingegangen. Die im folgenden gezeigte Abbildung zeigt die Molmassenverteilungen von 4-Arm-Sternpolymeren, die in Anwesenheit hoher RAFT-Agens Konzentration bei 80°C in mittels Substanzpolymerisation dargestellt wurden. Selbst bei vollständigem Monomer zu Polymer Umsatz wurden engverteilte, monomodale Molmassenverteilungen erhalten:



**Abbildung 19:** GPC Spektren von Polystyrolproben, die Mittels Substanzpolymerisation bei 80°C in Anwesenheit von 9.6 mmol/L **11** (4-Arme und Styrol-R-Gruppen) und 3.0 mmol/L ACCN bei 30% ( $PDI = 1.06$ ), 46% ( $PDI = 1.08$ ), 73% ( $PDI = 1.11$ ) und vollständigem Monomer zu Polymer Umsatz ( $PDI = 1.17$ ) erhalten wurden. Ein Vergleich von experimentellen und theoretischen Daten erfolgt in Kapitel 5.3.

### 5.1.2 Polymerisationen mit einem oktafunktionellem RAFT-Agens (7)

Um Sternpolymere mit möglichst vielen Armen zu produzieren, wurde ein oktafunktionelles RAFT-Agens mit Benzyl-Abgangsgruppen (**7**) dargestellt. Aus Abbildung 20 lässt sich aufgrund der annähernd linearen Abhängigkeit der  $\bar{M}_n$ -Werte von dem Monomerumsatz und den  $PDI$ -Werten unterhalb von 1.5 auf eine lebende Polymerisation schließen. Zu beachten ist dabei, dass niedrige RAFT-Konzentrationen verwendet wurden, weshalb die  $PDI$ -Werte der Proben als relativ niedrig einzustufen sind.



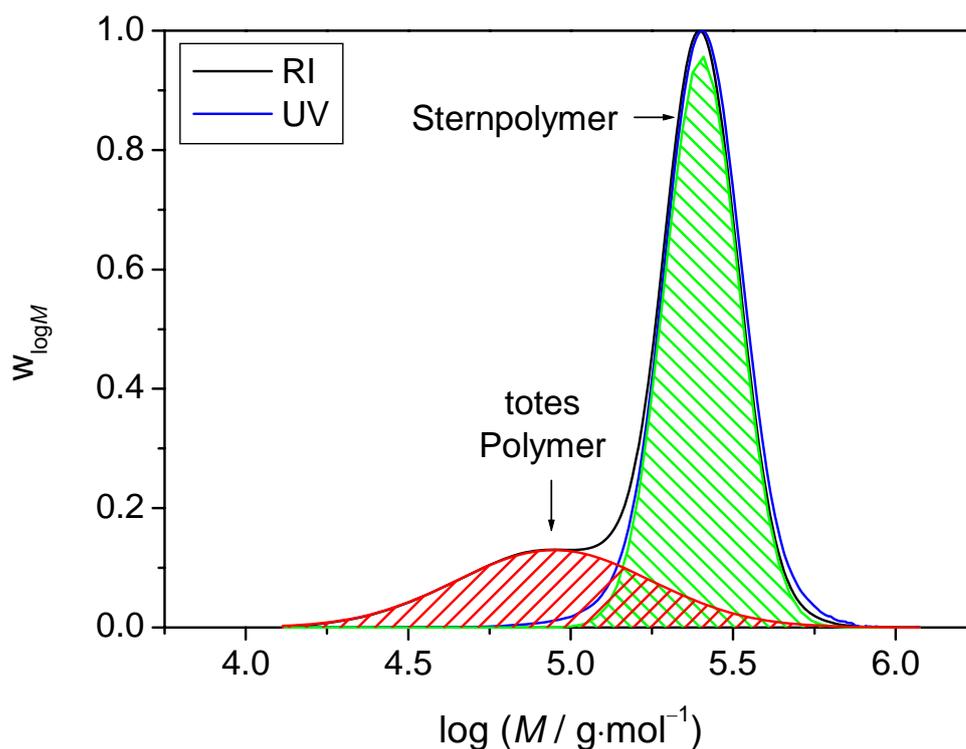
**Abbildung 20:** Abhängigkeit von  $\bar{M}_n$  und  $PDI$  vom Monomerumsatz für Styrol-Substanzpolymerisationen bei 80°C unter Verwendung von **7** (8-Arme, Benzyl-R-Gruppen) und 3.0 mmol/L ACCN. Ein Vergleich von experimentellen und theoretischen Daten erfolgt in Kapitel 5.3.

Aufgrund der Ergebnisse aus Kapiteln 5.2.2, 5.2.3 und 5.3 ist zu bedenken, dass multifunktionelle Trithiocarbonate mit Benzyl-Abgangsgruppen nicht zur Synthese von Sternpolymeren mit möglichst vielen Armen geeignet sind. Die zu **7** analoge Verbindung mit Styrol-Abgangsgruppen ist demnach für die Synthese von 8-Arm Styrol-Sternpolymeren vorzuziehen. Die gelungene Synthese von **7** zeigt jedoch, dass der Weg zu 8-Arm-Sternpolymeren prinzipiell gegeben ist.

### 5.1.3 Hochdruckexperimente

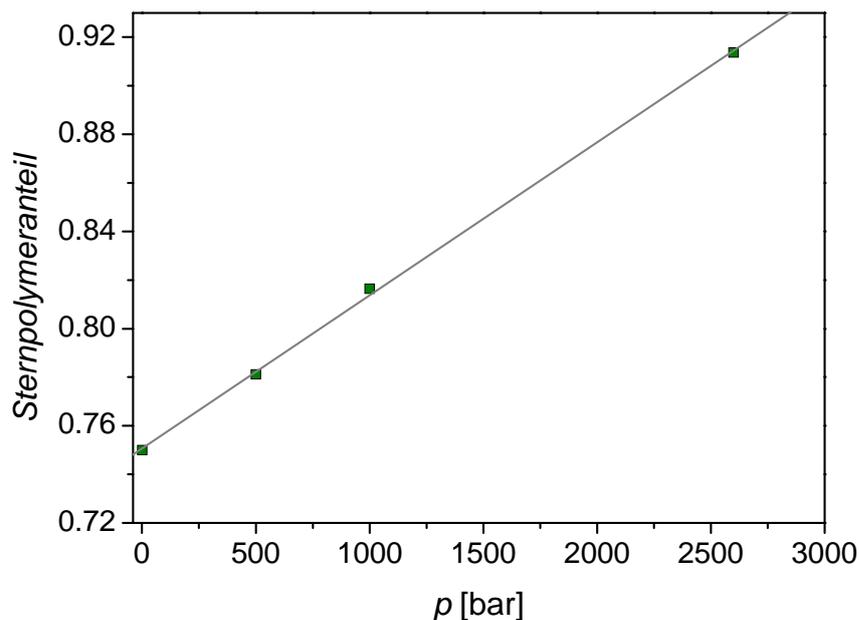
Ein entscheidender Vorteil der anionischen Polymerisation besteht in der Möglichkeit hochmolekulare Polymere mit engverteilten Molekulargewichtsverteilungen darzustellen<sup>[17]</sup>. Aus Abbildung 18 ist ersichtlich, wie mit zunehmendem  $\bar{M}_n$  die Polydispersität steigt. Der Grund für die Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilung besteht in einem hohen Anteil

an totem Material. Dieser Anteil wird durch das Verhältnis der RAFT-Konzentration zur Initiator-Konzentration vorgegeben. Wenn hochmolekulares Material produziert werden soll, dann muss entsprechend Gleichung 11 eine niedrige RAFT-Konzentration verwendet werden. Eine entsprechende Verringerung der Initiator-Konzentration würde eine erhebliche Absenkung der Polymerisationsgeschwindigkeit mit sich bringen, was unerwünscht ist. So werden bei Polymerisationen mit niedrigen RAFT-Konzentrationen bimodale Molmassenverteilungen (siehe Abbildung 21) beobachtet. Neben der wohldefinierten Molmassenverteilung des Sternpolymers wird die Bildung eines niedermolekularen Nebenprodukts beobachtet. Das niedermolekulare Nebenprodukt zeigt keine UV-Absorption bei 330 nm, woraus hervorgeht, dass das Material keine RAFT-Gruppen enthält. Die Abwesenheit von RAFT-Gruppen in dem Nebenprodukt zeigt, dass es sich um das Terminierungsprodukt zweier Makroradikale handelt. Da das Hauptprodukt engverteilt und ausreichend von dem Nebenprodukt separiert ist, läßt sich die bimodale Molmassenverteilung durch zwei Gauß-Funktionen darstellen. Über die Integrale der Gauß-Funktionen ist der Anteil einzelnen Spezies zugänglich. Der Anteil des toten Polymers kann auch über die Differenz von RI- und UV-Detektorsignal bestimmt werden, wozu das UV-Detektorsignal an der hochmolekularen Flanke des Sternpolymers angepasst werden müsste, da eine Normierung beider Detektorsignale auf das Peak-Maximum des Sternpolymeren nicht zulässig ist. Diese Methode weist jedoch eine hohe Unsicherheit im Vergleich zu Peak-Separation mittels der Darstellung von Gauß-Verteilungen auf, obwohl das tote Polymer nur näherungsweise durch eine Gaußverteilung beschrieben wird. Gauß-Verteilungen wurden für die Peak-Separation verwendet, da für das lebende Polymer eine Gauß-Verteilung erwartet wird und zudem die Peak-Verbreiterung bei der GPC-Analyse Gauß-förmig ist.



**Abbildung 21:** GPC Spektrum eines Sternpolymers, welches bei Normaldruck in Anwesenheit von 0.8 mmol/L **11** und 3.0 mmol/L ACCN bei 26% Monomerumsatz, hergestellt wurde. Das Signal des RI-Detektors zeigt die gesamte Molmassenverteilung, während das korrigierte Signal des UV-Detektors (vergl. S. 31) bei 330 nm nur RAFT Gruppen enthaltendes Material zeigt. Die bimodale Molmassenverteilung wurde in zwei Gauß-Funktionen zerlegt, um über die Integrale der Gauß-Funktionen die Massenanteile der unterschiedlichen Polymeren Spezies zu berechnen.

Da das Verhältnis der Geschwindigkeitskoeffizienten der Propagation und Terminierung druckabhängig ist<sup>[121]</sup>, wird erwartet, dass mit steigendem Druck bei einer RAFT-Polymerisation das lebende Material schneller gebildet wird (siehe Abbildung 22). RAFT-Polymerisationen von Styrol wurden von Arita et al.<sup>[122]</sup> mit CDB als RAFT-Agens durchgeführt. Dabei wurde gefunden, dass eine Druckerhöhung die Polymerisationsgeschwindigkeit steigert und zugleich die Polydispersität des Produkts verringert. Mittels der in Abbildung 21 gezeigten Zerlegung der Molekulargewichtsverteilungen in zwei Gauß-Verteilungen, konnte in dieser Arbeit der Anteil an lebenden Polymer in Abhängigkeit des bei der Polymerisation herrschenden Drucks bestimmt werden, wie in Abbildung 22 gezeigt ist.



**Abbildung 22:** Druckabhängigkeit des Gewichtsanteil des Sternpolymers an den Polymerproben, die durch Substanzpolymerisation von Styrol bei 80°C in Anwesenheit von 1.2 mmol/L **11** (4-Arm, Styrol-Abgangsgruppen) und 3.0 mmol/L ACCN bei 25% Monomer zu Polymer Umsatz erhalten wurde. Die Druckabhängigkeit des Massenanteil des Hauptprodukts zeigt, dass das Nebenprodukt Terminierungsprodukt sein muss.

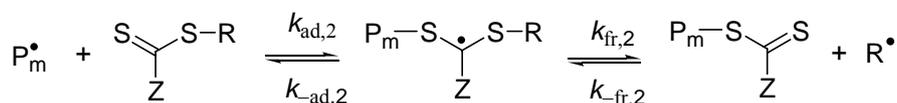
Zu beachten ist, dass analoge Versuche mit einem monofunktionellem RAFT Agens nicht so aussagekräftig wie Versuche mit einem multifunktionellem RAFT-Agens sein können. Grund dafür ist die Form der Molekulargewichtsverteilung des toten Polymers. Das tote Polymer wird kontinuierlich aufgrund von Terminierung zweier Makroradikale gebildet. Da bei einer lebenden Polymerisation das Molekulargewicht linear mit dem Monomerumsatz steigt, weist das tote Polymer eine Molmassenverteilung die von dem oligomeren Bereich bis hin zu dem doppelten Molekulargewicht reicht, das ein Makroradikal gegen Ende der Polymerisation aufweist. Ein monofunktionelles RAFT-Agens besitzt am Ende einer RAFT-Polymerisation entsprechend eine Polymerkette. Folglich liegt die Molekulargewichtsverteilung des lebenden Materials auf der breiten Molekulargewichtsverteilung des toten Polymers, was eine Zuordnung der Anteile der einzelnen Spezies erschwert. Im Falle der Verwendung von tetrafunktionellen RAFT-Agenzien besteht jedes lebende Makromolekül aus vier Armen, weshalb das tote Polymer leichter ist als das Sternpolymer. Aufgrund der Abhängigkeit des hydrodynamischen Volumens von der Topologie, der Breite der Molekulargewichtsverteilung des lebenden Materials sowie der durch die GPC-Analyse bedingten Verbreiterung, überlagern sich die Molekulargewichtsverteilungen des toten und lebenden Materials etwas.

Die erhaltenen Ergebnisse für den Anteil an lebenden Polymer in Abhängigkeit des Drucks bei der Polymerisation gelten allgemein für RAFT-Polymerisationen mit der entsprechenden RAFT- und Initiator-Konzentration. Somit liefert der Einsatz von multifunktionellen RAFT-Agenzien Informationen, die bei RAFT-Polymerisationen mit monofunktionellen RAFT-Agenzien nicht direkt zugänglich sind. Des Weiteren geht aus Abbildung 22 hervor, dass Hochdruckpolymerisationen geeignet sind, hochmolekulare Sternpolymere mit engen Molekulargewichtsverteilungen darzustellen.

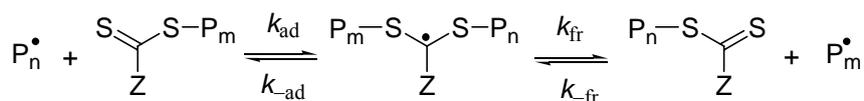
## 5.2 Betrachtungen bezüglich des RAFT Vorgleichgewichts

### 5.2.1 Einleitung

Vor-Gleichgewicht



Haupt-Gleichgewicht

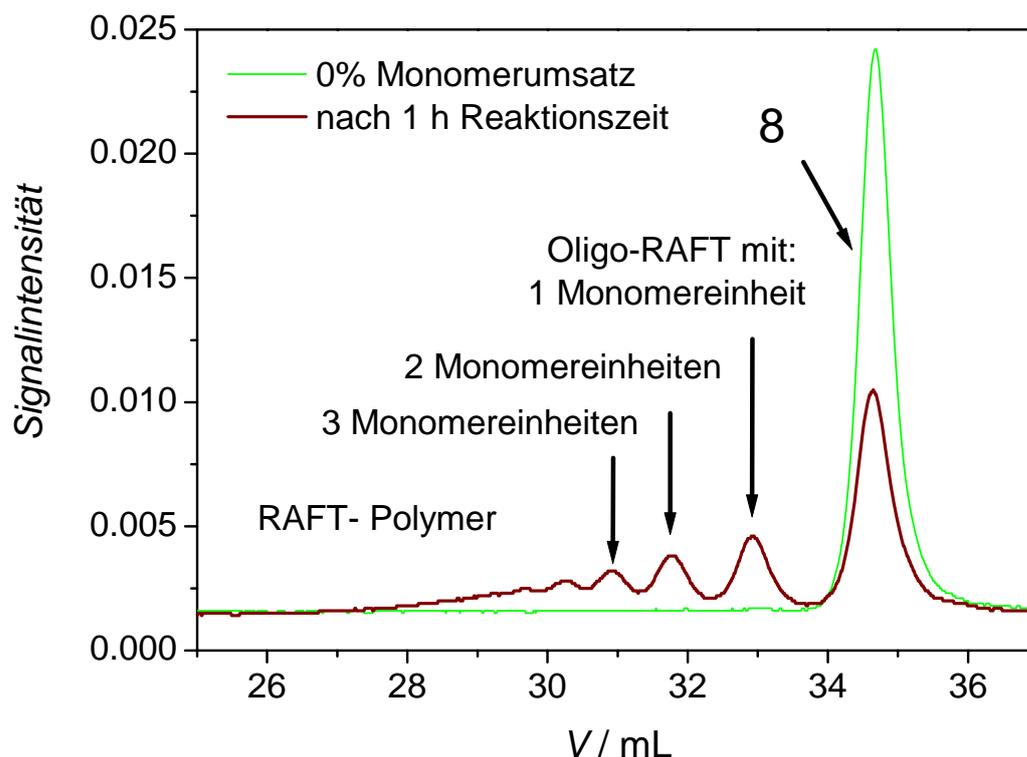


Während das RAFT-Hauptgleichgewicht bei der Synthese von linearem RAFT-Polymer sich auf die Polydispersität auswirkt, sowie ggf. eine Retardierung verursachen kann, hat bei der von multifunktionellen RAFT-Agenzien kontrollierten Polymerisation das Vorgleichgewicht zusätzlich einen signifikanten Einfluss auf die Topologie des hergestellten Polymers. Im allgemeinen wird die Annahme gemacht, dass bei einer RAFT-Polymerisation das produzierte Polymer einen Verzweigungsgrad aufweist, der mit der Anzahl der RAFT-Gruppen pro RAFT-Molekül übereinstimmt, d.h. ein Molekül, das vier RAFT-Gruppen aufweist bewirkt die Bildung eines 4-Arm Sterns<sup>[123]</sup>. Eine bislang wenig beachtete Möglichkeit besteht darin, dass nicht alle RAFT-Gruppen bei Abbruch der Polymerisation das Hauptgleichgewicht erreicht haben, und im Falle des Einsatzes von multifunktionellen RAFT-Agenzien der tatsächliche Verzweigungsgrad des Polymers niedriger ist als der erwartete. Wenn man in einem umfassendem Reaktionsmodell auch die Möglichkeit in betracht zieht, dass die ständig initiiierenden Radikale die Bildung von asymmetrischen Sternen verursachen können, dann kann man aus Betrachtungen des RAFT-Vorgleichgewichts die effektive Anzahl an Armen eines Sternpolymers berechnen, sofern keine weiteren Verzweigungsmöglichkeiten, wie *Long-Chain-Branching* oder Anwesenheit von bifunktionellen Monomeren, vorliegen.

Gerade bei dem Bestreben Sternpolymere mit möglichst vielen Armen zu synthetisieren, wird im Falle eines nur langsam durchlaufenden RAFT-Vergleichgewichts der Aufwand der RAFT-Agens Synthese nicht wie erwartet belohnt, da u. U. die Zahl der RAFT-Gruppen pro RAFT-Molekül deutlich höher als die Armzahl des synthetisierten Sternpolymeren sein kann.

### 5.2.2 Monte-Carlo Simulationen

Die in diesem Kapitel vorgestellten Polymerisationen wurden während eines Forschungsaufenthalts an der TU Clausthal in Kooperation mit Dr. M. Drache durchgeführt. Das Hauptziel dieser Kooperation war es, zu untersuchen, ob sich multifunktionelle RAFT-Agenzien in Hinblick auf das RAFT-Vergleichgewicht von monofunktionellen RAFT-Agenzien unterscheiden, wie es aufgrund von sterischen Hinderungen durch wachsende Polymerketten an anderen Arme eines Sterns möglich wäre. Eine Möglichkeit das RAFT-Vergleichgewicht zu charakterisieren geht von der umsatzabhängigen Bestimmung der Abnahme des ursprünglichen RAFT-Agens aus. Mit einem für niedermolekulare Spezies hochauflösendem GPC-Aufbau kann die Abnahme des Signals des RAFT-Agens separiert von oligomeren Spezies verfolgt werden. Da das Integral dieses Signals bei Verwendung eines UV-Detektors bei einer Wellenlänge von 330 nm direkt proportional zu der molaren Konzentration der RAFT-Spezies ist, kann mittels GPC der Anteil an Umgesetzten RAFT-Agens bestimmt werden, sofern eine Probe der Reaktionslösung bei 0% Monomer-zu-Polymer-Umsatz als Referenz vorliegt (siehe Abbildung 23).

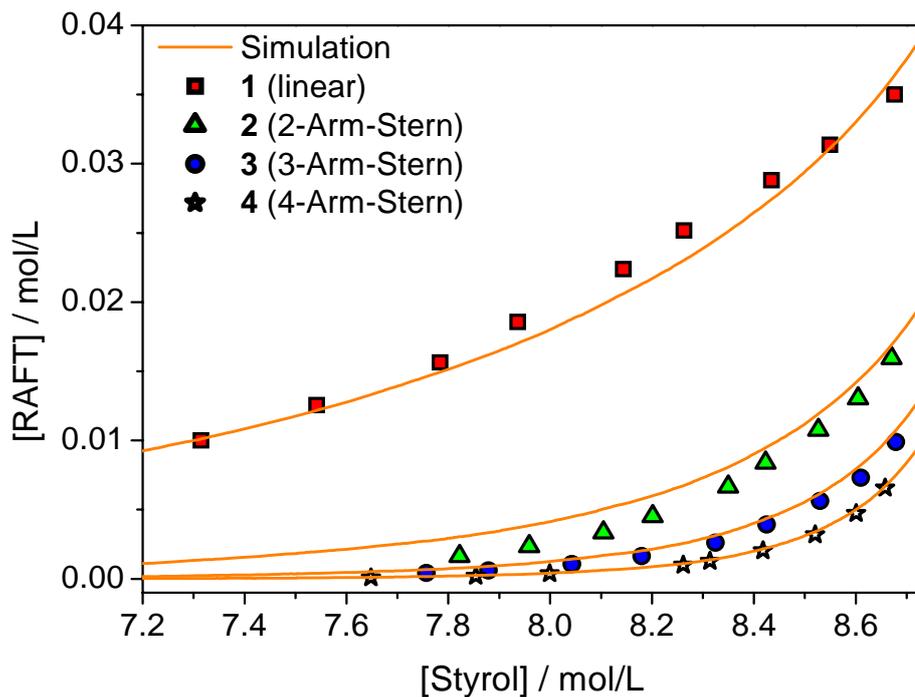


**Abbildung 23:** GPC-Spektren einer Polymerisationslösung bei 0% Monomerumsatz sowie nach 60 Minuten Polymerisation bei 80°C, mit einer Anfangskonzentration von 38.9 mmol/L **8** und 2.9 mmol/L ACCN. Aus den GPC-Spektren wurde die Abnahme des RAFT-Agens und über das theoretische Molekulargewicht des Polymeren der Monomerumsatz berechnet.

Die Gravimetrie wurde in dieser Arbeit als Routinemethode zur Bestimmung des Monomerumsatzes verwendet, aber bei sehr niedrigen Monomerumsätzen ist diese Methode aufgrund hoher relativer Messunsicherheit nicht geeignet. Da das Vergleichsgewicht bei niedrigen Monomerumsätzen untersucht wurde, war eine gravimetrische Bestimmung des Monomerumsatzes aufgrund der bei sehr kleinen Umsätzen hohen relativen Fehler nicht sinnvoll. Deshalb wurde aus den  $\overline{M}_n$ -Werten des Polymers mittels Gleichung 11 der Monomer zu Polymerumsatz bestimmt. Dabei ist zu beachten, dass die Einwaage des RAFT-Agens nicht der Konzentration der im RAFT-Hauptgleichgewicht befindlichen RAFT-Moleküle entspricht. Die für Monomerumsatzbestimmung notwendige RAFT-Konzentration ergibt sich aus der RAFT-Einwaage und der Konzentration des ursprünglichen RAFT-Agens, wie es aus dem GPC-Spektrum erhältlich ist. Da bei den in diesem Abschnitt zugrunde liegenden Polymerisationen eine hohe RAFT Gruppenkonzentration (38 mmol/L) und niedrige Initiatorkonzentration (3.0 mmol/L) eingesetzt wurde, ist eine gute Übereinstimmung

von theoretischem und experimentellem  $\overline{M}_n$  zu erwarten. Während für alle vorgestellten Polymerisationen in dieser Arbeit die beschriebene Prozedur befolgt wurde (s. Kapitel 9.2), war dies in Clausthal aufgrund der veränderten Laborbedingungen nicht möglich. Das Entgasen erfolgte durch Spülen der Polymerisationslösung mit Stickstoff, was eine höhere Streuung des Sauerstoffgehalts der Proben zur Folge hat. Daher musste der Monomerumsatz jeder Probe bestimmt werden, und eine einfache Berechnung des Monomerumsatzes über eine Polymerisationsgeschwindigkeit einer Referenzmessung war nicht möglich.

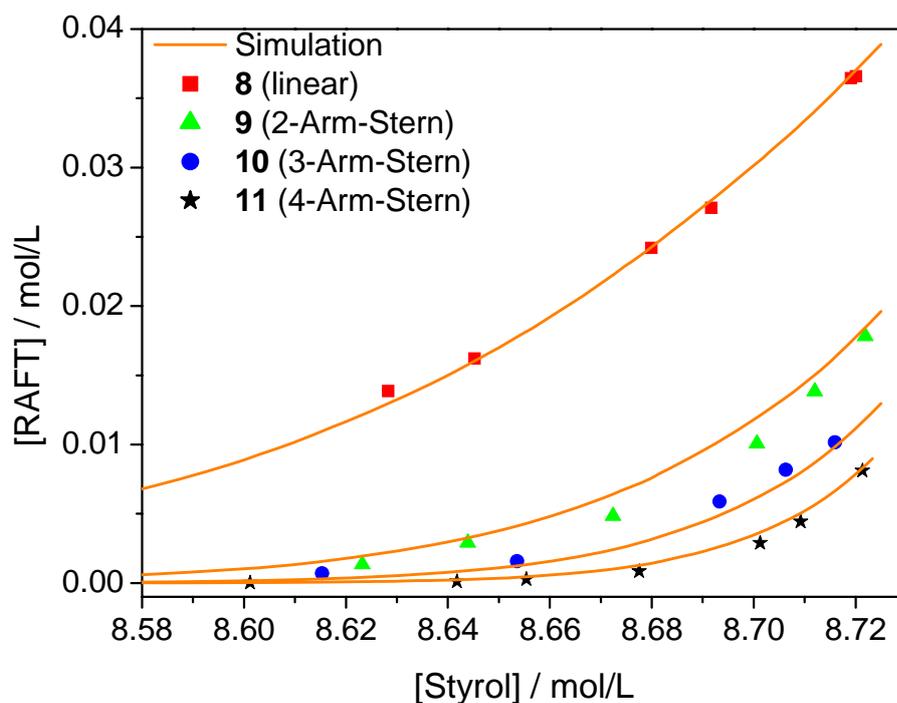
Die bestimmten Umsätze des RAFT-Agens wurden gegen die Styrolkonzentration aufgetragen (siehe Abbildung 24 und Abbildung 25). Die Styrolkonzentration ist in dieser Darstellung eine Maß für den Monomerumsatz, da alle Polymerisationen in Substanz durchgeführt wurden. Zu beachten ist, dass der Anteil des nicht umgesetzten RAFT-Agens im Falle eines monofunktionellen RAFT-Agens gleich dem Anteil an nicht umgesetzten RAFT-Gruppen ist, während multifunktionelle RAFT-Agenzien bereits als umgesetzt betrachtet werden, wenn nur eine RAFT-Gruppe das RAFT-Vorgleichgewicht erfolgreich durchlaufen hat. Die bei den in Abbildung 24 und Abbildung 25 zugrundeliegenden Polymerisationen eingesetzte RAFT-Gruppen-Konzentration ist konstant. Die unterschiedlichen RAFT-Konzentrationen in den Auftragungen sind durch die Anzahlen der RAFT-Gruppen pro RAFT-Molekül bedingt. Da ein tetrafunktionelles RAFT-Agens viermal so viele RAFT-Gruppen wie ein monofunktionelles RAFT-Agens trägt, wurde entsprechend die Ausgangskonzentration des tetrafunktionellen RAFT-Agens gegenüber dem monofunktionellen RAFT-Agens um ein Faktor vier verringert.



**Abbildung 24:** Auftragung der RAFT-Agens Konzentration gegen die Monomerkonzentration während einer Substanzpolymerisation mit variierender Anzahl an RAFT-Gruppen pro RAFT-Molekül für Polymerisationen mit einer RAFT-Gruppenkonzentration von 38.9 mmol/L und 2.9 mmol/L ACCN für RAFT-Agenzien mit Benzyl R-Gruppen.

Aus den experimentellen Daten wird die Initialisierung einer RAFT-Gruppe pro RAFT-Molekül als Abnahme der Konzentration des ursprünglichen RAFT-Agens bestimmt. Bei dem hypothetischen Fall, dass bei einer RAFT-Polymerisation mit einem tetrafunktionellen RAFT-Agens von allen RAFT-Molekülen jeweils eine RAFT-Gruppe initialisiert hätte, so würde experimentell gefunden werden, dass alle ursprünglichen RAFT-Moleküle reagiert haben, obwohl 75% der RAFT-Gruppen nicht initialisiert haben. Wenn bei einem monofunktionellem RAFT-Agens 25% der RAFT-Gruppen initialisiert haben, wird experimentell gefunden, dass noch 75% ursprünglichen RAFT-Agens vorhanden sind, obwohl in Hinblick auf die RAFT-Gruppen genau die gleiche Situation wie bei dem hypothetischen Experiment mit dem tetrafunktionellen RAFT-Agens vorliegt. Folglich wird mit zunehmender Anzahl an RAFT-Gruppen pro RAFT-Molekül eine verschwinden des ursprünglichen RAFT-Agens bei niedrigeren Monomerumsätzen erwartet, wie es auch in Abbildung 24 und Abbildung 25 qualitativ zu erkennen ist. Im folgenden werden zwei R-Gruppen, Benzyl- und Styrol-Gruppen, miteinander verglichen. Multifunktionelle RAFT-Agenzien mit Benzyl-R-Gruppen sind synthetisch leicht zugänglich, weshalb sie häufig für

Polymerisationen mit gängigen Monomeren wie Acrylaten und Styrol verwendet werden, wie Beispiele von Johnston-Hall und Monteiro<sup>[89]</sup>, Whittaker et al.<sup>[124]</sup>, Stenzel et al.<sup>[87]</sup>, Gnanou et al.<sup>[94]</sup> und Rizzardo et al.<sup>[123]</sup> zeigen. Benzyl-Radikale addieren an viele gängigen Monomere, wie aus Abbildung 8 (Seite 21) hervorgeht. RAFT-Agenzien mit 1-Phenylethyl („Styrol“) Abgangsgruppen setzen bei der Initialisierung Radikale frei, die in ihrer Struktur den propagierenden Makroradikalen bei Styrolpolymerisationen sehr ähnlich sind. Bei Variation der R-Gruppe (vergl. Abbildung 24 und Abbildung 25) fällt auf, dass bei Verwendung von Styrol-Abgangsgruppen das RAFT-Vorgleichgewicht deutlich schneller durchlaufen wird, als bei RAFT-Agenzien mit Benzyl-Abgangsgruppen. Um mehr Informationen über den Einfluss der Abgangsgruppe auf die Initialisierung zu erhalten, wurden auf Grundlage der in Abbildung 24 und Abbildung 25 gezeigten Daten pseudokinetische Modellierungen gemeinsam mit Dr. M. Drache durchgeführt.



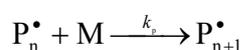
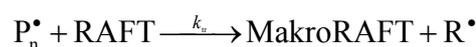
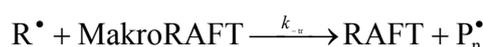
**Abbildung 25:** Auftragung der RAFT-Agens Konzentration gegen die Monomerkonzentration während einer Substanzpolymerisation mit variierender Anzahl an RAFT-Gruppen pro RAFT-Molekül für Polymerisationen mit einer RAFT-Gruppenkonzentration von 38.9 mmol/L und 2.9 mmol/L ACCN für RAFT-Agenzien mit Styrol R-Gruppen.

Das für die Simulationen verwendete kinetische Modell ist stark vereinfacht und besteht aus dem RAFT-Vorgleichgewicht mit Hin- und Rückreaktion für jede einzelne RAFT-Gruppe pro RAFT-Molekül, sowie aus Propagation der Makroradikale und Initiierung der

Abgangsgruppe, wobei als RAFT-Vorgleichgewicht nur die Initialisierung verstanden wird. Die Modellierungen beruhen auf dem von Rizzardo et al.<sup>[59,60]</sup> verwendeten Konzept. Zur Bestimmung von Transferkonstanten nach diesem Konzept haben Drache et al. eine auf Monte Carlo Simulationen beruhende Methode entwickelt<sup>[125]</sup>. Nach dem Konzept von Rizzardo hängt der Verbrauch des RAFT-Agens von zwei Transferkonstanten ( $C_{tr}$ ,  $C_{-tr}$ ) ab. Des Weiteren lässt sich der Verbrauch des Monomers und RAFT-Agens durch Propagation, Propagation der Abgangsgruppe, RAFT-Transfer mit dem ursprünglichen RAFT-Agens und RAFT-Transfer der Abgangsgruppe mit einem Makro-RAFT-Agens beschreiben, wie in Abbildung 26 dargestellt ist.

$$C_{tr} = \frac{k_{tr}}{k_p}$$

$$C_{-tr} = \frac{k_{-tr}}{k_{p,R}}$$



**Abbildung 26:** Für den Verbrauch des RAFT-Agens und Monomers zu berücksichtigende Reaktionen.

Das in Abbildung 26 dargestellte Reaktionsschema gilt für monofunktionelle RAFT-Agenzien. Bei multifunktionellen RAFT-Agenzien erhöht sich die Anzahl der zu berücksichtigenden Gleichungen in Bezug auf Transfer und Rücktransfer um den Faktor der Armzahl, da RAFT-Spezies mit unterschiedlichen Anzahlen an Abgangsgruppen und Polymerketten vorhanden sind.

Da nur die Transferkonstanten für die Beschreibung des Verbrauchs von Monomer und RAFT-Agens ausreichen, ist für Betrachtungen des Vorgleichgewichts nach Rizzardo die Zeitskala unerheblich. Allein das Verhältnis der Wahrscheinlichkeit eines RAFT-Schritts zu einem Propagationsschritt ist entscheidend. Während sich die Geschwindigkeitskoeffizienten der Einzelreaktionen auf die Zeitskala beziehen, kürzt sich diese bei den Transferkonstanten heraus. Entsprechend reduzieren sich die Betrachtungen auf das Verhältnis von RAFT-Verbrauch zu Monomerumsatz. Dieses Verhältnis ergibt sich aus den in Abbildung 24 und Abbildung 25 gezeigten Daten aufgrund der „verbleibenden“ RAFT- und

Monomerkonzentration direkt für monofunktionelle RAFT-Agenzien. Bereits bei bifunktionellen RAFT-Agenzien kann aus den experimentellen Daten nicht mehr direkt unterschieden werden, ob beide RAFT-Gruppen oder nur eine RAFT-Gruppe pro RAFT-Molekül initialisiert hat. Somit sind Modellierungen notwendig, um aus den Datensätzen Transferkonstanten bestimmen zu können. Der Einfluss der Topologie des RAFT-Agens auf die Initialisierung wurde bisher noch nicht untersucht. Eine Abschirmung von RAFT-Gruppe an einem multifunktionellem RAFT-Agens durch eine Polymerkette, die an demselben Molekül gebunden ist, könnte einen Einfluss auf die Initialisierung der verbleibenden RAFT-Gruppen am selben Molekül haben. Somit ist zweckmäßig eine Methode zu verwenden, die für die einzelnen RAFT-Gruppen pro RAFT-Molekül unterschiedliche Transferkonstanten bestimmen kann. Dafür ist es sinnvoll, Monte Carlo Modellierungen durchzuführen. Das Prinzip dieser gemeinsam mit Dr. M. Drache durchgeführten Modellierungen beruht darauf, dass den Makroradikalen die Möglichkeit der Propagation oder des RAFT-Transfers an einem nicht initialisiertem RAFT-Agens gegeben wird. Letztere Möglichkeit führt dazu, dass eine radikalische R-Gruppe freigesetzt wird, die entweder durch Addition an ein Makro-RAFT-Agens das ursprüngliche RAFT-Agens zurück bildet oder durch Propagation in ein Makroradikal überführt wird. Bei multifunktionellen RAFT-Agenzien wird bei der Bestimmung der Transferkonstanten mit einbezogen, dass die Transferkonstanten von der Initialisierung der benachbarten RAFT-Gruppen abhängen können.

Zur Veranschaulichung sind die für die Modellierung verwendeten Formeln für die Reaktionswahrscheinlichkeiten der einzelnen Schritte in Abbildung 27 für ein monofunktionelles RAFT-Agens gegeben. Bei Modellierungen mit multifunktionellen RAFT-Agenzien erhöht sich die Anzahl der Transferkonstanten und der Reaktionsmöglichkeiten multiplikativ mit der Armzahl. Dabei wird  $n$  als Formelzeichen für die Anzahl der Moleküle einer Spezies und  $P$  für die Reaktionswahrscheinlichkeit verwendet. Die Indices beziehen sich auf die in Abbildung 27 gezeigten Reaktionen. Bei den Modellierungen betrug die Gesamtzahl der betrachteten Moleküle  $10^8$ . Somit ist eine genügend große Gesamtheit gegeben. Die Monte Carlo Simulation wird mit einer aktiven Polymerkette gestartet, der die einzelnen Reaktionsmöglichkeiten gegeben werden.

$$n_{\text{Monomer},0} = \frac{[M]_0}{n_{\text{gesamt}}}$$

$$n_{\text{RAFT},0} = \frac{[\text{RAFT}]_0}{n_{\text{gesamt}}}$$

$$n_{\text{Makro-RAFT},0} = 0$$

$$P_p = \frac{n_{\text{Monomer}}}{n_{\text{Monomer}} + C_{\text{tr}} \cdot n_{\text{RAFT}}}$$

$$P_{\text{tr}} = \frac{C_{\text{tr}} + n_{\text{RAFT}}}{n_{\text{Monomer}} + C_{\text{tr}} \cdot n_{\text{RAFT}}} = 1 - P_p$$

$$P_i = \frac{n_{\text{Monomer}}}{n_{\text{Monomer}} + C_{\text{-tr}} \cdot n_{\text{RAFT}}}$$

$$P_{\text{-tr}} = \frac{C_{\text{-tr}} \cdot n_{\text{RAFT}}}{n_{\text{Monomer}} + C_{\text{-tr}} \cdot n_{\text{RAFT}}} = 1 - P_i$$

**Abbildung 27:** Für die Modellierungen verwendeten Ausdrücke für die Reaktionswahrscheinlichkeiten.

Die in bei den Modellierungen anfangs „geratenen“ Transferkonstanten werden in Hinblick auf eine Minimierung der Abweichung von den experimentellen Daten optimiert. Über eine solche Modellierung wurden die in Abbildung 24 und Abbildung 25 durchgezogenen Linien erhalten. Eine signifikante Streuung der Transferkonstanten mit der Topologie wurde nicht gefunden. Somit ist die Kernaussage der Modellierungen, dass die Transferkonstanten für die Initialisierung und den entsprechenden Rücktransfer unabhängig von der Topologie des eingesetzten RAFT-Agens sind. Das heißt, dass Transferkonstanten an monofunktionellen RAFT-Agenzien bestimmt werden können, und die Ergebnisse auf multifunktionelle RAFT-Agenzien übertragbar sind. Die im weiteren durchgeführte Optimierung der Abweichung der experimentellen Daten auf jeweils eine Transferkonstante für die Initialisierung und den Rücktransfer ergab die in Tabelle 1 aufgeführten Ergebnisse.

	$C_{\text{tr}}$	$C_{\text{-tr}}$
Benzyl-R-Gruppe	13	310
Styrol-R-Gruppe	137	11

**Tabelle 1:** Transferkonstanten für das RAFT-Vorgleichgewicht für Trithiocarbonate mit unterschiedlichen Abgangsgruppen für Styrolpolymerisationen bei 80°C.

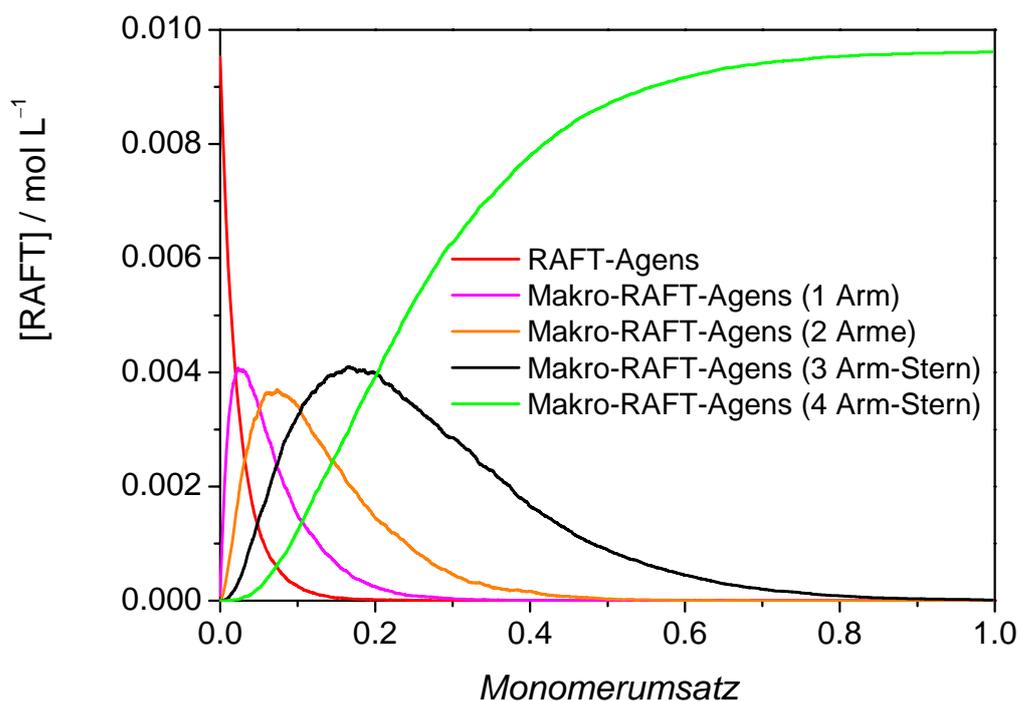
Für die Trithiocarbonate mit Benzyl-Abgangsgruppe wurde eine hohe Transferkonstante für den Rücktransfer (310) und ein vergleichsweise niedriger Wert für die Initialisierung (13) bei Styrol-Polymerisationen bei 80°C gefunden. Aufgrund des kleinen Zahlenwert für den

Quotienten der Transferkonstanten von Transfer und Rücktransfer ( $13/310 = 0.04$ ) ergibt sich, dass die Initialisierung langsam im Verhältnis zur Propagation verläuft. Per Definition wachsen bei einer lebenden Polymerisation alle Zentren gleichmäßig. Wenn die Initialisierung langsam im Vergleich zur Propagation verläuft, dann ist diese Voraussetzung für den lebenden Prozess bei niedrigen Monomerumsätzen nur in grober Näherung erfüllt.

Bei den untersuchten Trithiocarbonaten mit Styrol-Abgangsgruppe ergibt sich Aufgrund des Quotienten der Transferkonstanten von Transfer und Rücktransfer ( $137/11 = 12.5$ ), dass die Initialisierung bei niedrigen Monomerumsätzen verläuft. Somit ist aus Sicht des lebenden Prozesses der Einsatz von RAFT-Agenzien mit Phenylethyl-Abgangsgruppen gegenüber RAFT-Agenzien mit Benzyl-Abgangsgruppen vorzuziehen.

Die von Rizzardo et al. bestimmte Transferkonstante für ein Trithiocarbonat mit Benzyl-Abgangsgruppe bei Styrol-Polymerisationen bei  $110^{\circ}\text{C}$  stimmt im Rahmen der Messgenauigkeit mit dem in Tabelle 1 gegebenen Wert überein<sup>[59]</sup>. Im Vergleichgewicht unterscheiden sich die durch die Abgangsgruppe freigesetzten Radikale von den propagierenden Makroradikalen bezüglich der Geschwindigkeitskoeffizienten der Propagation<sup>[126]</sup>, Terminierung<sup>[68]</sup>, Addition an ein RAFT-Agens und Fragmentierung eines gebildeten RAFT-Intermediats<sup>[127,128]</sup>. Deshalb sind bei dem RAFT-Agens mit der Styrol-Abgangsgruppe die Transferkonstanten für die Initialisierung und den Rücktransfer nicht identisch. Zu beachten ist, dass hier nur die Initialisierung behandelt wird, aber nach erfolgreicher Initialisierung eine RAFT-Polymerisation noch im Vergleichgewicht befindlich sein kann (s. Kapitel 3.3.3). Die Initialisierung ist jedoch die Voraussetzung für das Erreichen des Hauptgleichgewichts.

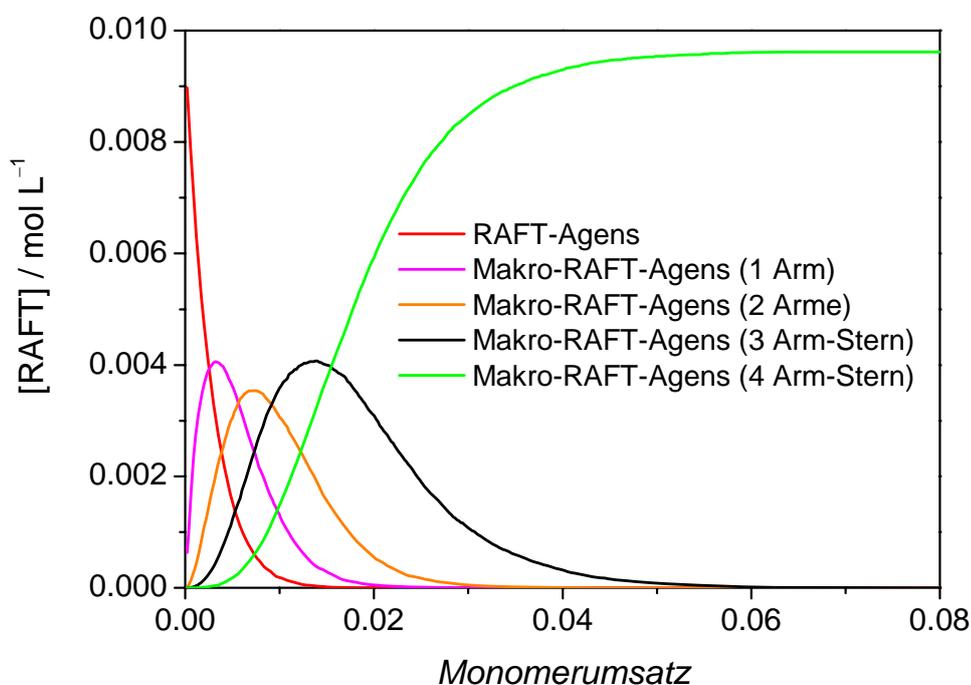
Bei Verwendung von multifunktionellen RAFT-Agenzien kann die Topologie des resultierenden Sternpolymers von der Initialisierung der RAFT-Gruppen abhängen. Unabhängig von der Topologie eines RAFT-Agens liegt bei 0% Monomerumsatz nur das ursprüngliche RAFT-Agens vor, und nach vollständiger Initialisierung ist das ursprüngliche RAFT-Agens nicht mehr vorhanden und es liegt Makro-RAFT mit der durch das RAFT-Agens vorgegebenen Topologie vor. In dem Bereich während der Initialisierung sind bei Polymerisationen mit multifunktionellen RAFT-Agenzien Makro-RAFT-Agenzien unterschiedlicher Topologie in der Reaktionslösung enthalten (vergl. Abbildung 28). Der Anteil der initialisierten RAFT-Gruppen ist gemäß einer Binomialverteilung auf die multifunktionellen RAFT-Agenzien verteilt. Somit ergeben sich aus den Monte Carlo Modellierungen die in Abbildung 28 und Abbildung 29 dargestellten Abhängigkeiten für die Zusammensetzung der RAFT-Spezies in Abhängigkeit des Monomerumsatzes.



**Abbildung 28:** Berechnete Zusammensetzung unterschiedlicher RAFT-Spezies in Abhängigkeit des Monomer zu Polymer Umsatzes für eine Styrol-Polymerisation in Anwesenheit von 9.6 mmol/L eines tetrafunktionellen RAFT-Agens mit Benzyl-Abgangsgruppen (**4**) bei 80°C.

Bei den Modellierungen wurde jede Spezies während des gesamten Monomerumsatzbereichs einzeln betrachtet. Somit wurden die Datensätze zu Abbildung 28 und Abbildung 29 direkt aus den Modellierungen erhalten. Wie bereits diskutiert verläuft die Initialisierung von Trithiocarbonaten mit Benzyl-Abgangsgruppen bei Styrolpolymerisationen bei 80°C langsam im Vergleich zur Propagation. In Abbildung 28 wurde die Konzentration der einzelnen RAFT-Spezies bei Verwendung eines tetrafunktionellen RAFT-Agens mit Benzyl-Abgangsgruppen als Funktion des Monomerumsatzes abgebildet. Entsprechend ist in Abbildung 28 zu erkennen, dass erst bei fast vollständigem Monomerumsatz alle RAFT-Gruppen initialisiert haben und nur 4-Arm-Sternpolymer vorliegt. Die rote Kurve gibt die Konzentration an ursprünglichem tetrafunktionellen RAFT-Agens an. Durch Initialisierung einer RAFT-Gruppe wird ein lineares Makro-RAFT-Agens mit drei nicht initialisierten RAFT-Gruppen gebildet (in Zyan dargestellt). Die Summe aller RAFT-Spezies entspricht immer der Ausgangskonzentration des ursprünglichen RAFT-Agens. Die Wahrscheinlichkeit einer Initialisierung an einem ursprünglichen RAFT-Agens ist aufgrund der größeren Anzahl an nicht initialisierten RAFT-Gruppen für das ursprüngliche RAFT-Agens höher als für das

lineare Makro-RAFT. Folglich nimmt das ursprüngliche RAFT-Agens mit steigendem Monomerumsatz stark ab, und ist ab 20% Monomerumsatz aufgebraucht. Aus dem linearen Makro-RAFT bildet sich durch Initialisierung einer weiteren RAFT-Gruppe ein 2-Arm-Makro-RAFT. In zwei weiteren Initialisierungsschritten an den entsprechenden nicht initialisierten RAFT-Gruppen eines 2-Arm-Sterns bildet sich der 4-Arm-Stern. Dabei ist die Initialisierung an einem RAFT-Agens mit einer höheren Anzahl an nicht initialisierten RAFT-Gruppen immer größer als bei einem RAFT-Agens mit wenigen oder nur gar einer nicht initialisierten RAFT-Gruppe. Für den Fall, dass die Armzahl eines Sternpolymers mit der Anzahl der funktionellen Gruppen des RAFT-Agens übereinstimmen soll, sind Trithiocarbonate mit Benzyl-Abgangsgruppen unter den hier betrachteten Reaktionsbedingungen ungeeignet, wie aus Abbildung 27 ersichtlich ist.



**Abbildung 29:** Berechnete Zusammensetzung unterschiedlicher RAFT-Spezies in Abhängigkeit des Monomer zu Polymer Umsatzes für eine Styrol-Polymerisation in Anwesenheit von 9.6 mmol/L eines tetrafunktionellen RAFT-Agens mit Styrol-Abgangsgruppen (**11**).

Durch Simulation der Konzentration der einzelnen Spezies in einer Styrol-Polymerisation in Anwesenheit eines tetrafunktionellen RAFT-Agens mit Styrol-Abgangsgruppen (Abbildung 29), wurde gefunden, dass das RAFT-Vorgleichgewicht schneller durchlaufen wird. Bereits ab ca. 6% Monomer-zu-Polymer-Umsatz liegt alles eingesetzte RAFT-Agens als Kern eines 4-Arm-Sterns vor. Für RAFT-Agenzien mit Styrol-Abgangsgruppen hat das RAFT-

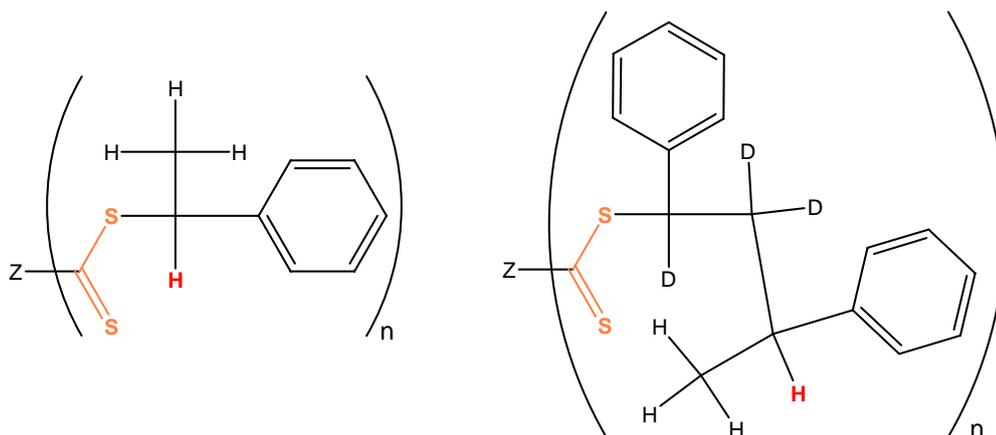
Vorgleichgewicht keinen Einfluss auf die Topologie eines RAFT-Sternpolymers, sofern die Polymerisation nicht bei sehr niedrigen Monomerumsätzen abgebrochen wird.

Bei der Betrachtung der Initialisierung von RAFT-Agenzien ist unter gleichen Reaktionsbedingungen und gleicher RAFT-Gruppen-Konzentration der Monomerumsatz ab dem alle RAFT-Gruppen initialisiert haben unabhängig von der Topologie des RAFT-Agens.

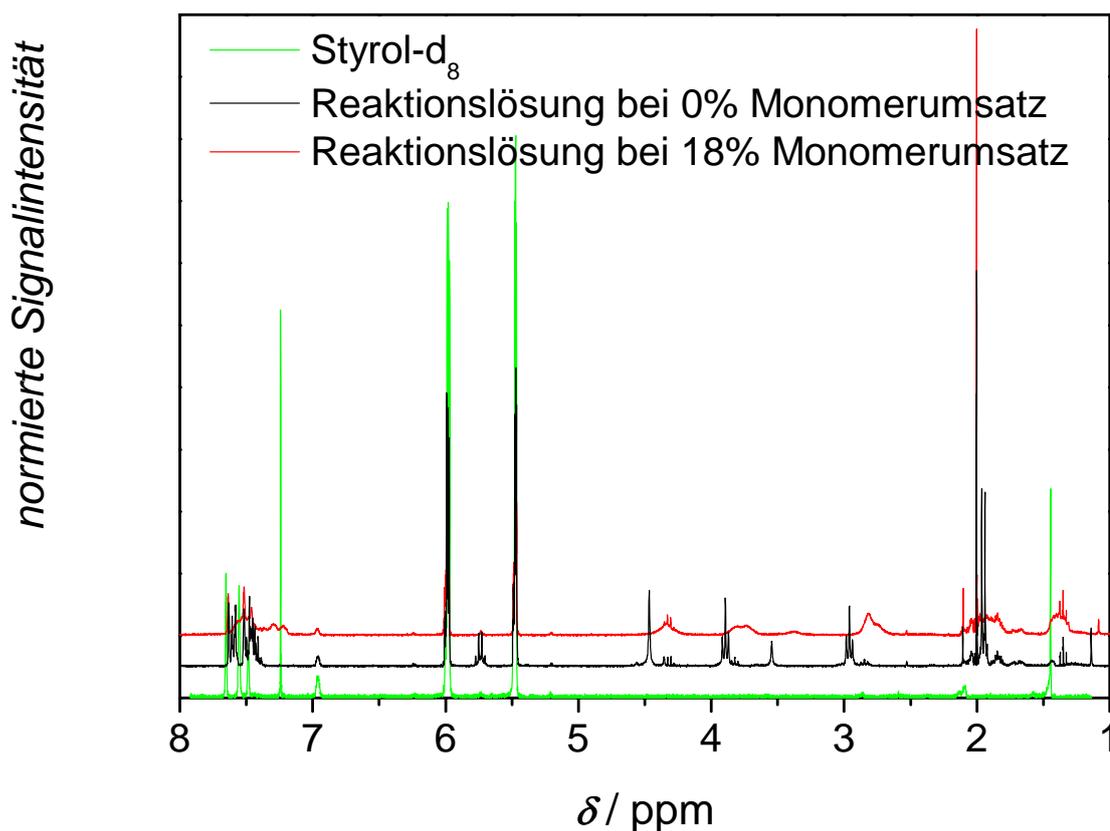
### 5.2.3 NMR-Experimente

Die Ergebnisse im vorigen Kapitel beruhen auf GPC-Messungen. Dabei ist experimentell nicht festzustellen, ob nach erfolgter Initialisierung der ersten RAFT-Gruppe pro Molekül die anderen RAFT-Gruppen initialisieren. Es bleibt der Wunsch, die Initialisierung aller RAFT-Gruppen eines multifunktionalen RAFT-Agens komplett unabhängig und isoliert betrachten zu können. Dies ist mittels NMR-Spektroskopie möglich, sofern ein eindeutig zuordenbares isoliertes Signal der ursprünglichen Abgangsgruppe vorliegt. Gerade bei NMR-Spektroskopie von Polymeren liegen in der Regel breite Signale vor. Der Einsatz von deuteriertem Styrol bietet die Möglichkeit, Polymerisationslösungen direkt, ohne Zugabe von NMR-Lösungsmittel mittels NMR zu untersuchen, was eine hohe Reproduzierbarkeit garantiert.

Bei der Betrachtung des RAFT-Vorgleichgewichts mittels NMR-Spektroskopie wird die Verschiebung eines NMR-Signals der R-Gruppe in Abhängigkeit des Monomerumsatzes betrachtet. Das zum betrachteten NMR-Signal gehörige Wasserstoffatom ist in Abbildung 30 rot markiert. Durch die Nachbarschaft des Schwefels, ist das NMR-Signal des in Abbildung 30 rot markierten Wasserstoffatoms tieffeldverschoben. Eine Überlagerung des Signals mit Signalen des Polymerrückrats tritt nicht auf. Im Laufe des RAFT-Prozesses wird die R-Gruppe eines Z-Gruppensterns zur Endgruppe eines propagierenden Makroradikals. Nach einem Propagationsschritt ist die ursprüngliche R-Gruppe im NMR-Spektrum nicht mehr von dem Polymerrückrat zu unterscheiden (siehe Abbildung 30).



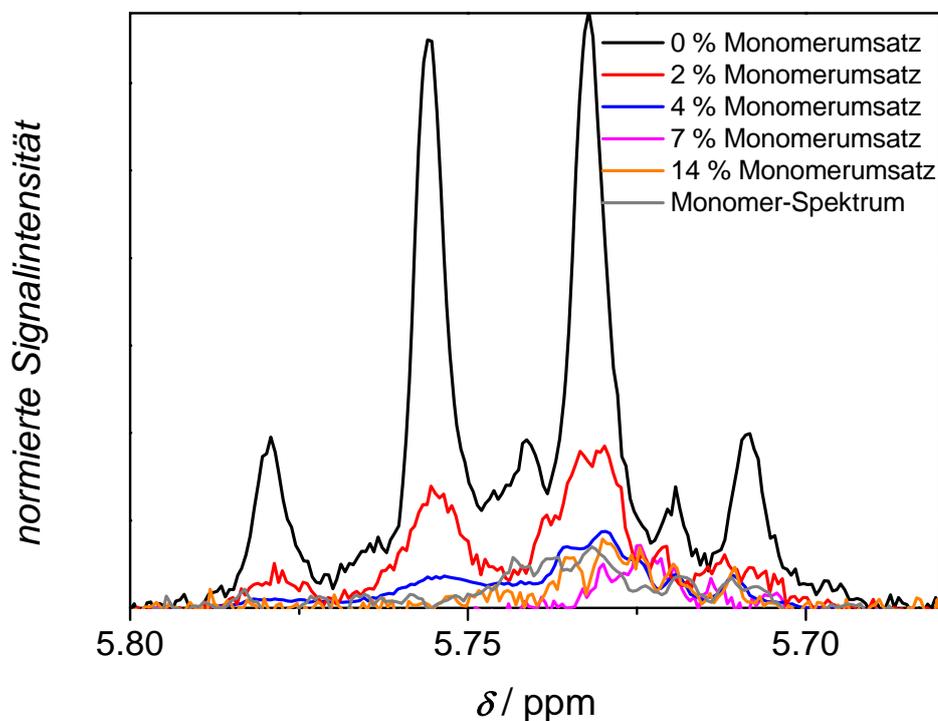
**Abbildung 30:** Links: Schematische Darstellung eines multifunktionalen RAFT-Agens mit einer Styrol-Abgangsgruppe. Das im NMR-Experiment betrachtete Proton ist in Rot markiert. Rechts: Das ursprünglich aus der R-Gruppe stammende Rot markierte Proton kann, wenn mindestens eine Monomereinheit addiert wurde, im NMR deutlich von der ursprünglichen Abgangsgruppe unterschieden werden. Bei Polymerisationen mit Styrol- $d_8$  ist nur die Protonen des ursprünglichen RAFT-Agens im NMR-Spektrum eindeutig zuordenbar.



**Abbildung 31:** NMR-Gesamtspektren von Styrol- $d_8$  und einer Styrol- $d_8$ -Polymerisationslösung mit 3.0 mmol/L ACCN und 6.2 mmol/L 12 (6-Arm, Styrol-R-Gruppe) bei 0% und 18% Monomer-zu-Polymer-Umsatz. Die Reaktionslösungen wurden direkt ohne Zugabe eines weiteren Lösungsmittels im NMR analysiert (vergl. Abbildung 30 und Abbildung 32).

Für die NMR-Experimente wurde **12** (hexafunktionelles RAFT-Agens mit Styrol-R-Gruppen) verwendet. Während die für die Monte-Carlo Simulationen zugrunde liegenden Daten komplett aus GPC-Spektren gewonnen wurden, wurde bei den NMR-Experimenten der Monomer-zu-Polymer-Umsatz gravimetrisch bestimmt und die R-Gruppen nur mittels NMR verfolgt.

Bei der Auswertung der NMR-Spektren erfolgte eine Normierung der Integrale bezüglich der aromatischen Protonen aller in der Reaktionslösung enthaltenen Spezies. Dies war notwendig, da aufgrund nicht vollständiger Deuterierung des Styrols keine weiteren vom Monomerumsatz unabhängigen isolierten Signale im Spektrum enthalten sind (vergl. Abbildung 31). Das Integral der Gesamtheit der aromatischen Protonen, die sich aus RAFT-Agens, Polymer und Monomer zusammensetzt, ist unabhängig vom Monomerumsatz.

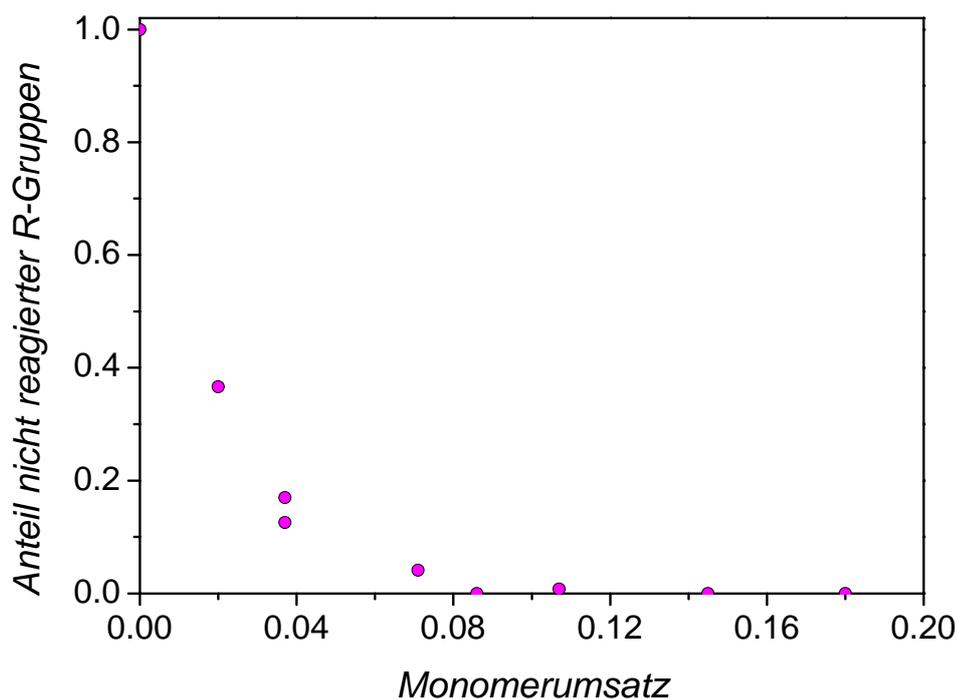


**Abbildung 32:** Normierte NMR-Signale des in Abbildung 30 (links) rot markierten Protons bei verschiedenen Monomerumsätzen in Styrol- $d_8$ , sowie zum Vergleich das Hintergrundspektrum. Die zugrundeliegenden Polymerisationen wurden bei 80°C in Substanz (Styrol- $d_8$ ) unter Verwendung von 3.0 mmol/L ACCN und 6.2 mmol/L **12** durchgeführt.

Im dem Styrol- $d_8$  war eine Verunreinigung enthalten, die aufgrund der geringen Signalintensität nicht analysiert werden konnte. Das Integral dieses Hintergrundsignals im Bereich von 5.65 bis 5.80 ppm wurde über das Integral des Signals bei 5.50 ppm an dem

Spektrum der 0% Monomerumsatz-Probe auf das Integral der Gesamtheit der in der Polymerisationslösung enthaltenen aromatischen Protonen normiert. Das so erhaltene Integral des Hindergrundspektrums wurde von den Integralen der nicht initialisierten Abgangsgruppen subtrahiert. Das normierte NMR-Signal der nicht initialisierten Abgangsgruppe ist in Abbildung 32 zusammen mit dem Spektrum des Styrol- $d_8$  gezeigt.

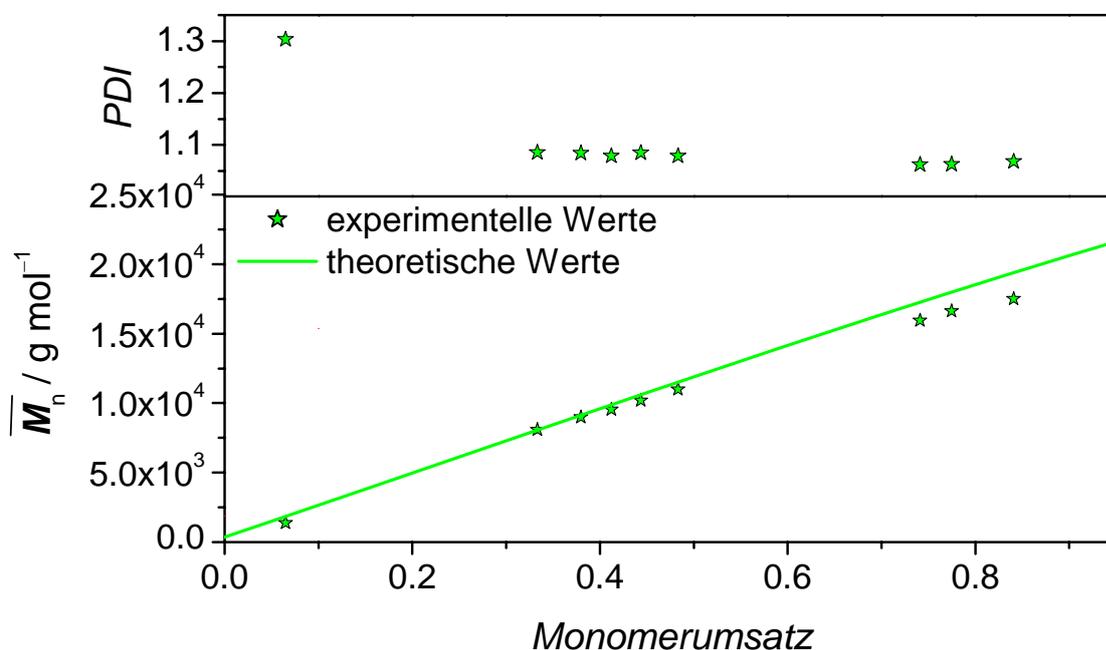
Aus der Auftragung des Abfalls des in Abbildung 32 gezeigten NMR-Signals gegen den Monomerumsatz (siehe Abbildung 33) lässt sich ableiten, dass praktisch keine nicht reagierten R-Gruppen nach ca. 10% Monomer-zu-Polymer-Umsatz vorhanden sind, d.h. alle Arme haben begonnen zu wachsen. Somit deckt sich diese Beobachtung mit den Erwartungen aus dem vorigen Kapitel, wobei die Übereinstimmung unter Betrachtung der grundlegend unterschiedlichen Experimente und der Genauigkeit der NMR-Messungen sehr gut ist. Zu beachten ist, dass sich die deuterierten Monomere etwas von der Reaktivität ihrer nicht deuterierten Analoga unterscheiden<sup>[129]</sup>, was eine direkte Vergleichbarkeit der Ergebnisse aus diesem und dem vorigem Abschnitt verhindert.



**Abbildung 33:** Abfall eines für eine Styrol-R-Gruppe zugehörigen Protons in Abhängigkeit des Monomerumsatzes. Die zugrundeliegenden Polymerisationen wurden bei 80°C in Substanz (Styrol- $d_8$ ) unter Verwendung von 3.0 mmol/L ACCN und 6.2 mmol/L **12** durchgeführt.

### 5.3 Analyse der Sternpolymere

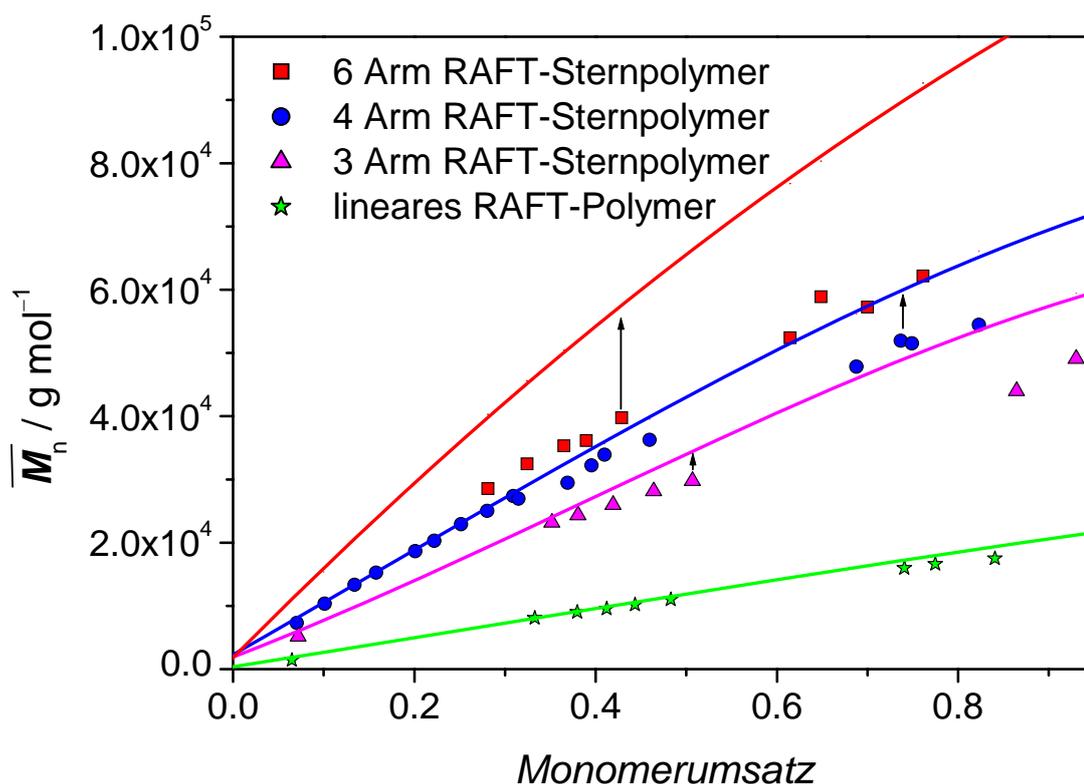
Bei RAFT-Polymerisationen von Styrol wird nahezu ideales Verhalten bezüglich der Polymerisationskontrolle beobachtet (Abbildung 34), sofern ein geeignetes RAFT-Agens verwendet wird (vergl. 5.2). Auf die Polymerisationskontrolle hat, wie im vorigen Kapitel hinsichtlich des RAFT-Vergleichgewichts und wie von Fröhlich et al. <sup>[130]</sup> hinsichtlich einer möglichen kettenlängenabhängigen Abschirmung eines multifunktionellen Z-Gruppen RAFT-Agens gezeigt, die Topologie des RAFT-Agens nur wenig Einfluss. Somit wird für RAFT-Sternpolymerisationen ein vergleichbares Verhalten erwartet, wie in Abbildung 34 für monofunktionelle RAFT-Agenzien beobachtet.



**Abbildung 34:** Abhängigkeit der Polydispersität und der  $\bar{M}_n$ -Werte vom Monomer zu Polymer Umsatz bei Polymerisationen von Styrol bei 80°C mit 38 mmol/L **8** und 3,0 mmol/L ACCN. Niedrige *PDI*-Werte und eine sehr gute Übereinstimmung von theoretischen (Gleichung 11) und experimentellen  $\bar{M}_n$ -Werten spricht für eine sehr gute Polymerisationskontrolle.

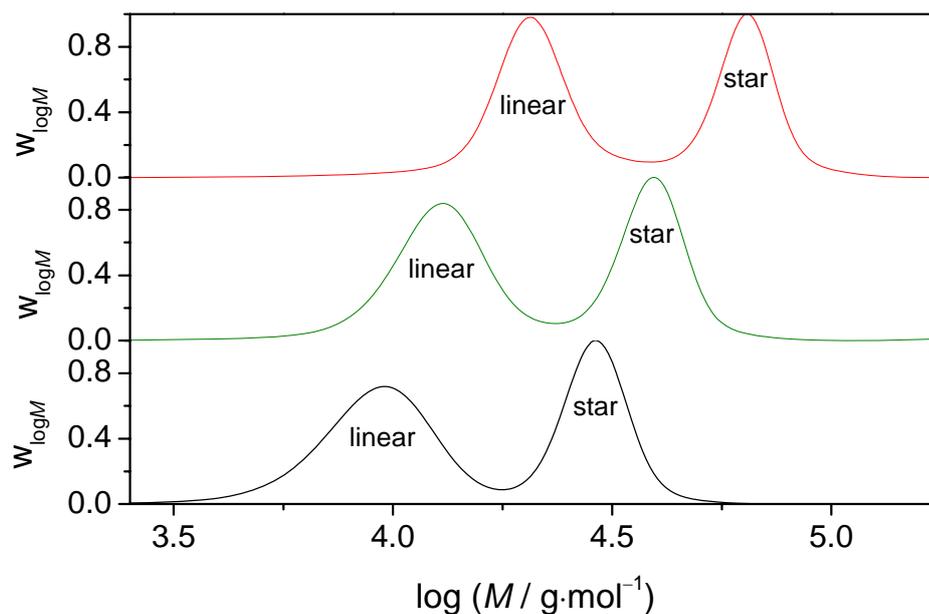
Für den Fall, dass GPC-Spektren von Sternpolymerproben an einem Gerät, welches gegen lineare Polymerproben geeicht ist, aufgenommen werden, wird erwartet, dass aufgrund des im Vergleich zu linearem Polymer kleinerem hydrodynamischen Volumen zu kleine Molekulargewichte bestimmt werden<sup>[123]</sup>. Entsprechend wird bei Sternpolymeren mit

zunehmender Armzahl eine steigende Abweichung von den mittels Gleichung 11 berechneten theoretischen  $\bar{M}_n$ -Werten erwartet. Während in Abbildung 35 für lineares Polymer nahezu perfekte Übereinstimmung von theoretischen und experimentellen  $\bar{M}_n$ -Werten beobachtet wird, zeigt sich bei zunehmendem Verzweigungsgrad des Polymers aufgrund des unterschiedlichen hydrodynamischen Volumens eine steigende Abweichung von den theoretischen  $\bar{M}_n$ -Werten.



**Abbildung 35:**  $\bar{M}_n$ -Abhängigkeit vom Monomer zu Polymer-Umsatz für bei 80°C in Anwesenheit einer RAFT-Gruppenkonzentration von 38 mmol/L und 3.0 mmol/L ACCN dargestellten Polystyrol-Proben. Die zugrunde liegenden Molmassenverteilungen wurden an einem gegen lineare Polystyrolproben geeichtem GPC-Setup aufgenommen.

Polydispersität und Form der Molekulargewichtsverteilungen sprechen (vergl. Abbildung 19) bei allen in Abbildung 35 vorgestellten Proben, für eine sehr gut gelungene Polymerisationskontrolle. Da die Proben nahezu monodispers sind und der Anteil an linearem Terminierungsprodukt für die betrachteten Sternpolymer-Proben vernachlässigbar klein ist, wurde für diese Proben ein Verfahren entwickelt, um die absoluten Molmassen zu bestimmen. Bei der Synthese von Z-Gruppen-Sternpolymeren erfolgt das Wachstum der einzelnen Arme eines Sternpolymers losgelöst von dem Stern. Praktisch alle Makroradikale addieren nach einer Wachstumsphase an eine RAFT-Gruppe, wodurch die Sternstruktur entsteht. Näherungsweise besitzen folglich alle Makroradikale dieselbe Kettenlänge. Durch Zugabe von einem monofunktionellem RAFT-Agens bei einer RAFT-Sternpolymerisation addiert ein Teil der Makroradikale an das monofunktionelle RAFT-Agens. Bei Verwendung eines solchen Cocktails aus mono- und multifunktionellem RAFT-Agens findet ein Austausch der propagierenden Makroradikale statt, weshalb die an dem monofunktionellen Makro-RAFT gebundenen Polymerketten dieselbe Kettenlänge wie die Arme des Sternpolymeren haben. Bei einem solchen Experiment wird Polymer mit bimodalen Molmassenverteilungen erhalten (Abbildung 36). Da beide auftretenden makromolekulare Spezies durch den jeweiligen RAFT-Prozess engverteilt sind, kann man das niedermolekulare Material als lineares Makro-RAFT und das hochmolekulare Material als sternförmiges Makro-RAFT identifizieren. Mit steigendem Monomer zu Polymer-Umsatz wächst sowohl das lineare als auch das sternförmige Polymer (siehe Abbildung 36).



**Abbildung 36:** Molekulargewichtsverteilungen von Polystyrol-Proben, die mittels Substanzpolymerisation bei 80°C in Anwesenheit von 19 mmol/L **8**, 4.8 mmol/L **11** (4-Arm-Stern, Styrol-R-Gruppe) und 3.0 mmol/L ACCN dargestellt wurden, bei 29% (unten), 43% (mitte) und 81% Monomerumsatz (oben).

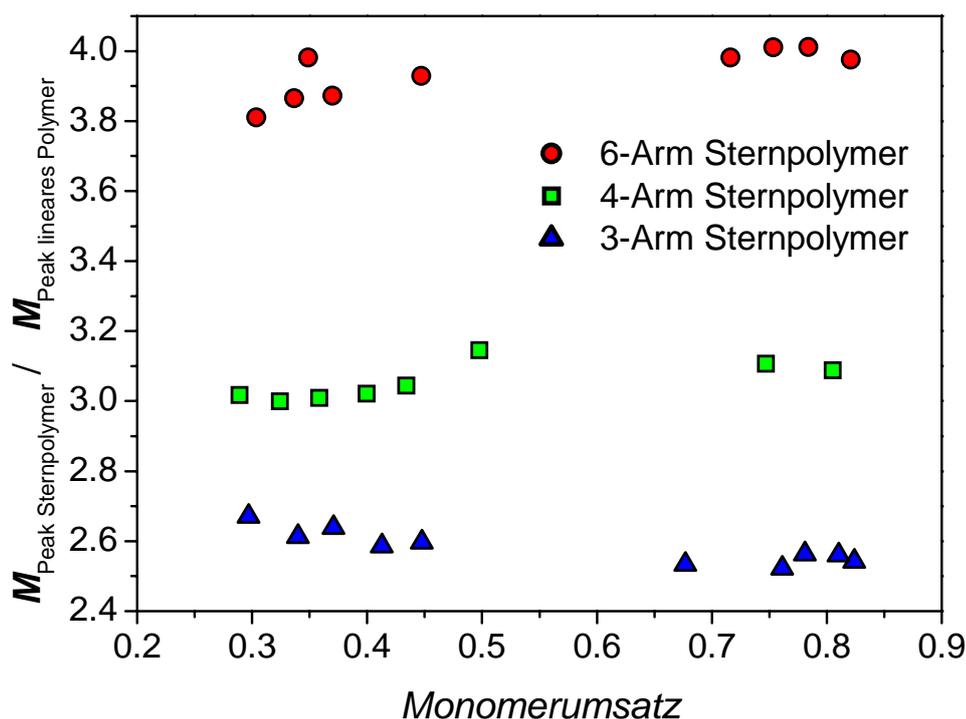
Aus den bimodalen Molmassenverteilungen der Polymerisationen, die mittels eines aus mono- und multifunktionellen RAFT-Agenzien durchgeführt wurden, kann durch Dividieren des Molekulargewichts am Peakmaximum des Sternpolymers durch das Molekulargewicht an dem Peakmaximum des linearen RAFT-Polymeren, die scheinbare Armzahl des Sternpolymeren berechnet werden (Abbildung 37). Für die Berechnung der scheinbaren Armzahl konnten keine Zahlenmittel der Molmassenverteilung ermittelt werden, da eine vollständige Trennung von Sternpolymer und linearem Polymer bei der GPC nicht erreicht wurde. Somit ist nur das Peakmaximum der einzelnen Spezies zugänglich. Die Polydispersität der Molekulargewichtsverteilungen der einzelnen bei diesem Experiment betrachteten Spezies liegt für alle Spezies unter 1.09, wie aus den Molekulargewichtsverteilungen bei Vergleichsexperimenten mit einem monofunktionellen RAFT-Agens (**8**) hervorgeht. Somit beträgt die Differenz zwischen  $\bar{M}_n$  und  $\bar{M}_w$  weniger als 9% des  $\bar{M}_n$ -Wertes. Da das Peakmaximum zwischen den beiden Mittelwerten liegt, wird die Abweichung des Peakmaximums von  $\bar{M}_n$  auf weniger als 5% geschätzt.

Die Betrachtung der scheinbaren Armzahl ist nur sinnvoll, sofern die tatsächliche Armzahl des Sternpolymers konstant ist. Folglich sind für die Berechnung der scheinbaren Armzahl Proben aus Polymerisationen aus RAFT-Agenzien mit Styrol-Abgangsgruppen in einem

Monomerumsatzbereich deutlich größer als 10% und deutlich kleiner 100% zu wählen, um zu garantieren, dass alle RAFT-Gruppen das Hauptgleichgewicht erreicht haben, aber Armabspaltungen noch nicht zu berücksichtigen sind. Eine Armabspaltung tritt auf, wenn kleine durch den bei RAFT-Polymerisationen kontinuierlich ablaufenden Initiatorzerfallgebildete Radikale in einem RAFT-Schritt ein Makroradikal freisetzen, welches im Anschluss mit einem anderen Radikal terminiert (vergl. Kapitel 9.3.2), bei Erreichen von vollständigem Monomerumsatz der Fall sein kann, wenn die Probe weiterhin erhitzt wird, und noch Initiator vorhanden ist.

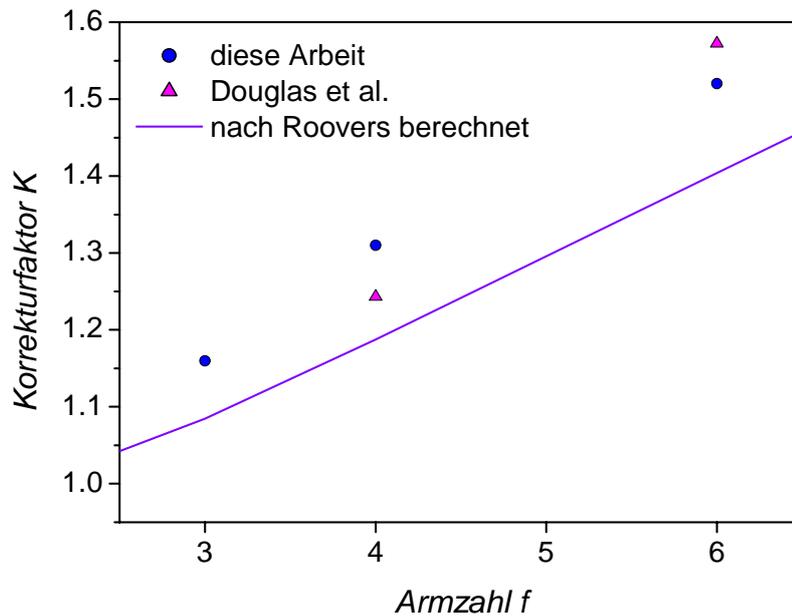
Als erstes Ergebnis geht aus Abbildung 37 hervor, dass die scheinbare Armzahl über den gesamten betrachteten Monomerumsatzbereich konstant ist. Somit ist eine Mittelung der Datenreihen zur Minimierung der statistischen Fehler zulässig.

Vergleichbare Ergebnisse, wie in Abbildung 37, könnten im Prinzip auch durch die Abspaltung der einzelnen Arme eines Sternpolymers erhalten werden, aber die hier vorgestellte Methode erfordert keine zusätzliche chemische Reaktionen, wie es bei den Armabspaltungen erforderlich ist. Eine Armabspaltung bedingt Fehlerquellen durch eine möglicherweise unvollständig ablaufende Reaktion, aber auch, je nach Methode, weitere Nebenreaktionen, die die ursprüngliche Molmassenverteilung der Arme verändern könnten (vergl. 6.3), weshalb die hier vorgestellte Methode der Armabspaltung an Genauigkeit überlegen ist.



**Abbildung 37:** Die aus dem Quotienten des Molekulargewichts am Peakmaximum des Sternpolymers und dem Molekulargewicht am Peakmaximum des linearen Polymeren scheinbare Armzahl des Sternpolymeren (verg. Abbildung 36). Die zugrundeliegenden Styrol-Polymerisationen wurden bei 80°C in Substanz mit 3.0 mmol/L ACCN, bei einer RAFT-Gruppenkonzentration von 38 mmol/L durchgeführt, wobei der Anteil an RAFT-Gruppen an linearem und sternförmigen RAFT-Agens im Verhältnis 1:1 konstant gehalten wurde. Als RAFT-Agenzien wurden **8**, **10**, **11** und **12** verwendet (alle mit Styrol-Abgangsgruppen).

Aus dem Quotienten der Armzahl der Sternpolymere und den Mittelwerten der in Abbildung 37 erhaltenen scheinbaren Armzahl für die Sternpolymere errechnet sich ein Korrekturfaktor, mit dem die scheinbaren Molekulargewichte eines Sternpolymers multipliziert das absolute Molekulargewicht ergeben. Folgende Annahmen wurden für die Berechnung der Korrekturfaktoren gemacht: 1.) Die betrachteten Molekulargewichtsverteilungen sind sehr eng, weshalb das Peakmaximum, Zahlenmittel und Gewichtsmittel der Molekulargewichtsverteilung ungefähr gleich sind, weshalb die aus den Peak-Maxima berechneten Korrekturfaktoren auch für die  $\overline{M}_n$ -Werte gelten. 2.) Die Anzahl der RAFT-Gruppen an einem multifunktionellem RAFT-Agens entspricht der Armzahl des resultierenden Sternpolymers. Der letzte Punkt wird im Verlaufe weiter oben gezeigt. Die unter den oben genannten Annahmen erhaltenen Korrekturfaktoren sind in Abbildung 38 gegen die Armzahl des Sternpolymers aufgetragen.

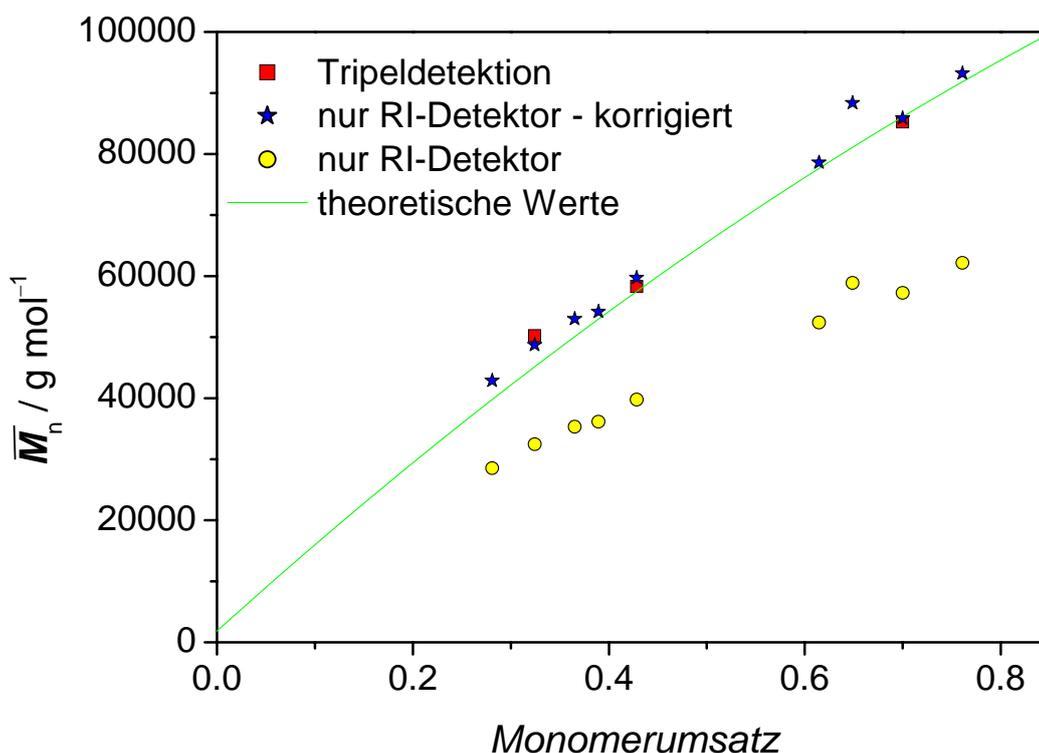


**Abbildung 38:** Auftragung der Korrekturfaktoren für die Berechnung des absoluten Molekulargewichts aus gegen lineare Polymerstandards geeichte Molekulargewichte gegen die Armzahl. Zur Berechnung der Korrekturfaktoren wurden die Daten aus Abbildung 37 verwendet.

Eine Übertragung der Korrekturfaktoren ( $K$ ) aus Abbildung 38 auf allgemeine Theorien<sup>[131]</sup> ist nicht direkt möglich. Teraoka hat für Polyethylen gefunden, dass bei der GPC-Analyse das Volumen der Polymerknäuel bei der Trennung sich gut über die hydrodynamischen Radien berechnen lässt, während die aus den Gyrationradien berechneten Volumina nicht mit experimentellen GPC-Daten in Einklang zu bringen sind. Sein Vorschlag besteht in einer Eichung der GPC-Ergebnisse für unterschiedliche Topologien über das Verhältnis der hydrodynamischen Volumina von Sternpolymeren und linearen Polymeren gleicher Molmasse  $(g_H)^{[132]}$ . Somit erscheint es zulässig, über  $K = \frac{1}{(g_H)^3}$  entsprechende

Korrekturfaktoren aus Literaturwerten von  $g_H$  zu berechnen. Die Übereinstimmung der experimentellen Daten von Douglas et al.<sup>[105]</sup>, die auf Messungen in Toluol bei 35°C beruhen, ist sehr gut (vergl. Abbildung 38), während die mittels der semi-empirischen Roovers-Gleichung (Gleichung 14) abgeschätzten Korrekturfaktoren leicht von den experimentellen Werten abweichen. Diese Abweichung von theoretischen und experimentellen Daten ist auf die Signifikanz der Roovers-Gleichung zurückzuführen.

Entscheidend ist, dass für das praktische Arbeiten bei der Analyse von Sternpolymeren eine Methode entwickelt wurde, mit der absolute Molmassen ohne den Einsatz teurer Lichtstreuungsdetektoren erhalten werden können. Allerdings ist ein Vergleich der korrigierten  $\bar{M}_n$ -Werte mit mittels Lichtstreuung erhaltenen  $\bar{M}_n$ -Werten erforderlich, um die Zulässigkeit der entwickelten Analysemethoden zu überprüfen (s. Abbildung 39).

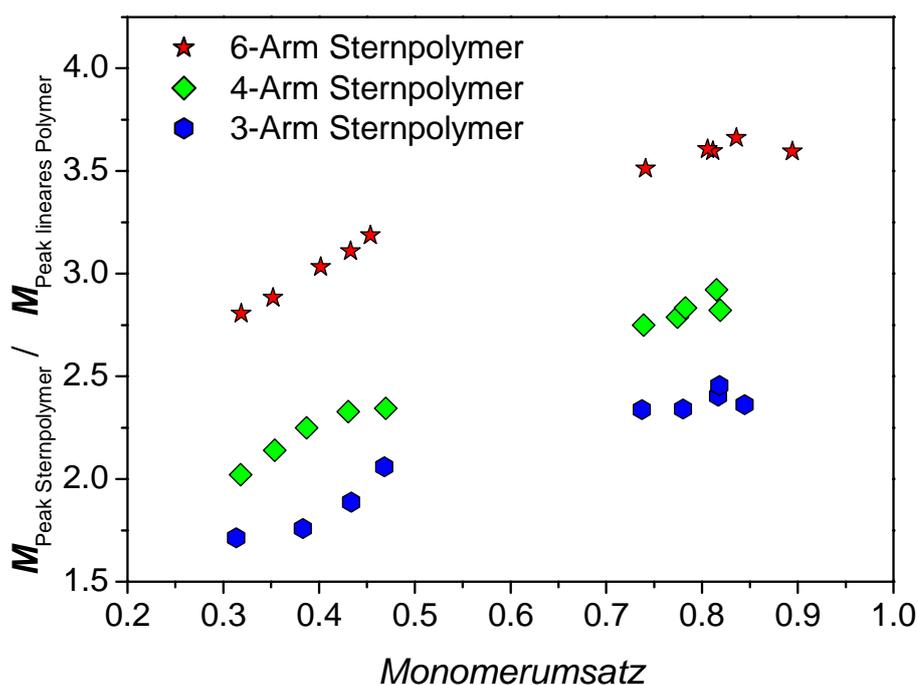


**Abbildung 39:** Abhängigkeit der  $\bar{M}_n$ -Werte vom Monomerumsatz bei einer Styrol-Substanzpolymerisation, durchgeführt bei 80°C mit 6.4 mmol/L **12** (6-Arm-Stern, Styrol-R-Gruppe) und 3.0 mmol/L ACCN als Beispiel einer typischen RAFT-Sternpolymerisation.

Durch die in Abbildung 39 gezeigte sehr gute Übereinstimmung der Ergebnisse der klassischen Tripeldetektion mit den korrigierten  $\bar{M}_n$ -Werten eines GPC-Setup, sind die bei der Berechnung der Korrekturfaktoren gemachten Annahmen bestätigt worden, womit der Beweis geliefert wurde, dass die vorgestellte Methode funktioniert und dass die Anzahl der RAFT-Gruppen an einem multifunktionellem RAFT-Agens der Anzahl an Armen des daraus resultierenden Sternpolymeren entspricht.

Im Umkehrschluss kann die hier entwickelte Analysemethoden für Sternpolymere verwendet werden, um zu überprüfen, ob bei dem Einsatz eines multifunktionellen RAFT Agens, die Armzahl des resultierenden Sternpolymeren eine Funktion des Umsatzes ist. Als Beispiel für

einen entsprechenden Versuch können z.B. RAFT Agenzien mit ungeeigneten R-Gruppen, wie in Abbildung 40 exemplarisch gezeigt, dienen. In Abbildung 40 ist die scheinbare Armzahl für Polystyrol Sternpolymere, welche unter Verwendung von Trithiocarbonaten mit Benzyl-Abgangsgruppen dargestellt wurden, gezeigt. Es ist eindeutig erkennbar, dass die Armzahl eine Funktion des Monomerumsatzes ist. Ab ungefähr 85% Monomerumsatz scheint die Armzahl nahezu konstant zu bleiben. Dieser Befund deckt sich mit der Aussage von Abbildung 28, wo aufgrund der Ergebnisse von Monte Carlo Simulationen die Abhängigkeit der Armzahl vom Monomerumsatz bei dem Einsatz eines tetrafunktionellen RAFT-Agens mit Benzyl-Abgangsgruppen gezeigt ist. Somit wurde nicht nur eine Methode zur Abschätzung der absoluten Molekulargewichte aus gegen lineare Polymerstandards geeichte GPC-Anlagen entwickelt, sondern auch gleichzeitig ein einfaches und effektives Werkzeug zur Untersuchung einer möglichen Abhängigkeit der Topologie vom Monomerumsatz vorgestellt.



**Abbildung 40:** Vergl. Abbildung 37. Nur durch auswechseln der R-Gruppen, verändert sich die Topologie des Produkts sichtlich. Als RAFT-Agenzien wurden **1,3, 4** und **5** (alle Benzyl-R-Gruppen) verwendet.

Diese Methode kann vor allem bei der Synthese von Stern-Block-Copolymeren große Dienste leisten, da gerade Co-Polymere mit Blöcken, die stark unterschiedlichen Eigenschaften aufweisen, von Interesse sind, weshalb u.U. ungeeignete „R-Gruppen“, bzw. als R-Gruppen

ungeeignete erste Blöcke, verwendet werden müssen. Bei Block-Co-Polymerisationen sind die in 5.2.2 und 5.2.3 gemachten Betrachtungen aufgrund der vielen möglichen Kombinationen, zu aufwendig, weshalb sich diese Methode aufgrund ihrer Einfachheit als überaus hilfreich erweisen könnte.



## 6 Acrylat Polymerisationen

### 6.1 Einführung

Polyacrylate finden breite Verwendung in vielen Klebstoffen, Verpackungsmaterialien und Lacken. Gerade bei Lacken sind Lösungseigenschaften und Viskosität der verwendeten Polyacrylate von extremer Bedeutung. Da beide genannten Eigenschaften über einer Variation der Topologie der verwendeten Polymere beeinflusst werden können, sind Acrylat-Sternpolymere in Hinblick auf ihre Einsatzmöglichkeiten bei Lacken von hohem Interesse. In diesem Kapitel werden Polymerisationen von Methyl-, Butyl- und Dodecylacrylat betrachtet. Die resultierenden Polymere unterscheiden sich in ihrem Erscheinungsbild sehr stark, da Polymethylacrylat bei grober Betrachtung einen typischen polymeren Feststoff darstellt, der in Form von Granulat vorliegen kann, während Polybutylacrylat eine klebrige Masse bildet und Polydodecyl bis zu mittleren Molmassen als Öl vorliegt. Da sich die Monomere lediglich durch den veresterten Alkohol unterscheiden, kann von einem ähnlichen Polymerisationsverhalten ausgegangen werden. Im Vergleich zu Styrol besitzen alle untersuchten Acrylate ein hohes  $k_p$ , was sich in kurzen Polymerisationszeiten widerspiegelt.<sup>[133,164]</sup> Allerdings wird bei der Polymerisation von Acrylaten die Bildung von tertiären Radikalen am Polymerrückrat beobachtet<sup>[134]</sup>, was zu Kurz- und Lang-Kettenverzweigungen führen kann.

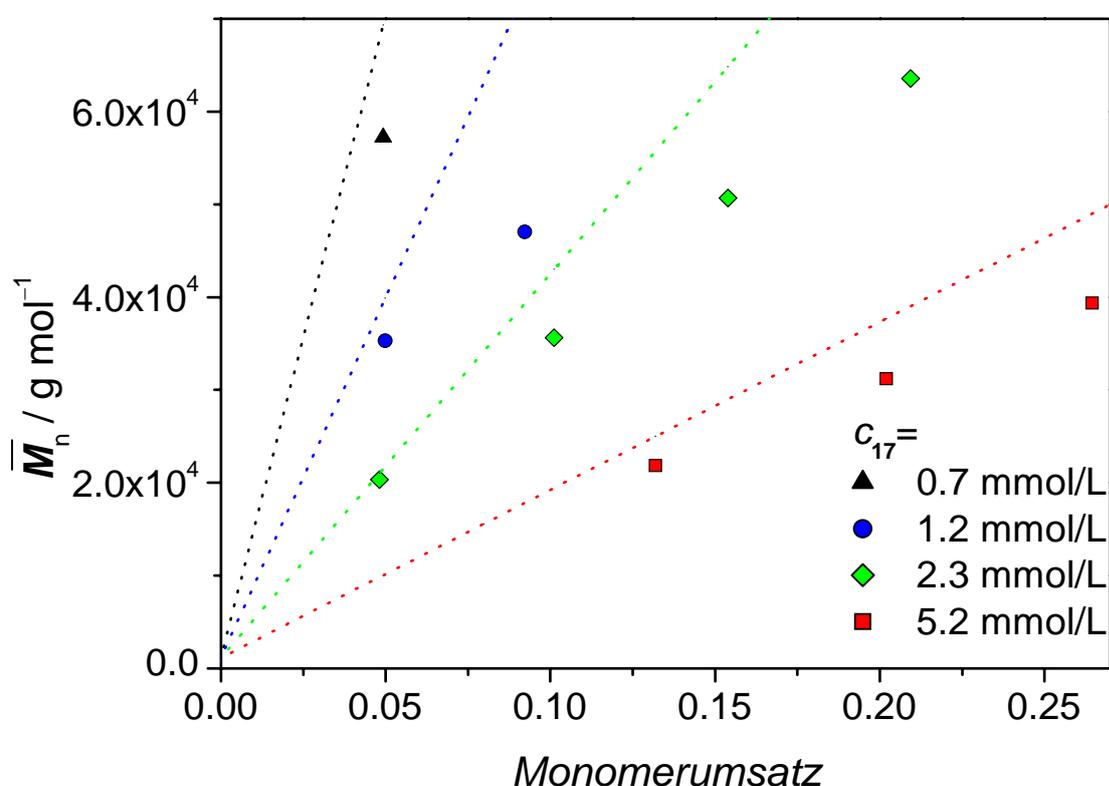
### 6.2 Polymerisationen

Alle Acrylat-Polymerisationen wurden bei 60°C in Substanz unter Verwendung von AIBN als Initiator durchgeführt, da diese Reaktionsbedingungen eine gute Vergleichbarkeit mit Literaturdaten gewährleisten. Eine Optimierung der Polymerisationsbedingungen war im Gegensatz zum Styrolsystem nicht notwendig.

#### 6.2.1 Polymerisationen von Methylacrylat

Bei der Synthese von Polymethylacrylat-4-Arm-Sternpolymeren entsprechen die erhaltenen  $\bar{M}_n$ -Werte dahingegen den Erwartungen (Abbildung 42), dass eine nahezu lineare Abhängigkeit der  $\bar{M}_n$ -Werte von dem Monomerumsatz beobachtet wird. Wie aus Abbildung 41 hervorgeht liegen bei niedrigen Monomerumsätzen alle experimentell bestimmten  $\bar{M}_n$ -Werte unterhalb der theoretischen Werte. Aufgrund der Sternstruktur des entstehenden

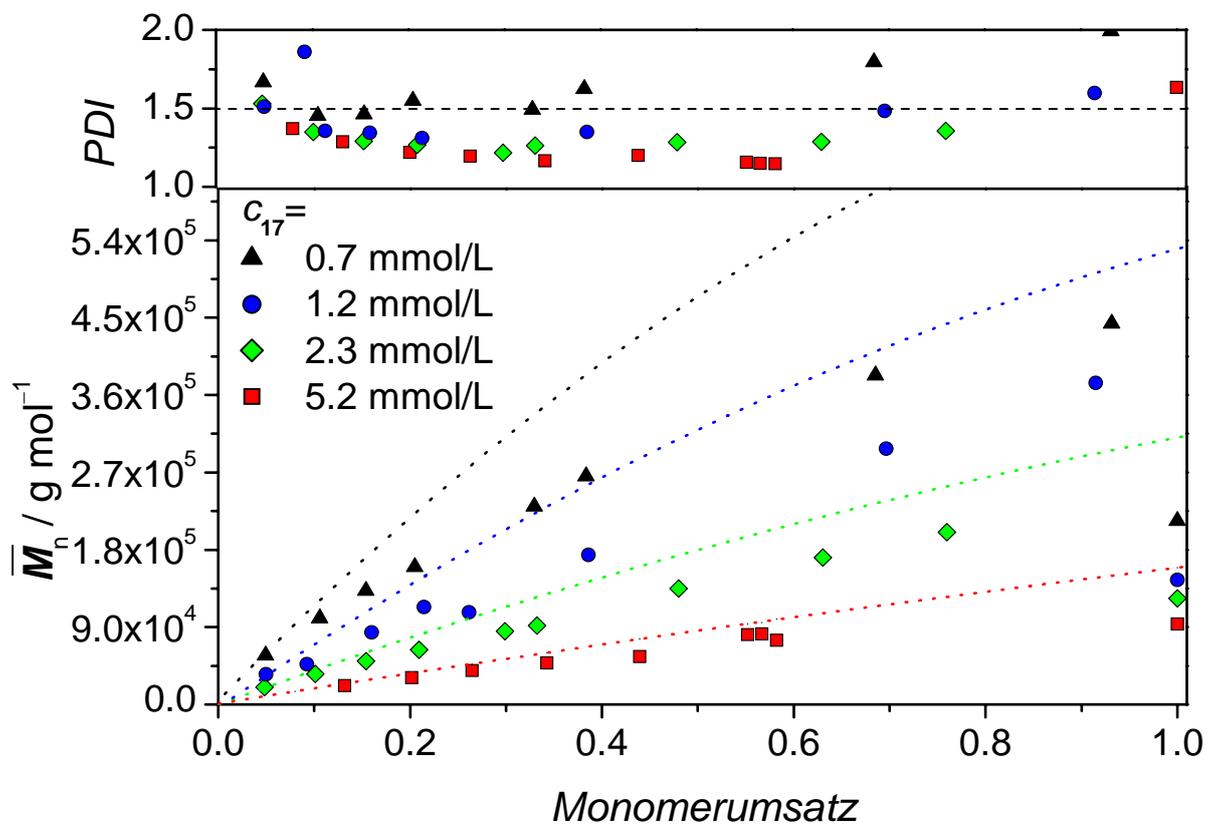
Polymers wird das Zahlenmittel der Molekulargewichtsverteilung auf der gegen lineare Standards geeichten GPC-Anlage zu niedrig bestimmt. Diese Abweichung ist, relativ zu den bestimmten  $\overline{M}_n$ -Werten, konstant, wie in Kapitel 5.3 gezeigt wurde. Auf einer linearen Skala erscheint daher die Abweichung zwischen theoretischen und experimentell bestimmten  $\overline{M}_n$ -Werten mit zunehmendem Molekulargewicht zuzunehmen. Auch dieser Effekt ist in Abbildung 41 zu beobachten. Somit kann bei den für Abbildung 41 und Abbildung 42 zugrundeliegenden Polymerisationen ausgeprägtes Hybridverhalten gegeben sein. Da in Abbildung 41 bei sehr niedrigen Monomerumsätzen nicht viele Messdaten gegeben sind, kann ein leichtes Hybridverhalten nicht ausgeschlossen werden.



**Abbildung 41:** Abhängigkeit des Zahlenmittels der Molekulargewichtsverteilung von dem Monomerumsatz bei niedrigen Monomerumsätzen (vergl. Abbildung 42). Die Polymerproben wurden mittels Substanzpolymerisation von Methylacrylat bei 60°C mit 1,7 mmol/L AIBN und unterschiedlichen Konzentrationen von **17** (4-Arme, MA-Abgangsgruppen) dargestellt. Die gepunkteten Linien geben die theoretischen  $\overline{M}_n$ -Werte an.

Bei nahezu vollständigem Monomerumsatz ist ein dramatischer Abfall der  $\overline{M}_n$ -Werte sichtbar, da bei einer RAFT-Polymerisation ständig initiiierende Radikale erzeugt werden. Bei

sehr kleinen Monomerkonzentrationen addieren diese kleinen Radikale einerseits an das RAFT-Agens und terminieren zudem mit den durch die addierten kleinen Radikale freigesetzten Makroradikalen, was den Verlust der Arme eines Sternpolymers bedeutet. Daher kann der steile Abfall des Molekulargewichts bei hohen Umsätzen als indirekter Hinweis auf die Sternstruktur des dargestellten Polymers gewertet werden. Es ist zu beachten, dass eine solche „Armabspaltung“ stark von der Anzahl der bei sehr hohen Monomerumsätzen initiierenden Radikale abhängt. Die Anzahl der initiierenden Radikale wiederum hängt der Reaktionszeit und der Initiatorkonzentration ab.

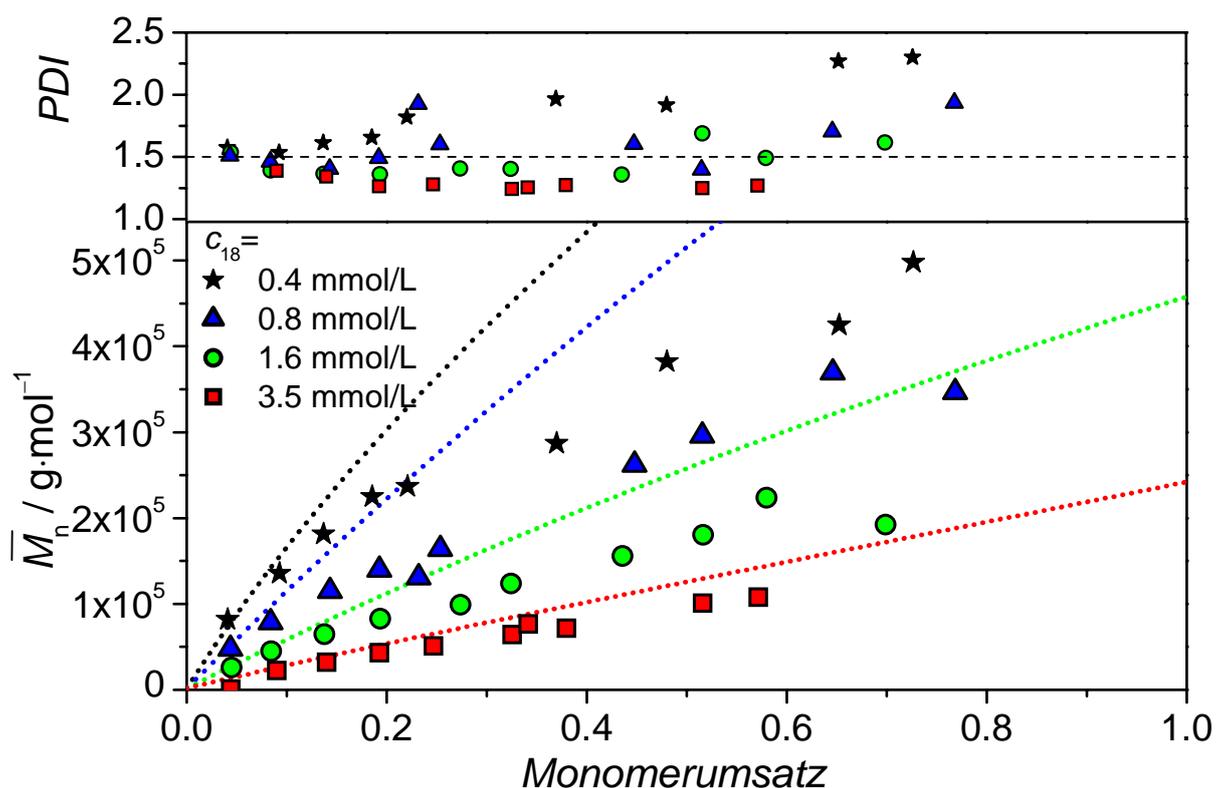


**Abbildung 42:**  $\bar{M}_n$ - und  $PDI$ -Werte eines 4-Arm Polymethylacrylat-Sternpolymers in Abhängigkeit des Monomer zu Polymer-Umsatzes. Die Polymerproben wurden mittels Substanzpolymerisation von Methylacrylat bei 60°C mit 1.7 mmol/L AIBN und unterschiedlichen Konzentrationen von **17** (4-Arme, MA-Abgangsgruppen) dargestellt. Die gepunkteten Linien geben die theoretischen  $\bar{M}_n$ -Werte an.

Bei der Betrachtung der Polydispersitäten in Abbildung 42 werden bei einer RAFT-Konzentration von 5.2 mmol/L **17** und Monomerumsätzen um die 55% Werte um 1.15 beobachtet, was auf eine überaus gute Reaktionskontrolle schließen lässt.

Ein ähnliches Bild wie bei den vierarmigen Polymethylacrylatsternen zeichnet sich auch bei der Synthese von Sechsamsternen mittels Verwendung eines hexafunktionellen RAFT-Agens ab (Abbildung 43). Zu beachten ist, dass engverteilte Polymerproben mit einem *PDI*-Wert unter 1.5 und  $\overline{M}_n$ -Werten bis 300 000 g/mol dargestellt werden können. Bei der allgemeinen Annahme, dass RAFT-Polymerisationen sich hauptsächlich zur Synthese von relativ kurzkettingen Polymeren eignen, sind die im Falle von Polymethylacrylat erreichten  $\overline{M}_n$ -Werte für engverteilte Proben beachtlich. Bei dem Verlauf der  $\overline{M}_n$ -Werte zeigt sich im Vergleich zu den theoretischen  $\overline{M}_n$ -Werten das für Sternpolymere erwartete Verhalten. Aufgrund des kleineren hydrodynamischen Volumens eines Sternpolymers gegenüber eines linearen Polymers, werden die Molekulargewichte der Sternpolymere zu klein bestimmt auf einer gegen lineare Standards geeichten GPC-Anlage, woraus sich die Abweichung zu den theoretischen Molmassen erklären lässt. Diese Abweichungen gerade für die in Abbildung 43 gezeigten Kurven bei einer RAFT-Konzentration sind aber kleiner als aufgrund der Ergebnisse aus 5.3 erwartet. Darauf wird in diesem Kapitel noch näher eingegangen.

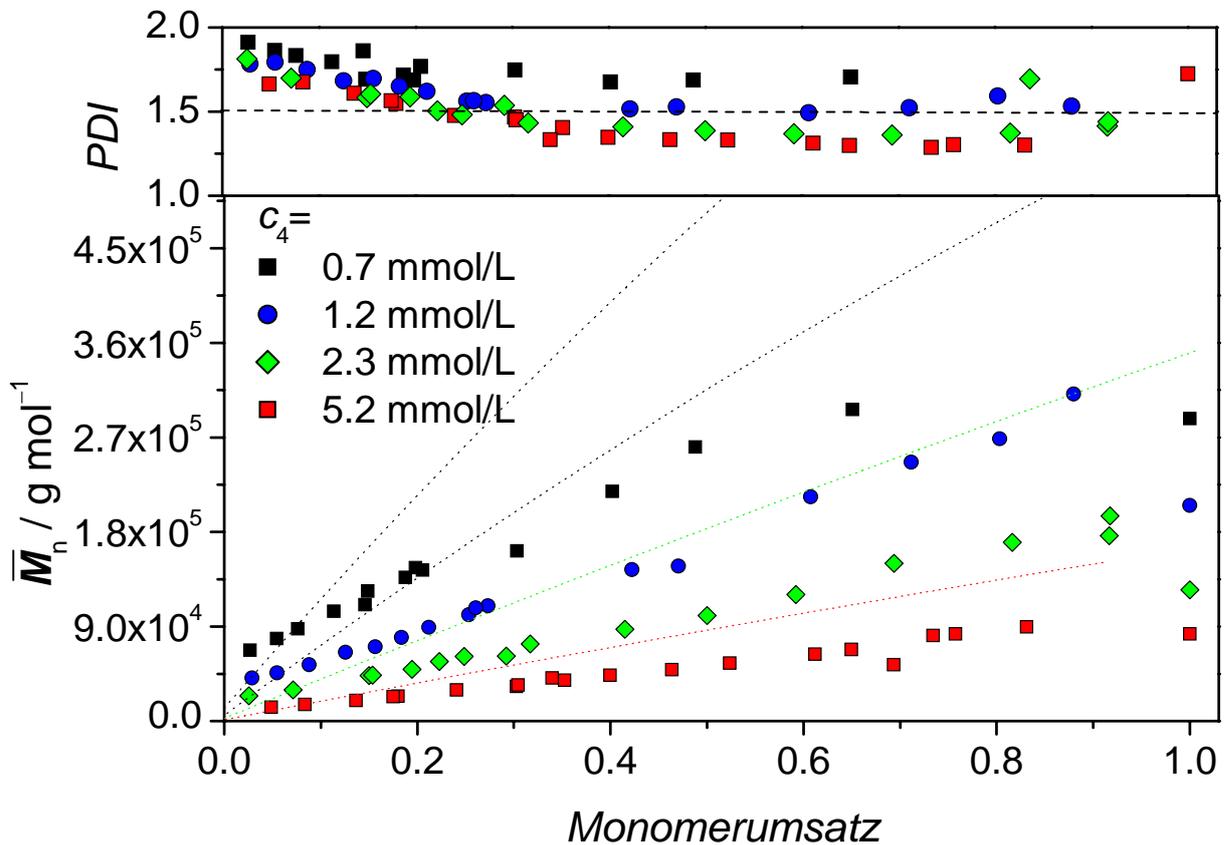
Beachtlich ist auch der Vergleich der Poldispersitäten der 4- und 6-Arm Sternpolymere. Erwartet wird, dass aufgrund der Kombination der einzelnen Molmassenverteilungen der individuellen Arme Sternpolymere mit mehr Armen geringere *PDI*-Werte aufweisen. Bei einem Vergleich von Abbildung 43 und Abbildung 42 ist tendenziell das Gegenteil zu erkennen. Da dieser Effekt bei anderen Acrylaten noch ausgeprägter ist, wird an dieser Stelle nicht näher darauf eingegangen.



**Abbildung 43:** Abhängigkeit der  $\overline{M}_n$ -Werte und der  $PDI$ -Werte einer RAFT-Sternpolymerisation (6 Arme, MA-Abgangsgruppen), die bei 60°C unter Verwendung von 1.7 mmol/L AIBN in Substanz (Methylacrylat) durchgeführt wurde. Die gepunkteten Linien geben die mittels Gleichung 11 berechneten theoretischen  $\overline{M}_n$ -Werte an.

Bezüglich des RAFT-Vergleichsgewichts lässt sich bereits anhand der Monomerumsatzabhängigkeit des Zahlenmittels der Molmassenverteilung erkennen, dass der Einsatz einer Acrylat-R-Gruppe ratsam ist. Bei Polymerisationen eines tetrafunktionellen RAFT-Agens mit Benzyl-R-Gruppen (**4**) wird ein extremes Hybridverhalten beobachtet (Abbildung 44). Obwohl bei hohen Monomerumsätzen bei Polymerisationen unter Verwendung von **4** ähnlich hohe Molmassen wie im Fall der Verwendung eines vergleichbaren RAFT-Agens mit Methylacrylat-Abgangsgruppe (Abbildung 42) erreicht wurden, muss vermutete werden, dass, wie im Falle von Styrol-Polymerisationen ausführlich gezeigt, ein langsames Vergleichsgewicht signifikanten Einfluss auf die Topologie des Polymeren hat. Das Vorliegen eines Hybridverhaltens geht nicht nur aus der Betrachtung der Abhängigkeit des Zahlenmittels der Molekulargewichtsverteilung von dem Monomerumsatz, sondern auch aus Polydispersität bei niedrigen Monomerumsätzen hervor. Bei Verwendung

von 5.2 mmol/L **4** werden erst ab 20% Monomerumsatz *PDI*-Werte unterhalb von 1.5 beobachtet, was für eine mangelnde Polymerisationskontrolle für bis zu mittlere Monomerumsätze spricht.

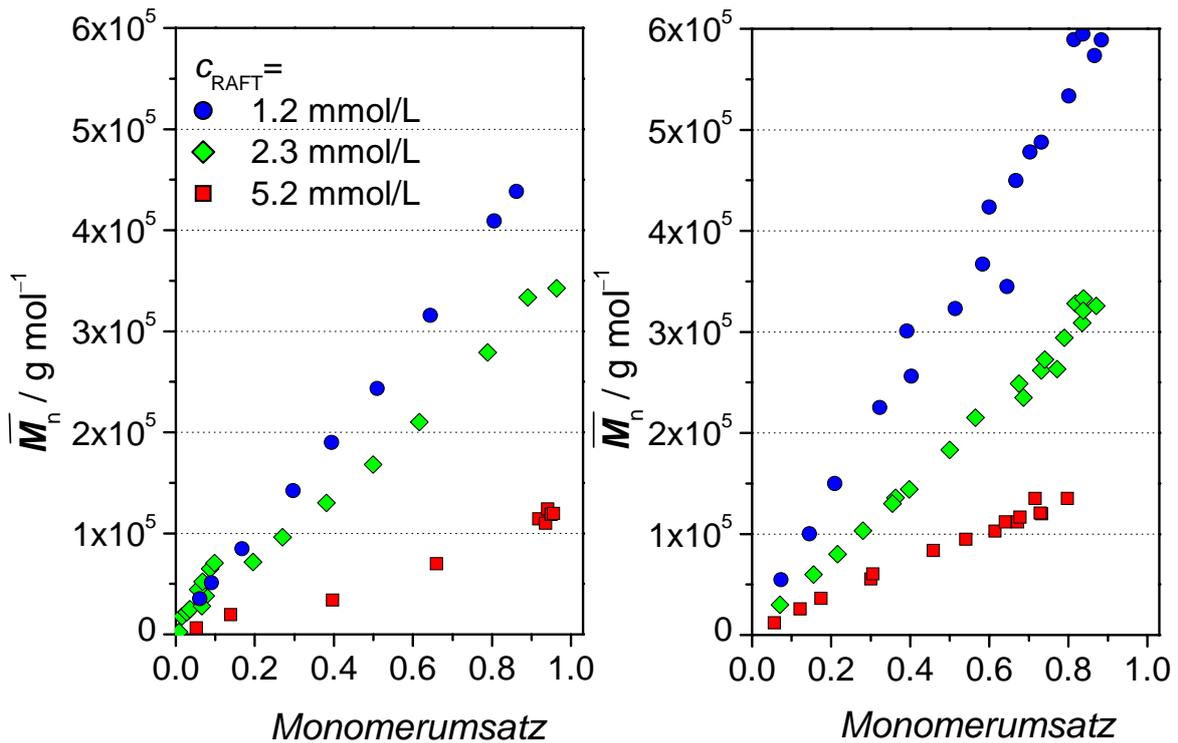


**Abbildung 44:** Abhängigkeit der  $\bar{M}_n$ -Werte und der *PDI*-Werte einer RAFT-Sternpolymerisation (4 Arme, Benzyl-R-Gruppen) von Methylacrylat, die bei 60°C unter Verwendung von 1.7 mmol/L AIBN in Substanz durchgeführt wurde. Hybridverhalten zu Beginn der Polymerisation und hohe *PDI*-Werte lassen auf ein langsames RAFT-Vorgleichgewicht schließen. Die gepunkteten Linien geben die mittels Gleichung berechneten theoretischen  $\bar{M}_n$ -Werte an.

### 6.2.2 Polymerisationen von Butylacrylat

Interessanterweise wird bei Butylacrylat-RAFT-Polymerisationen mit Benzyl-Abgangsgruppe ein wesentlich weniger ausgeprägtes Hybridverhalten beobachtet, wie es aufgrund eines möglichen Gruppenverhaltens der Acrylate vermutet werden kann. Bei dem Vergleich der erreichbaren  $\bar{M}_n$ -Werte ist jedoch ein starker Einfluss der Abgangsgruppe nur

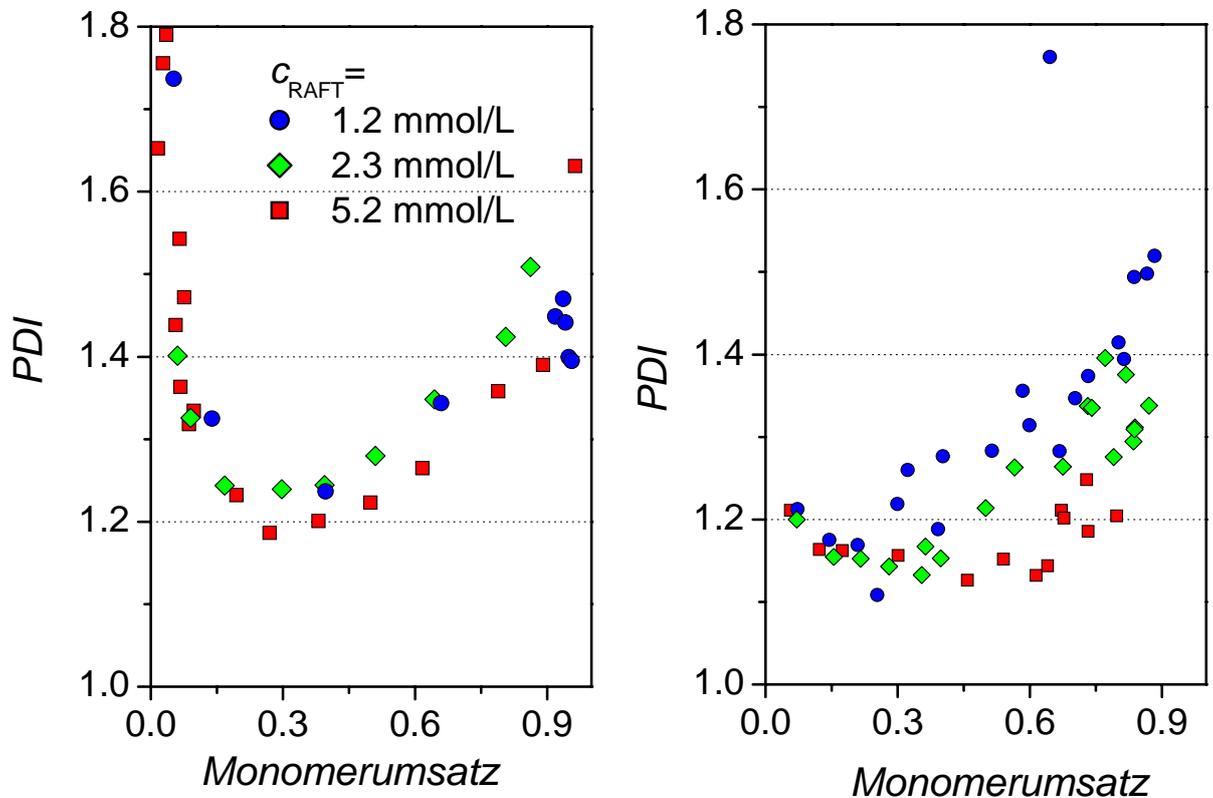
bei kleinen RAFT-Konzentrationen zu erkennen, während bei hohen RAFT-Konzentrationen die Wahl zwischen RAFT-Agenzien mit Benzyl- oder Methylacrylat-Abgangsgruppe aus Sicht der Zahlenmittel der Molmassenverteilungen keinen signifikanten Einfluss zu haben scheint (Abbildung 45). Zu beachten ist, dass bei RAFT-Sternpolymerisationen ein Hybridverhalten durch mehrere RAFT-Gruppen pro lebendem Makromolekül verschleiert werden kann. Die GPC-Analyse kann nicht unterscheiden, ob alle Arme eines Sterns gleich lang sind oder im Extremfall nur eine RAFT-Gruppe des multifunktionellen RAFT-Agens eine Polymerkette trägt. Der Einfluss der Terminierung auf ein nur unvollständig initialisiertes multifunktionelles Makro-RAFT-Agens ist, bezogen auf die Massenanteile des gebildeten Polymers, deutlich größer als auf ein entsprechendes RAFT-Agens in dem alle RAFT-Gruppen initiiert haben. Das liegt darin begründet, dass die mittlere Kettenlänge der propagierenden Radikale von dem Verhältnis der Anzahl der aktiven RAFT-Gruppen und der propagierenden Radikale abhängt. Wenn bei zwei RAFT-Sternpolymerisation unter Verwendung von RAFT-Agenzien mit unterschiedlichen Abgangsgruppen das mittlere Molekulargewicht des Makro-RAFT, die Anfangskonzentration des RAFT-Agens und die Radikalkonzentration nahezu gleich sind, bedeutet es im Falle, dass eines der RAFT-Agenzien ein Hybridverhalten zeigt, nicht, dass auch die Kettenlänge der propagierenden Radikale in beiden Systemen gleich ist. Somit kann aufgrund der Abhängigkeit des mittleren Molekulargewichts von dem Monomerumsatz bei RAFT-Sternpolymerisationen nicht auf die Topologie des gebildeten Polymers geschlossen werden. Folglich kann aus der in Abbildung 45 guten Übereinstimmung der Abhängigkeit der  $\bar{M}_n$ -Werte vom Monomerumsatz nicht geschlossen werden, dass die Topologie des Polymers in beiden Fällen über den gesamten Monomerumsatzbereich identisch ist.



**Abbildung 45:** Abhängigkeit des Zahlenmittels der Molmassenverteilung von dem Monomer zu Polymer-Umsatz bei unterschiedlichen RAFT-Agens-Konzentrationen Butylacrylat-Polymerisationen, die bei 60°C in Substanz unter Verwendung von 1.7 mmol/L AIBN durchgeführt wurden mit **4** (links, Benzyl-Abgangsgruppen, 4 Arme) und **17** (rechts, Methylacrylat-Abgangsgruppen, 4 Arme).

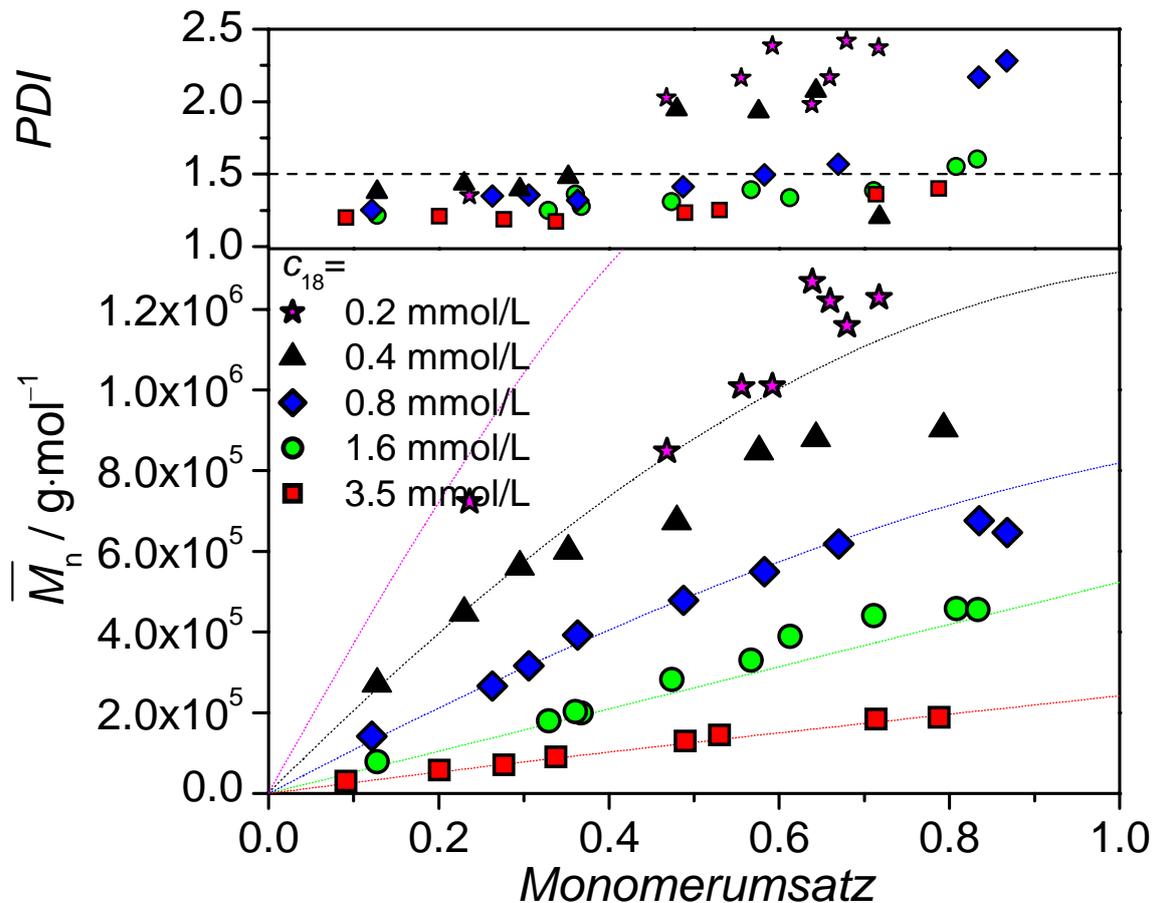
Bei der Betrachtung der Polydispersität in Abhängigkeit des Monomerumsatzes zeigt sich für die in Abbildung 45 vorgestellten Polymerproben ein starker Einfluss der Abgangsgruppe (Abbildung 46). Offensichtlich weisen die Polybutylacrylat-Proben, die in Anwesenheit von RAFT-Agenzien mit Methylacrylat-R-Gruppen synthetisiert wurden, bei niedrigen Monomerumsätzen deutlich schmalere Molmassenverteilungen auf, als es bei vergleichbaren Proben, die in Anwesenheit eines mit Benzyl-Abgangsgruppen ausgestatteten RAFT-Agens dargestellt wurden. wie in Kapitel 5.2 ausführlich gezeigt wurde, kann die Topologie von dem eines Sternpolymeren von entscheidend dem RAFT-Vergleichgewicht abhängen. Daraus kann jedoch nicht geschlossen werden, dass das bei den in Abbildung 45 und Abbildung 46 gezeigten Polymerisationen ebenfalls der Fall ist. Es ist vorsichtshalber ratsam, für Butylacrylat-Polymerisationen RAFT-Agenzien mit MA-Abgangsgruppe von RAFT-Agenzien mit Benzyl-Abgangsgruppe vorzuziehen, da aus den *PDI*-Werten bei niedrigen

Monomerumsätzen hervorgeht, dass sich die beiden Systeme bezüglich des RAFT-Vergleichgewichts unterscheiden.



**Abbildung 46:** Abhängigkeit der *PDI*-Werte für die in Abbildung 45 vorgestellten  $\bar{M}_n$ -Werte vom Monomerumsatz bei Verwendung von **4** (oben, Benzyl-R-Gruppe, 4-Arme) und **17** (unten, Methylacrylat-R-Gruppen, 4-Arme). Zum Erhalt der Übersichtlichkeit wurden nur Datenpunkte mit einem *PDI*-Wert unter 1.5 berücksichtigt.

Butylacrylat-Polymerisationen unter Verwendung von hexafunktionellen RAFT-Agenzien liefern in mancherlei Hinsicht beachtliche Ergebnisse. Wie in Abbildung 47 dargestellt, konnten Polymere mit sehr hohen Molmassen dargestellt werden. Da Butylacrylat ein höheres Molekulargewicht als Methylacrylat aufweist, besitzt Polybutylacrylat ein höheres mittleres Molekulargewicht wie Polymethylacrylat gleichen Polymerisationsgrads. Unter Verwendung gleicher RAFT- und Initiatoreinwaage werden folglich bei Polymerisationen von Butylacrylat höhere mittlere Molekulargewichte als bei Methylacrylatpolymerisationen gefunden.



**Abbildung 47:** Zahlenmittel der Molmassenverteilungen und *PDI*-Werte in Abhängigkeit des Monomerumsatzes für Butylacrylat-Substanzpolymerisationen mit 1.7 mmol/L AIBN und verschiedenen Konzentrationen von **18** (6 Arme, MA-R-Gruppe). Die gepunktete Linien stellen die mittels Gleichung 11 berechneten theoretischen  $\bar{M}_n$ -Werte da.

Das Erreichen von Zahlenmitteln der Molmassenverteilungen über 1 Mio. g/mol ist in Einklang mit theoretischen Arbeiten von Zifferer et al. in denen berechnet wurde, dass bei Z-RAFT-Sternpolymerisationen eine sterische Abschirmung der RAFT-Gruppen durch die wachsenden Polymerketten nur einen schwachen Einfluss hat<sup>[88,130]</sup>.

Im Vergleich zu den 4-Arm-Sternpolymeren (Abbildung 46) wurden bei den 6-Arm-Sternen relativ breite Molmassenverteilungen beobachtet (Abbildung 47). So ist aus Abbildung 47 zu entnehmen, dass bis zu 60% Monomerumsatz unter Einsatz von 0.8 mmol/L **18** (6-Arme, MA-Abgangsgruppen) bei den angegebenen Reaktionsbedingungen Polymere mit einem *PDI*-Wert unterhalb von 1.5 erhalten werden. Bei der Polymerisation mit derselben RAFT-

Gruppen-Konzentration (1.2 mmol/L **17**) und denselben Reaktionsbedingungen wurden bei dem Einsatz des tetrafunktionellen RAFT-Agens **17** (MA-Abgangsgruppen) *PDI*-Werte unterhalb von 1.5 bis zu einem Monomerumsatz von 83% erhalten. Dabei ist der Trend, dass die 6-Arm-Sternpolymere breitere Molekulargewichtsverteilungen als die entsprechenden 4-Arm-Sternpolymere aufweisen bei allen Polymerisationsreihen gegeben. Diese Beobachtung ist entgegen des erwarteten Trends, dass eine Kombination mehrerer individueller Einzelverteilungen eine engere Verteilung ergibt. Somit lässt sich bereits aus den vergleichsweise breiten Molmassenverteilungen schließen, dass ein bisher nicht betrachteter Effekt bei Acrylat-Polymerisationen auftritt.

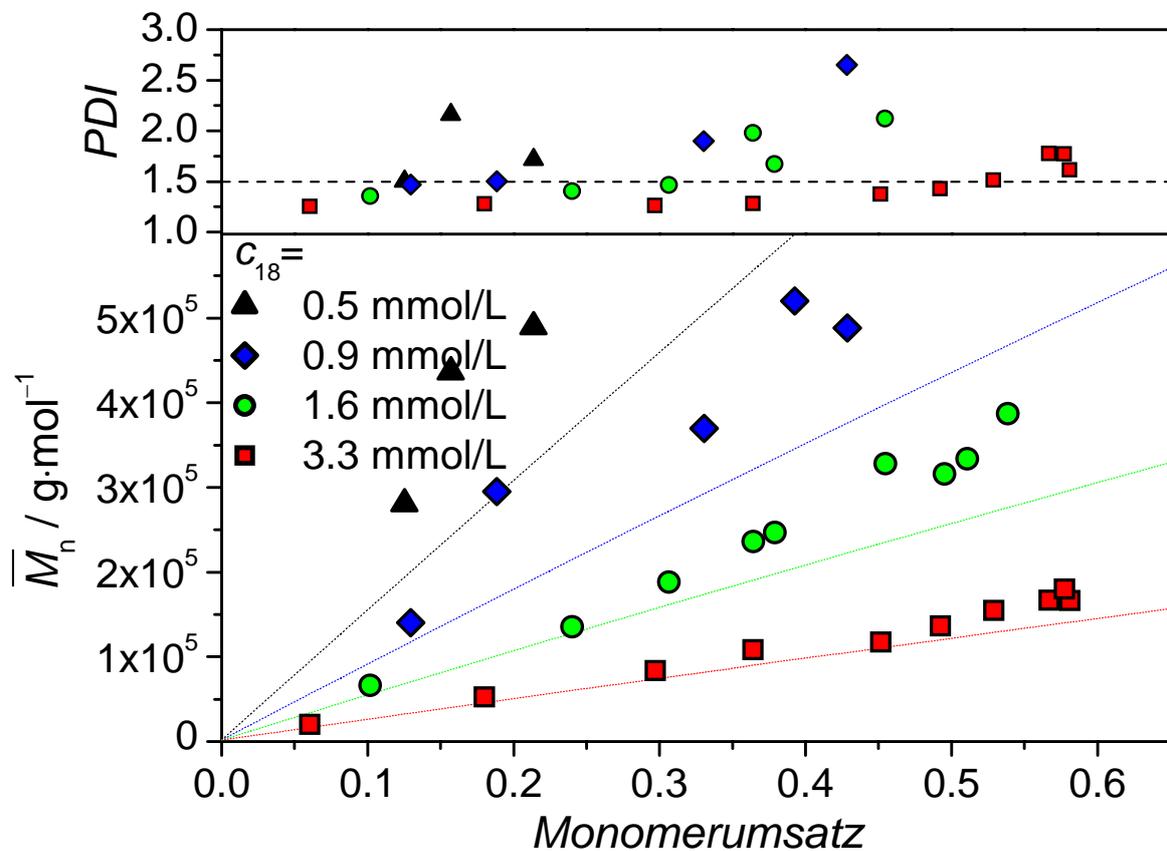
Der Vergleich der gemessenen und mittels Gleichung 11 berechneten  $\overline{M}_n$ -Werte in Abbildung 47 zeigt eine gute Übereinstimmung für Proben mit hohen RAFT-Konzentrationen, was unerwartet ist, da für Sternpolymere, die mittels eines gegen lineare Polymerstandards geeichten GPC-Anlage gemessen werden, zu kleine Molmassen bestimmt werden (s. Kapitel 5.3). Eine Übereinstimmung von theoretischen und experimentellen  $\overline{M}_n$ -Werten bedeutet hier also, dass die experimentellen Molmassen deutlich höher als erwartet sind. Bei vergleichbaren Beobachtungen bei Polymerisationen von Acrylaten in wässrigen Lösungen vertreten Schorck et al. die Meinung, dass sich die RAFT-Agenzien während der Polymerisation zersetzen könnten<sup>[135]</sup>. Eine weitere Möglichkeit dieses Verhalten zu erklären, könnte in dem Vorliegen von Polymerproben mit linearer Struktur begründet sein, wobei diese Möglichkeit aufgrund von Experimenten, die die Sternstruktur der Proben belegen, nicht gegeben ist. Zudem werden bei niedrigen RAFT-Konzentrationen und fast vollständigen Monomerumsätzen Proben erhalten, die in THF nicht löslich sind, sondern nur aufquellen, was für vernetzte Polymere typisch ist. Somit liegt die Vermutung nahe, dass eine im einfachen Polymerisationsschema nicht enthaltene Reaktion für die überraschend hohen Molmassen verantwortlich ist.

### 6.2.3 Polymerisationen von Dodecylacrylat

Die Dodecylacrylat-Polymerisationen wurden mit dem Ziel durchgeführt, um zu klären, weshalb in Abbildung 47 eine gute Übereinstimmung von theoretischen und experimentellen  $\overline{M}_n$ -Werten entgegen der Erwartung gefunden wurden. Des Weiteren sollte geklärt werden, ob bei den Acrylaten in Hinblick auf die Übereinstimmung von theoretischen und experimentellen  $\overline{M}_n$ -Werten bei RAFT-Sternpolymerisationen unter Verwendung von hexafunktionellen RAFT-Agenzien ein Gruppenverhalten vorliegt, welches gegebenenfalls zu

quantifizieren war. Daher wurden mit Dodecylacrylat keine Polymerisationen mit tetrafunktionellen RAFT-Agenzien oder mit RAFT-Agenzien mit Benzyl-Abgangsgruppen durchgeführt.

Dodecylacrylat-Polymerisationen unterscheiden sich bereits experimentell von den Methylacrylat- und Butylacrylat Polymerisationen, da weder AIBN noch **18** in Dodecylacrylat schnell löslich ist, weshalb Initiator und RAFT-Agens in einigen Tropfen Toluol vorgelöst werden müssen, um homogene Polymerisationslösungen herzustellen. Bei hohen Monomerumsätzen werden selbst bei hohen RAFT-Konzentrationen gelartige, in THF unlösliche Proben erhalten.



**Abbildung 48:** Zahlenmittlen der Molmassenverteilung und *PDI*-Werte in Abhängigkeit des Monomerumsatzes für Dodecylacrylat-Substanzpolymerisationen mit 1.7 mmol/L AIBN und verschiedenen Konzentrationen von **18** (6 Arme, MA-Abgangsgruppe). Die gestrichelten Linien stellen die mittels Gleichung 11 berechneten theoretischen  $\bar{M}_n$ -Werte da.

Ein Hybridverhalten dadurch identifiziert, dass bei einer Polymerisation bei niedrigen Monomerumsätzen zu hohe Molekulargewichte gefunden werden. Eine Extrapolation der

experimentellen Zahlenmittel der Molekulargewichtsverteilung auf 0% Monomerumsatz ergibt für niedrige RAFT-Konzentrationen weist nicht auf ein Hybridverhalten hin.

Die Betrachtung der Abhängigkeit des Zahlenmittels des Molekulargewichts vom Monomerumsatz bei einer Polymerisation in Anwesenheit eines hexafunktionellen RAFT-Agens (**18**) zeigt ein nahezu lineares Verhalten, was auf eine kontrollierte, lebende Polymerisation hinweist (Abbildung 48). Dieses Ergebnis wird durch die niedrigen *PDI*-Werte bei hoher RAFT-Konzentration bestätigt. Auffallend ist jedoch, dass bei allen Proben die experimentell ermittelten  $\overline{M}_n$ -Werte über den mittels Gleichung 11 berechneten theoretischen  $\overline{M}_n$ -Werten liegen. Zu beachten ist, dass bei den durchgeführten Dodecylacrylat-Polymerisationen bei hohen Monomerumsätzen eine Vernetzung auftrat, was dazu führte, dass bei der in Abbildung 48 gezeigten Polymerisation mit 0.9 mmol/L **18** (6-Arme, MA-Abgangsgruppen) ab 49% Monomerumsatz aufgrund eintretender Vernetzung bei höheren Monomerumsätzen weder der Monomerumsatz noch das Zahlenmittel der Molekulargewichtsverteilung bestimmt werden konnte. Eine Erhöhung der RAFT-Konzentration bedeutet dabei, dass die Vernetzung erst bei höheren Monomerumsätzen auftritt. Bei Polymerisationen mit 1.6 mmol/L **18** konnten Polydodecylacrylat-Proben mit einem Zahlenmittel bis  $2 \cdot 10^5$  g/mol mit einem *PDI* von 1.5 dargestellt werden.

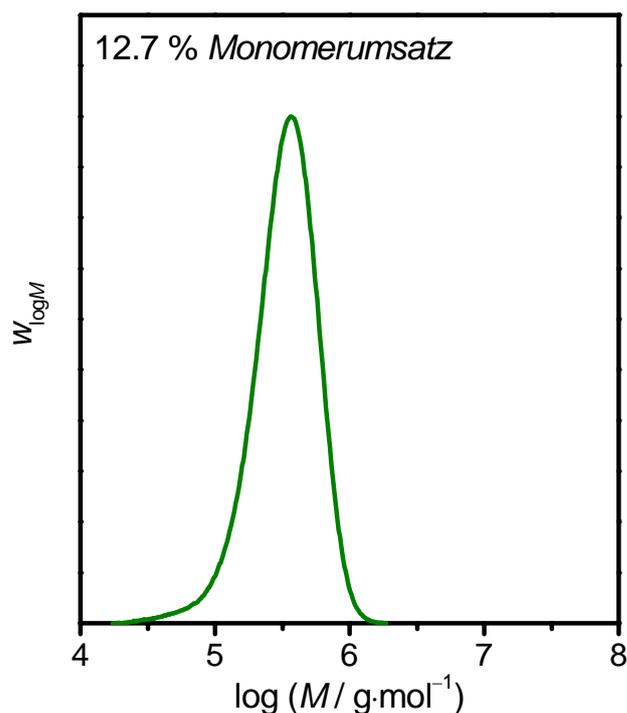
In Zusammenhang mit den bei Methylacrylat- und Butylacrylat-Polymerisationen gewonnenen Daten lässt sich somit ein Trend erkennen, dass mit zunehmender Länge des veresterten Alkohols eine stärkere positive Abweichung der  $\overline{M}_n$ -Werte von den theoretischen  $\overline{M}_n$ -Werten beobachtet wird. In den folgenden Abschnitten soll der Ursprung dieses Verhaltens aufgeklärt, und ggf. quantifiziert werden.

#### 6.2.4 Zuordnung des beobachteten Nebenprodukts

Da im vorigen Kapitel offensichtlich ein für Acrylate typisches Phänomen beobachtet wurde, gelten die folgenden Betrachtungen für Methylacrylat-, Butylacrylat- und Dodecylacrylat-Polymerisationen. Eine genaue Untersuchung der bei den Acrylat-Polymerisationen erhaltenen Molmassenverteilungen gibt Aufschluss, weshalb die Molekulargewichte höher als erwartet sind.

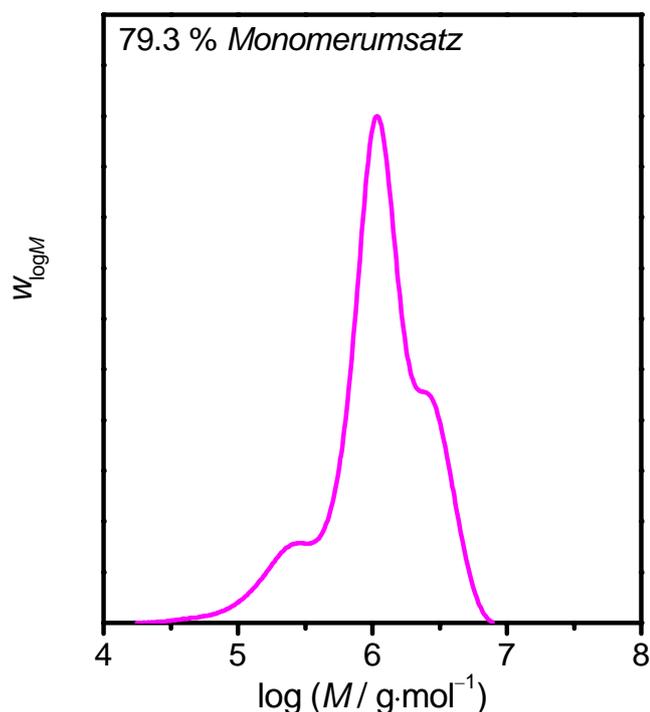
Bei niedrigen Umsätzen werden monomodale, enge Molmassenverteilungen beobachtet (Abbildung 49). Ein kleiner niedermolekularer Ausläufer von totem Polymer ist sichtbar, wobei dieser Ausläufer auch bei Verwendung niedriger RAFT-Konzentrationen vergleichbar klein erscheint. Da bei Sternpolymeren das tote Terminierungsprodukt nur bei niedrigen

Molmassen sichtbar ist, werden unsymmetrische Molmassenverteilungen erhalten, wobei der Anstieg des Signals bei hohen Molmassen darauf schließen lässt, dass die Molmassenverteilung des Sternpolymeren ohne das als Nebenprodukt anfallende lineare Material, sehr eng ist, wie weiter unten auch anhand eines GPC-Spektrums unter Einsatz eines UV-Detektor gezeigt wird.



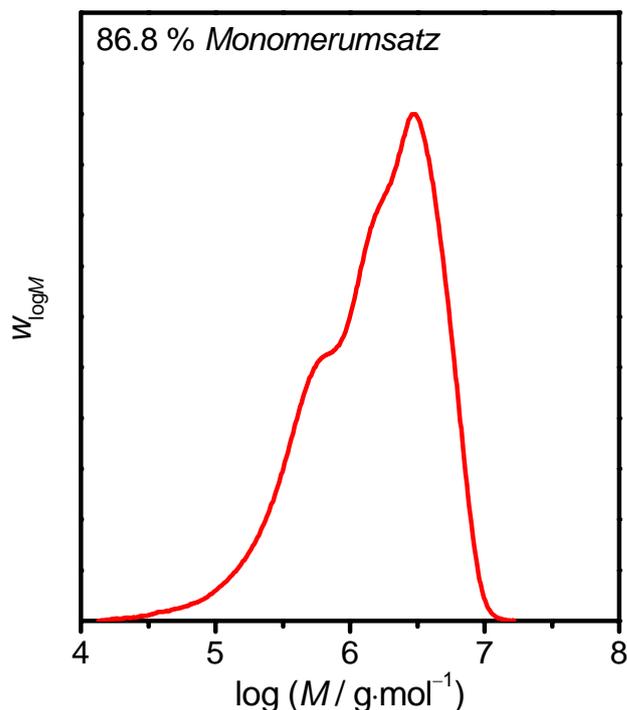
**Abbildung 49:** Molekulargewichtsverteilung einer Polybutylacrylat-Probe, die durch Substanzpolymerisation bei 60°C mit 1.7 mmol/L AIBN und 0.4 mmol/L **18** (6 Arme, MA-R-Gruppen) bei 12.7% Monomerumsatz dargestellt wurde als Beispiel der typischen Polyacrylat-Probe bei niedrigen Monomerumsätzen.

Bei steigenden Monomer zu Polymer-Umsätzen (Abbildung 50) nimmt bei typischen Acrylat-RAFT-Sternpolymerisationen, wie erwartet, die Intensität des niedermolekularen Ausläufers zu, und das tote Polymer setzt sich weiter zu kleinen Molmassen von dem Hauptprodukt ab, was dadurch bedingt ist, dass einmal gebildetes totes Polymer in der Probe erhalten bleibt, während die gesamte Molmassenverteilung des lebenden Materials mit steigendem Monomerumsatz zu höheren Molekulargewichten wandert. Zudem wird das lebende Material mit steigendem Monomerumsatz gemäß einer Poission-Verteilung schmaler. Bei hohen Molekulargewichten wird ein zusätzlicher hochmolekularer Peak beobachtet, der bei niedrigen Monomerumsätzen nicht zu erkennen ist (verg. Abbildung 49).



**Abbildung 50:** Molekulargewichtsverteilung einer Polybutylacrylat-Probe, die durch Substanzpolymerisation bei 60°C mit 1.7 mmol/L AIBN und 0.4 mmol/L **18** (6 Arme, MA-R-Gruppen) bei 79.3% Monomerumsatz dargestellt wurde als Beispiel der typischen Polyacrylat-Probe bei hohen Monomerumsätzen.

Die Bildung dieses zusätzlichen polymeren Spezies (Abbildung 50) scheint somit erst bei hohen Monomerumsätzen zu erfolgen. Bereits 2003 beobachteten Mayadunne et al. dieses Nebenprodukt ohne es zu charakterisieren<sup>[123]</sup>. Es besteht, wie bereits aus den vorigen Abschnitten zu vermuten war, ein Trend dahingehend, dass die Bildung dieses Nebenprodukts bei Methylacrylat-Polymerisationen erst bei fast vollständigen, bei Butylacrylat-Polymerisationen bereits bei hohen und bei Dodecyacrylat-Polymerisationen schon bei mittleren Monomerumsätzen beobachtet wird. Somit sind die in den vorigen Abschnitten behandelten positiven Abweichungen der Zahlenmittel der Molmassenverteilung von den theoretischen Zahlenmitteln der Molmassenverteilung bei Acrylat-Polymerisationen auf die Bildung dieses hochmolekularen Nebenprodukts zurückzuführen. Dies erklärt das beobachtete Phänomen nicht nur qualitativ, sondern deckt sich auch mit dem beobachteten Trend bei den verwendeten Acrylaten.



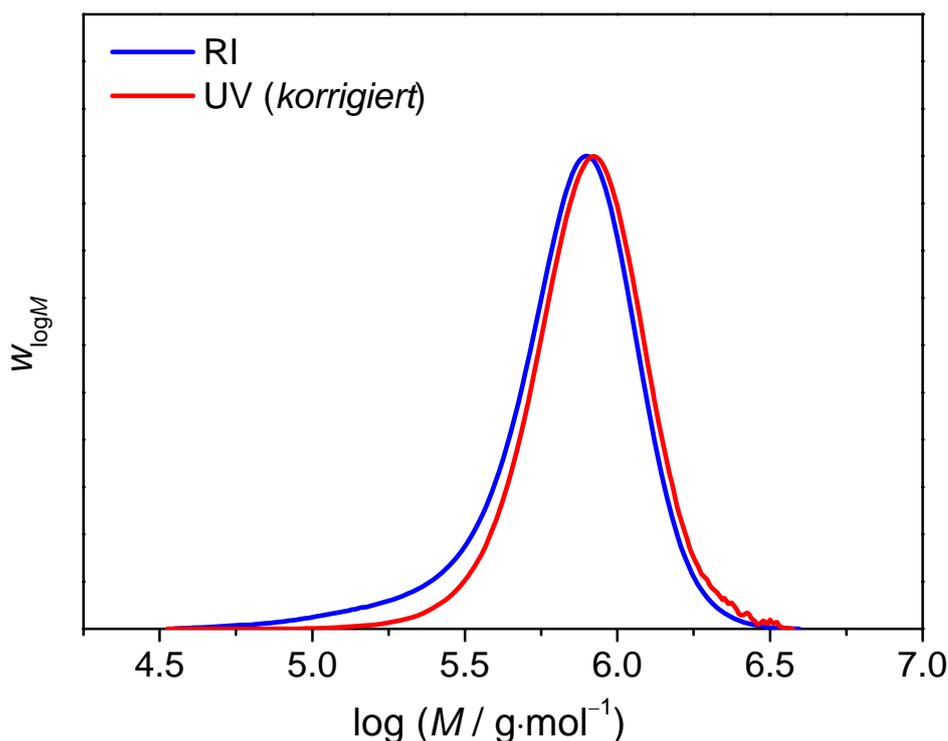
**Abbildung 51:** Molekulargewichtsverteilung einer Polybutylacrylat-Probe, die durch Substanzpolymerisation bei 60°C mit 1.7 mmol/L AIBN und 0.4 mmol/L **18** (6 Arme, MA-R-Gruppen) bei 86.8% Monomerumsatz dargestellt wurde als Beispiel der typischen Polyacrylat-Probe bei sehr hohen Monomerumsätzen.

Wenn man bei einer Polymerisation, bei der das Auftreten des hochmolekularen Nebenprodukts bereits eingesetzt hat, zu höheren Monomer zu Polymer-Umsätzen geht, so wird eine weitere Zunahme des hochmolekularen Produkts beobachtet, bis das einstige Nebenprodukt zum Hauptprodukt wird (Abbildung 51), wobei diese Proben nur in einem sehr kleinen Monomerumsatzbereich erhältlich sind und aufgrund ihres sehr hohen Molekulargewichts nicht leicht in THF in Lösung zu bringen sind.

Um mehr Informationen über das hochmolekulare Nebenprodukt zu erhalten, wurde ein GPC-Aufbau unter Verwendung eines zusätzlichen UV-Detektors eingesetzt. Bei einer Wellenlänge von 330 nm werden nur die RAFT-Gruppen detektiert. Es ist jedoch zu beachten, dass die so mittels UV-Detektor aufgezeichneten Molekulargewichtsverteilungen Zahlenverteilungen und nicht wie bei einem RI-Detektor Massenverteilungen sind, weshalb das UV-Signal entsprechend korrigiert werden muss, um vergleichbare Verteilungen zu erhalten (s. Kapitel 3.3.3.1). Die Korrektur der UV-Signale erfolgt durch Multiplikation eines

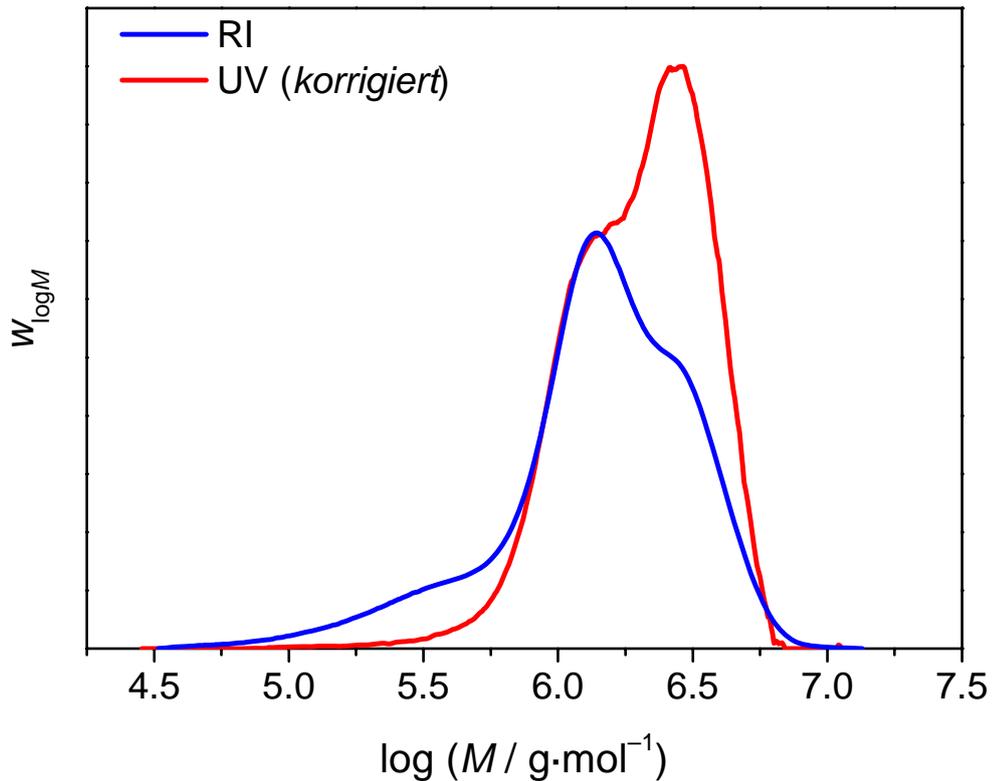
jeden Datenpunktes mit dem zugehörigen Molekulargewicht, wobei angenommen wird, dass die Anzahl der RAFT-Gruppen pro RAFT-Makromolekül konstant ist. Für monomodale Molmassenverteilungen (Abbildung 52) von Acrylat-RAFT-Sternpolymeren ist, wie erwartet, der niedermolekulare Anteil in der durch den UV-Detektor gegebenen Molmassenverteilung nicht erhalten, da das lineare Terminierungsprodukt zweier Makroradikale keine RAFT-Gruppen trägt und entsprechend bei 330 nm kein UV-Signal aufweist. Somit gibt die Differenz der Integrale der beiden Detektorsignale den Massenanteil des toten Polymers an, sofern beide Detektorsignale entsprechend normiert sind.

Eine weitere Auffälligkeit liefert das UV-Signal bei hohen Molekulargewichten (Abbildung 52). Da bei 330 nm nur RAFT-Gruppen detektiert werden und die Anzahl der RAFT-Gruppen pro Makromolekül bei dem vorliegen wohldefinierter RAFT-Polymer konstant ist, nimmt die absolute Signalintensität mit steigendem Molekulargewicht der einzelnen Makroradikale ab. Daraus resultiert gerade bei hohen Molekulargewichten ein im Vergleich zum RI-Detektor schlechteres Signal-zu-Rauschen-Verhältnis, was in Abbildung 52 ansatzweise zu erkennen ist. Experimentell gesehen kann dieser Effekt dazu führen, dass nicht bei allen Molekulargewichtsverteilungen mittels UV-Detektor aufgenommene Verteilungen auswertbar sind. Zu beachten ist die sehr gute Übereinstimmung der mittels RI- und UV-Detektor aufgenommenen GPC-Spektren.



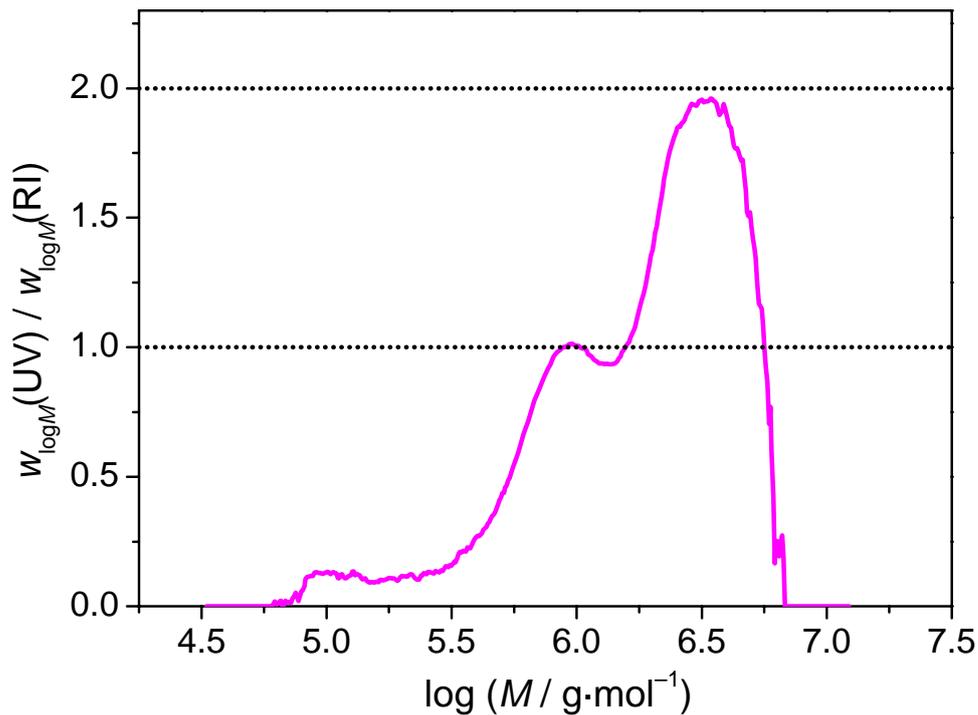
**Abbildung 52:** Molekulargewichtsverteilung einer Polybutylacrylat-Probe, die durch Substanzpolymerisation bei 60°C mit 1.7 mmol/L AIBN und 0.4 mmol/L **18** (6 Arme, MA-R-Gruppen) bei 29.5% Monomerumsatz dargestellt wurde. Mittels UV-Detektor (330 nm) werden nur RAFT-Gruppen tragende Makromoleküle detektiert.

Bei Polymerproben, deren Molekulargewichtsverteilung einen hochmolekularen Zusatzpeak aufweist, liefert das UV-Signal Informationen über die relative Anzahl an RAFT-Gruppen in den hochmolekularen Makroradikalen. Zudem erscheinen Molmassenverteilungen im UV-Detektorsignal überschaubarer, da das tote Polymer nicht in der Verteilung enthalten ist, und folglich in der vom UV-Detektor gegebenen Molmassenverteilung eine Überlagerung von zwei und nicht drei Spezies gegeben ist, wie in Abbildung 53 gezeigt. Der Befund aus dem UV-Detektorsignal ist, dass das hochmolekulare Material RAFT-Gruppen enthält. Beim Vergleich des UV-Detektorsignals und des RI-Detektorsignals fällt auf, dass das hochmolekulare Material mehr RAFT-Gruppen als der eigentliche RAFT-Stern enthält, und zudem das Signal des UV-Detektors bei dem doppelten Molekulargewicht sein Maximum aufweist, wie das RI-Detektorsignal.



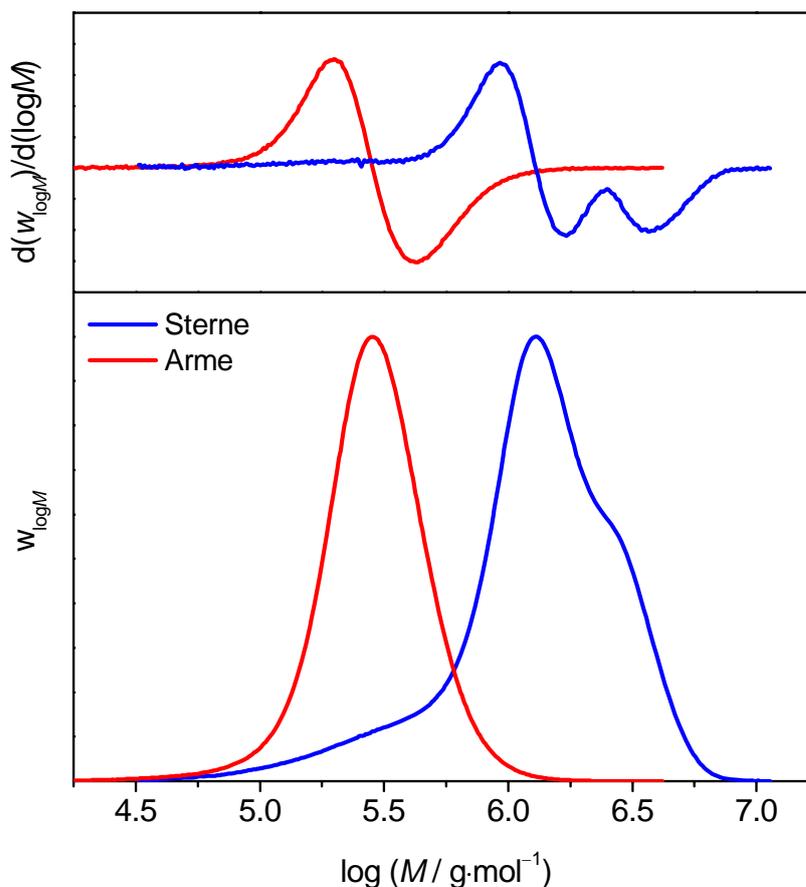
**Abbildung 53:** Molekulargewichtsverteilung einer Polybutylacrylat-Probe, die durch Substanzpolymerisation bei 60°C mit 1.7 mmol/L AIBN und 0.4 mmol/L **18** (6 Arme, MA-R-Gruppen) bei 64.3% Monomerumsatz dargestellt wurde. Mittels UV-Detektor (330 nm) werden nur RAFT-Gruppen tragende Makromoleküle detektiert.

Folglich ist die bei der Korrektur der mittels UV-Signal detektierte Molmassenverteilungen gemachte Annahme, dass die Anzahl der RAFT-Gruppen pro Makromolekül konstant ist, nicht gültig. Um die relative Anzahl der RAFT-Gruppen der erhaltenen polymeren Spezies aus Abbildung 53 zu quantifizieren, wurde das UV-Detektorsignal durch das RI-Detektorsignal geteilt und das Ergebnis in Abbildung 54 dargestellt. Offensichtlich liegen zwei unterschiedliche polymere Spezies vor, wobei die hochmolekulare Spezies exakt die doppelte Anzahl an RAFT-Gruppen wie das RAFT-Sternpolymer aufweist. Zusammen mit der Information, dass sich die Molmassen an den Peakmaxima der Verteilungen gerade um den Faktor zwei unterscheiden, zeigt sich, dass sich Doppelsterne gebildet haben. Da der Kern der Sternpolymere die stabilisierende Gruppe des multifunktionellen RAFT-Agens darstellt, lässt sich die Stern-Stern-Kopplung über Terminierung, wie sie bei RAFT-R-Sternpolymeren beobachtet wird, als Mechanismus zur Bildung der Doppelsterne ausschließen.



**Abbildung 54:** Das korrigierte UV-Detektorsignal bei 330 nm geteilt durch das RI-Detektorsignal für die in Abbildung 53 gezeigte Molmassenverteilung.

Ohne auf das Kapitel Analytik der RAFT-Sternpolymere vorgreifen zu wollen, erscheint es von großem Interesse, wie die Molmassenverteilung der einzelnen Arme bei vorhanden sein eines Doppelsterns aussieht, weshalb im folgenden das Ergebnis einer Armabspaltung diskutiert wird (Abbildung 55). Um die Feinheiten der Molekulargewichtsverteilungen besser erkennen zu können, eignet es sich die ersten Ableitungen zu bilden. Bei dem Sternpolymeren in Abbildung 55 ist der Doppelstern deutlich zu erkennen, wohingegen die Molmassenverteilung der abgespaltene Arme keinerlei Besonderheiten aufweist. Die Kopplung der Sterne hat keinen signifikanten Einfluss auf die Molmassenverteilung der einzelnen Arme. Das impliziert, dass ein schwacher Effekt beobachtet wird, der durch die hohe Armzahl eines Sternpolymeren erst sichtbar gemacht wird.



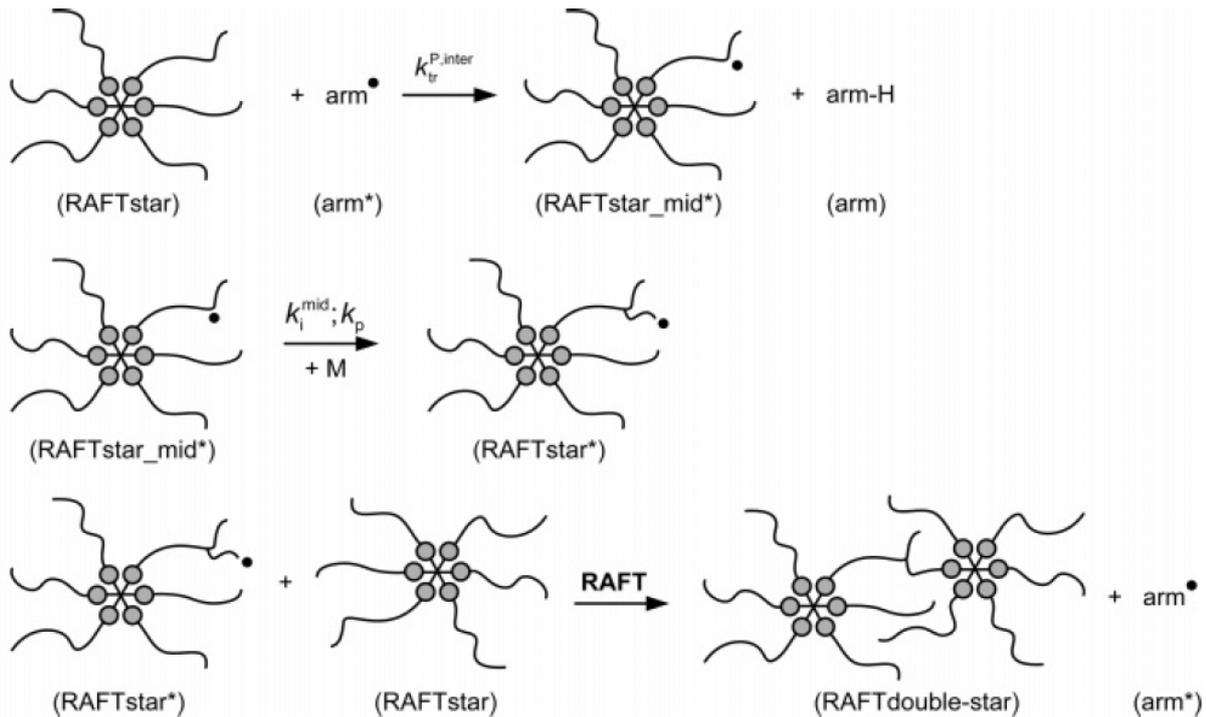
**Abbildung 55:** Normalisierte Molekulargewichtsverteilungen und deren erste Ableitungen der Molekulargewichtsverteilungen eines Sternpolymers (blau) und der abgespaltenen einzelnen Arme (rot). Das Sternpolymer wurde mittels AIBN (1.7 mmol/L) initiiertes Substanzpolymerisation von Butylacrylat bei 60°C in Anwesenheit von 0.4 mmol/L **18** (6 Arme, MA-R-Gruppen) bei 58% Monomerumsatz dargestellt. Die Armabspaltung erfolgte mittels AIBN bei 60°C und 24 h Reaktionszeit in Toluol (s. Kapitel 9.3.2).

### 6.2.5 Mechanismus der Bildung von Polyacrylat-Doppelsternen

Die Bildung von Doppelsternen kann mittels intermolekularem Transfer zu Polymer erklärt werden, wobei ein propagierendes Makroradikal, anstatt zu propagieren, ein Wasserstoffatom von dem Polymerrückgrat eines Sternpolymers abstrahiert. Es wird ein im Verhältnis zu den bei der Polymerisation hauptsächlich vorliegenden sekundären Radikalen gut stabilisiertes tertiäres Radikal, ein so genanntes *Mid-Chain* Radikal, gebildet.

Damit ein gebildetes *Mid-Chain* Radikal zur Bildung eines Doppelsterns führt, muss es propagieren, da es als tertiäres Radikal das RAFT-Gleichgewicht nicht durchlaufen würde, da

die bereits am RAFT-Agens vorhandene polymere Abgangsgruppe nicht schnell genug freigesetzt werden könnte<sup>[141]</sup>. Das aus einem *Mid-Chain* Radikal gebildete sekundäre Radikal kann im Laufe der Polymerisation an dem RAFT-Gleichgewicht eines benachbarten Sterns teilnehmen. Daraus resultiert ein Doppelstern, dessen Kerne durch eine langkettenverzweigte Polymerkette verbunden sind (siehe Abbildung 56). Somit erfolgt in guter Näherung aus jeder Langkettenverzweigung die Bildung eines Doppelsterns.



**Abbildung 56:** Mechanismus der Bildung von Doppelsternen mittels Langkettenverzweigung.

Die Bildung von Doppelsternen mittels Langkettenverzweigung ist in Einklang mit den experimentellen Befunden dieser Arbeit. So ist es nachvollziehbar, dass bei der Abspaltung der Arme eine monomodale Molmassenverteilung erhalten wird, da nach dem in Abbildung 56 gezeigten Mechanismus nur ungefähr 10% der an einem Doppelstern enthaltenen Arme einen Verzweigungspunkt aufweisen. Ab dem Zeitpunkt der Bildung eines Doppelsterns wächst der an zwei RAFT-Gruppen gebundene verzweigende Arm doppelt so schnell wie einer einfacher Arm des Sterns. Allerdings treten Langkettenverzweigung erst im signifikantem Maße auf, wenn viel Polymer in der Reaktionslösung enthalten ist. Somit ist zu erwarten, dass die langkettenverzweigten Arme sich in ihrem Molekulargewicht nicht signifikant von den anderen Armen unterscheiden müssen. Folglich wird für die Betrachtung der abgespaltenen Arme eines Doppelsterns praktisch dasselbe Ergebnis wie für die Armabspaltung eines einfachen RAFT-Sterns erwartet. Der Befund, dass der Doppelstern die

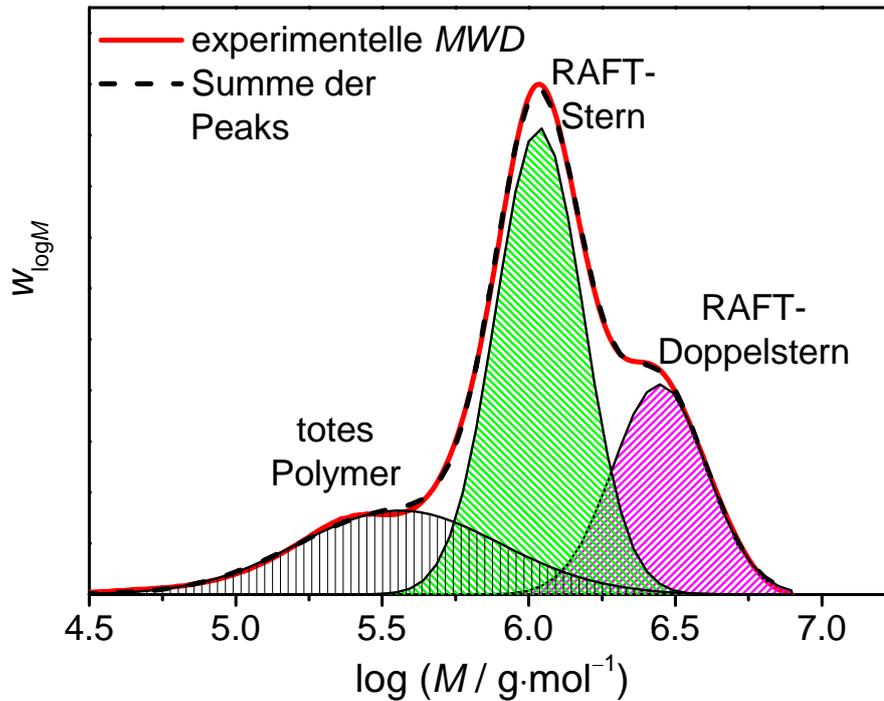
doppelte Anzahl an RAFT-Gruppen trägt, ist ebenfalls im Einklang mit dem gezeigten Mechanismus. Das Auftreten des Doppelsterns mit doppeltem Molekulargewicht wie der einfache RAFT-Stern, deckt sich ebenfalls mit dem postulierten Mechanismus.

Bei der Beobachtung eines hochmolekularen Nebenprodukts bei RAFT-Polymerisationen mit monofunktionellen RAFT-Agenzien beobachteten Postma et al.<sup>[136]</sup> ebenfalls ein hochmolekulares Nebenprodukt, wobei dieses Nebenprodukt auf das Einpolymerisieren von Makro-Monomere, die durch Terminierung mittels Disproportionierung gebildet werden, zurückgeführt wurde. Die Schlussfolgerungen von Postma et al. sind nicht mit den Ergebnissen dieser Arbeit in Einklang zu bringen, d.h. weder die Anzahl der gefundenen RAFT-Gruppen in dem hochmolekularen Produkt noch die beobachtete Verdopplung des Molekulargewichts lassen sich mit dieser Theorie in Einklang bringen. Mit dem in Abbildung 56 gezeigte Mechanismus der Langkettenverzweigung lässt sich auch der von Postma et al. gefundene hochmolekulare Ausläufer bei RAFT-Polymerisationen mit monofunktionellen RAFT-Agenzien erklären.

### **6.2.6 Bestimmung des Geschwindigkeitskoeffizienten für den intermolekularen Transfer zu Polymer**

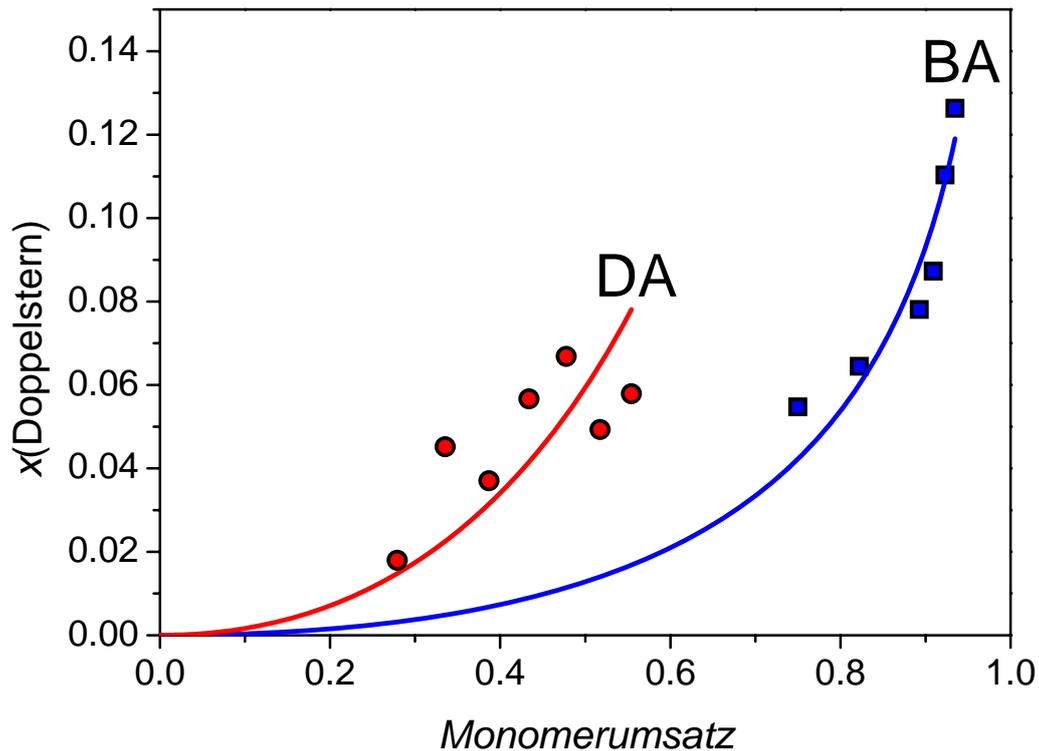
Wie in Abbildung 57 exemplarisch gezeigt, lassen sich Molmassenverteilungen, die lineares Terminierungsprodukt, Sternpolymer und Doppelsterne enthalten, in drei Gauß-Verteilungen zerlegen. Die Beschreibung der Sternpolymere und der Doppelstern als Gauß-Verteilungen ist zulässig, da aufgrund des RAFT-Prozesses Molmassenverteilungen in Form einer Poission-Verteilung erwartet werden, die für mittlere Kettenlängen in eine Gauß-Verteilung übergeht. Zudem verläuft die Peak-Verbreiterung der GPC ebenfalls Gauß-förmig. Lediglich für das tote Polymer stellt die Beschreibung mittels einer Gauß-Verteilung eine Näherung dar. Durch Zerlegung der experimentellen Molmassenverteilungen in Verteilungen der einzelnen Spezies sind die Integrale, d.h. die Massenanteile, der zugehörigen Spezies zugänglich. Folglich lässt sich bei Polymerisationen der Anteil gekoppelter Sterne als Funktion des Monomerumsatzes bestimmen. Darüber hinaus wird die Annahme gemacht, dass alle gekoppelten Sterne als Doppelsterne vorliegen, obwohl aufgrund von Abbildung 56 die Bildung von mehrfach gekoppelten Sternen, bis hin zur Bildung hochverzweigter Polymernetzwerke zu erwarten ist. Daher wurden Molekulargewichtsverteilungen, die einen nicht zu vernachlässigenden Anteil an mehrfach gekoppelten Sternen aufweisen, nicht ausgewertet. Die Anzahl der Proben, die einen Anteil an mehrfach gekoppelten Sternen in ihrer Molmassenverteilung erkennen lassen, ist jedoch sehr gering. Wie das in Abbildung 56 gezeigte Schema impliziert, ist die

Wahrscheinlichkeit, dass ein Doppelstern eine weitere Langkettenverzweigung erfährt in etwa doppelt so groß als es bei einem einfachen Sternpolymer ist, da der Doppelstern in etwa das doppelte Molekulargewicht aufweist wie ein einzelner Stern. Somit wird bei weiter zunehmendem Monomerumsatz die Bildung von in THF unlöslichen Netzwerken beobachtet.



**Abbildung 57:** Zerlegung der Molmassenverteilung in einzelne Spezies mittels Multi-Gauss-Anpassung. Die Polybutylacrylat-Probe wurde unter Verwendung von 0,4 mmol/L **18** (6 Arme, MA-R-Gruppen) und 1,7 mmol/L AIBN bei 60°C mittels Substanzpolymerisation dargestellt.

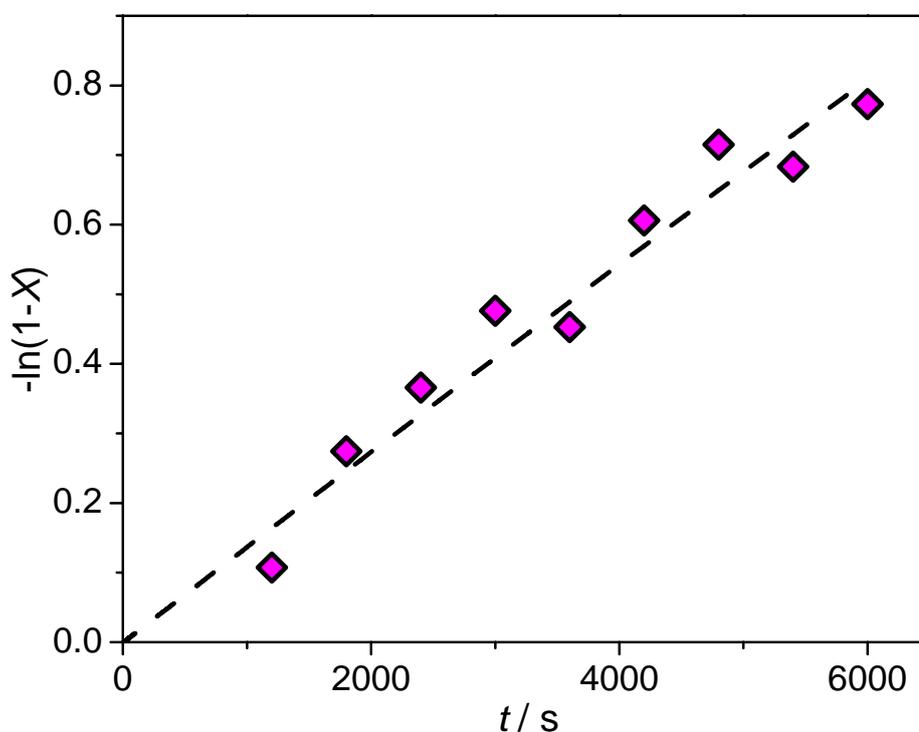
Bei Polymerisationen von Methylacrylat wurde zwar die Bildung von Doppelsternen beobachtet, aber Anteil der Doppelsterne ist so gering, dass eine wie in Abbildung 57 gezeigte Separierung der einzelnen Verteilungen mit hohen relativen Fehlern behaftet ist. Deshalb kann nur die qualitative Aussage gemacht werden kann, dass Langkettenverzweigungen bei Methylacrylat-Polymerisationen deutlich weniger auftreten als bei Polymerisationen von Butyl- und Dodecylacrylat. In Abbildung 58 ist der molare Anteil von gebildetem Doppelstern als Funktion des Monomerumsatzes bei Butylacrylat- und Dodecylacrylat-Polymerisationen gegeben. Es ist zu erkennen, dass mit zunehmender Länge des veresterten Alkohols bei Acrylat-Polymerisation die Bildung von Langkettenverzweigungen bevorzugt wird.



**Abbildung 58:** Molarer Anteil von Doppelsternen an dem lebenden Material gegen Monomerumsatz. Die durchgezogenen Linien wurden durch Modellierungen unter Verwendung des in Tabelle 2 gegebenen kinetischen Modells erhalten, während die Punkte Messdaten darstellen. Alle Proben wurden bei 60°C polymerisiert, wobei im Falle von Butylacrylat 0.8 mmol/L **18** (6 Arme, MA-R-Gruppen) und 5.6 mmol/L AIBN in Substanz, und bei Dodecalacrylat (91 gew.% in Toluol) 1.52 mmol/L **18** und 1.6 mmol/L AIBN verwendet wurden.

Die im folgenden vorgestellten Modellierungen wurden gemeinsam mit Dr. P. Vana durchgeführt. Die experimentell erhaltenen Massenverteilungen der Molekulargewichte wurden in Zahlenverteilungen umgerechnet. Somit geben die experimentellen Daten den Stoffmengenanteil an langkettenverzweigtem Polymer (der Doppelsterne) als Funktion des Monomerumsatzes an. Zusätzlich wurde angenommen, dass alle eingebauten Monomereinheiten dieselbe Wahrscheinlichkeit aufweisen, dass ein Wasserstoffatom durch intermolekularem Transfer zu Polymer abstrahiert wird. Folglich nimmt die Wahrscheinlichkeit, dass ein Makromolekül eine Langkettenverzweigung aufweist linear mit dem Molekulargewicht zu. Die mittlere Kettenlänge des Sternpolymers ist aufgrund von Gleichung 10 als Funktion des Monomerumsatzes gegeben. Durch Modellierung mit den in Tabelle 2 gegebenen Reaktionen und Geschwindigkeitskoeffizienten, wird durch Anpassen der Simulationsdaten an die experimentell ermittelten Stoffmengenanteile des Doppelsterns als Funktion des Monomerumsatzes der Geschwindigkeitskoeffizient für den Transfer-zu-

Polymer-Schritt abgeschätzt. Dabei ist es wichtig, die exakte Anzahl an propagierenden Radikalen bei den entsprechenden Polymerisationen zu kennen. Die exakten Radikalkonzentrationen wurden aus *Pseudo-First-Order-Rate-Plots* der Polymerisation (siehe Abbildung 59) ermittelt und direkt zusammen mit dem Stoffmengenanteil des langkettenverzweigten Material mit modelliert. Dies ist erforderlich, da die in der Literatur gegebenen kinetischen Daten nicht ausreichen, um genaue Monomerumsatz-Zeit Verläufe für RAFT-Polymerisationen vorherzusagen, was in dem bei RAFT-Polymerisationen häufig beobachteten Effekt der Retardierung begründet liegt<sup>[76]</sup>.



**Abbildung 59:** Die für die Simulationen benötigten Radikalkonzentrationen wurden mittels *Pseudo-First-Order-Plots* ermittelt. Der exemplarisch gezeigte *Pseudo-First-Order-Rate-Plot* stammt von einer Dodecylacrylat-Sunstanzipolymerisation bei 60°C unter Verwendung von 1.52 mmol/L **18** (6 Arme, MA-R-Gruppen) und 1.6 mmol/L AIBN.

Das für die Modellierungen verwendete kinetische Modell ist in Tabelle 2 zusammen mit den genutzten Geschwindigkeitskoeffizienten aufgeführt. Intramolekularer Transfer zu Polymer wurde nicht berücksichtigt, da diese Reaktion keinen Einfluss auf die in dieser Arbeit untersuchten Polymereigenschaften hat. Die Vernachlässigung des intramolekularen Transfer zu Polymer kann zu einem vernachlässigbaren Fehler bei der Berechnung der propagierenden

Radikale führen<sup>[139]</sup>. Die Beziehung zwischen Monomerumsatz und Zeit, durch welche die Anzahl der propagierenden Radikale mittels Anpassung von  $f$  berechnet wurde, bleibt von dieser Näherung unberührt.

Bemerkenswert ist, dass bei RAFT-Sternpolymerisationen intermolekularer Transfer zu Polymer isoliert vom intramolekularen Transfer zu Polymer beobachtet wird, während bei Methoden, wie NMR oder ESR nur die Summe von Verzweigungspunkten bzw. *Mid-Chain*-Radikalen unabhängig von deren Ursprung zugänglich ist. Ohne den Geschwindigkeitskoeffizienten der Initiierung des *Mid-Chain*-Radikals wäre die Modellierung der Bildung der Doppelsterne nicht möglich, weshalb die kürzlich veröffentlichten Arbeiten von Hutchinson und Nikitin<sup>[140]</sup>, die erstmals einen Geschwindigkeitskoeffizienten der Initiierung des *Mid-Chain*-Radikals lieferten, für diese Arbeit von entscheidender Wichtigkeit sind. Neuste Daten von Buback et al.<sup>[134]</sup> liefern einen etwas kleineren Wert für den Geschwindigkeitskoeffizienten der Propagation des *Mid-Chain*-Radikals, wobei die Daten aus beiden Arbeiten im Rahmen der Messgenauigkeit übereinstimmen.

	Geschwindigkeitskoeff.	Ref.
<i>Bildung der Primärradikale und Initiation<sup>a</sup></i>		
$\text{AIBN} \rightarrow f \times \text{IP}^* + f \times \text{IP}^*$	$k_d = 1.103 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}; f$	137
$\text{IP}^* + \text{BA} \rightarrow \text{arm}^*$	$k_i = 1.3 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	138
<i>Propagation</i>		
$\text{arm}^* + \text{BA} \rightarrow \text{arm}^*$	$k_p = 3.5 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	133
$\text{RAFTstar}^* + \text{BA} \rightarrow \text{RAFTstar}^*$	$k_p = 3.5 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	133
<i>Terminierung</i>		
$\text{arm}^* + \text{arm}^* \rightarrow \text{polyBA}$	$k_t = 6.0 \times 10^7 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \text{ }^b$	139
<i>Transfer zu Polymer (intermolekular)</i>		
$\text{arm}^* + \text{RAFTstar} \rightarrow \text{RAFTstar\_mid}^* + \text{polyBA}$	$\bar{P}_n(\text{star}) \times k_{tr}^{\text{P,inter}} \text{ }^c$	
<i>Reinitiiierung der Mid-Chain Radikale</i>		
$\text{RAFTstar\_mid}^* + \text{BA} \rightarrow \text{RAFTstar}^*$	$k_{i\_mid} = 67 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \text{ }^c$	140
<i>Stern-Stern Kopplung via RAFT-Prozeß</i>		
$\text{RAFTstar}^* + \text{RAFTstar} \rightarrow \text{RAFTdouble-star} + \text{arm}^*$	$k_{ex} = NTT \times 1.5 \times 10^6 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \text{ }^d$	141
<i>Terminierung des Sternpolymeren</i>		
$\text{RAFTstar}^* + \text{arm}^* \rightarrow \text{RAFTstar}$	$k_t = 6.0 \times 10^7 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \text{ }^b$	139
$\text{RAFTstar}^* + \text{RAFTstar}^* \rightarrow \text{RAFTdouble-star}$	$k_t = 6.0 \times 10^7 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \text{ }^b$	139
$\text{RAFTstar\_mid}^* + \text{arm}^* \rightarrow \text{RAFTstar}$	$k_{t\_mid} = 2.0 \times 10^7 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \text{ }^{b,e}$	140
$\text{RAFTstar\_mid}^* + \text{RAFTstar}^* \rightarrow \text{RAFTdouble-star}$	$k_{t\_mid} = 2.0 \times 10^7 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \text{ }^{b,e}$	140
$\text{RAFTstar\_mid}^* + \text{RAFTstar\_mid}^* \rightarrow \text{RAFTdouble-star}$	$k_{t\_mid\_mid} = 1.4 \times 10^6 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \text{ }^{b,e}$	140

<sup>a</sup>IP\* = 2-Cyano-isopropyl Radikal. <sup>b</sup>Geschwindigkeitskoeffizienten sind für die von der IUPAC vorgeschlagenen Geschwindigkeitsgesetze gegeben  $R_{\text{term}} = -2k_t c_R^2$ . <sup>c</sup> $\bar{P}_n(\text{star})$  gibt das Zahlenmittel der Kettenlänge des Sternpolymeren an. <sup>d</sup>NTT bezeichnet die Anzahl aktiver RAFT-Gruppen pro Stern (NTT = 6 in diesem Unterkapitel). <sup>e</sup>Die Daten wurden für 50°C gegeben.

**Tabelle 2:** Die für die Predici<sup>®</sup>-Simulationen berücksichtigten Reaktionen mit den entsprechenden Geschwindigkeitskoeffizienten.

Messreihe	$C_{18} / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$c_{\text{AIBN}} / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$k_{\text{tr}}^{\text{P,inter}} / \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
1	$0.80\times 10^{-3}$	$1.83\times 10^{-3}$	0.23
2	$0.44\times 10^{-3}$	$1.71\times 10^{-3}$	0.49
3	$0.83\times 10^{-3}$	$3.70\times 10^{-3}$	0.29
4	$0.84\times 10^{-3}$	$5.60\times 10^{-3}$	0.30

**Tabelle 3:** Modellierungsergebnisse einzelner Experimente unter Verwendung von Daten unterschiedlicher Polymerisationsreihen für Butylacrylat-Substanzpolymerisationen bei 60°C.

Die kinetischen Modellierungen wurden alle in molaren Konzentrationen durchgeführt. Die mittlere Kettenlänge des Sternpolymers  $\bar{P}_n(\text{star})$  wurde in der Simulation aus dem Monomer zu Polymer-Umsatz mittels Gleichung 10 berechnet. In dem Modell wurde implementiert, dass der Transfer zu Polymer proportional mit der mittleren Kettenlänge des Sternpolymeren,  $\bar{P}_n(\text{star})$ , zunimmt, was eine bei Simulationen häufig gemachte Annahme ist<sup>[142]</sup>. Bei den Modellierungen wurden zwei Parameter,  $f$  und  $k_{\text{tr}}^{\text{P,inter}}$  simultan an zwei experimentellen Datensätzen, dem zeitabhängigen Monomerumsatz und dem molaren Anteil an Doppelsternen, angepasst.

Das implementierte Reaktionsschema war in der Lage, die experimentelle Bildung der Doppelsterne in Abhängigkeit des Monomerumsatzes mit einer überraschend guten Übereinstimmungen wiederzugeben (Abbildung 58), was in der Plausibilität des vorgeschlagenen Mechanismus begründete liegt. Die Ergebnisse von Modellierungen mit den besten Übereinstimmungen von Experiment und Modell sind für Butylacrylat-Polymerisationen in Tabelle 3 gegeben. Der gemittelte Wert der berechneten Geschwindigkeitskoeffizienten für den intermolekularen Transfer zu Polymer bei Butylacrylat-Polymerisationen bei 60°C ist

$$k_{\text{tr}}^{\text{P,inter}}(\text{BA}, 60\text{ °C}) = (0.33 \pm 0.35) \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

wobei der Fehler die Standardabweichung des Mittelwerts mal dem Student'schen t-Faktor für 95.5%ige Konfidenz ist.

Messreihe	$C_{18} / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$c_{\text{AIBN}} / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$k_{\text{tr}}^{\text{P,inter}} / \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
1	$1.52\times 10^{-3}$	$1.55\times 10^{-3}$	6.0
2	$3.33\times 10^{-3}$	$1.77\times 10^{-3}$	8.2

**Tabelle 4:** Simulationsergebnisse einzelner Experimente unter Verwendung von Daten unterschiedlicher Polymerisationsreihen für Dodecylacrylat-Substanzpolymerisationen bei 60°C.

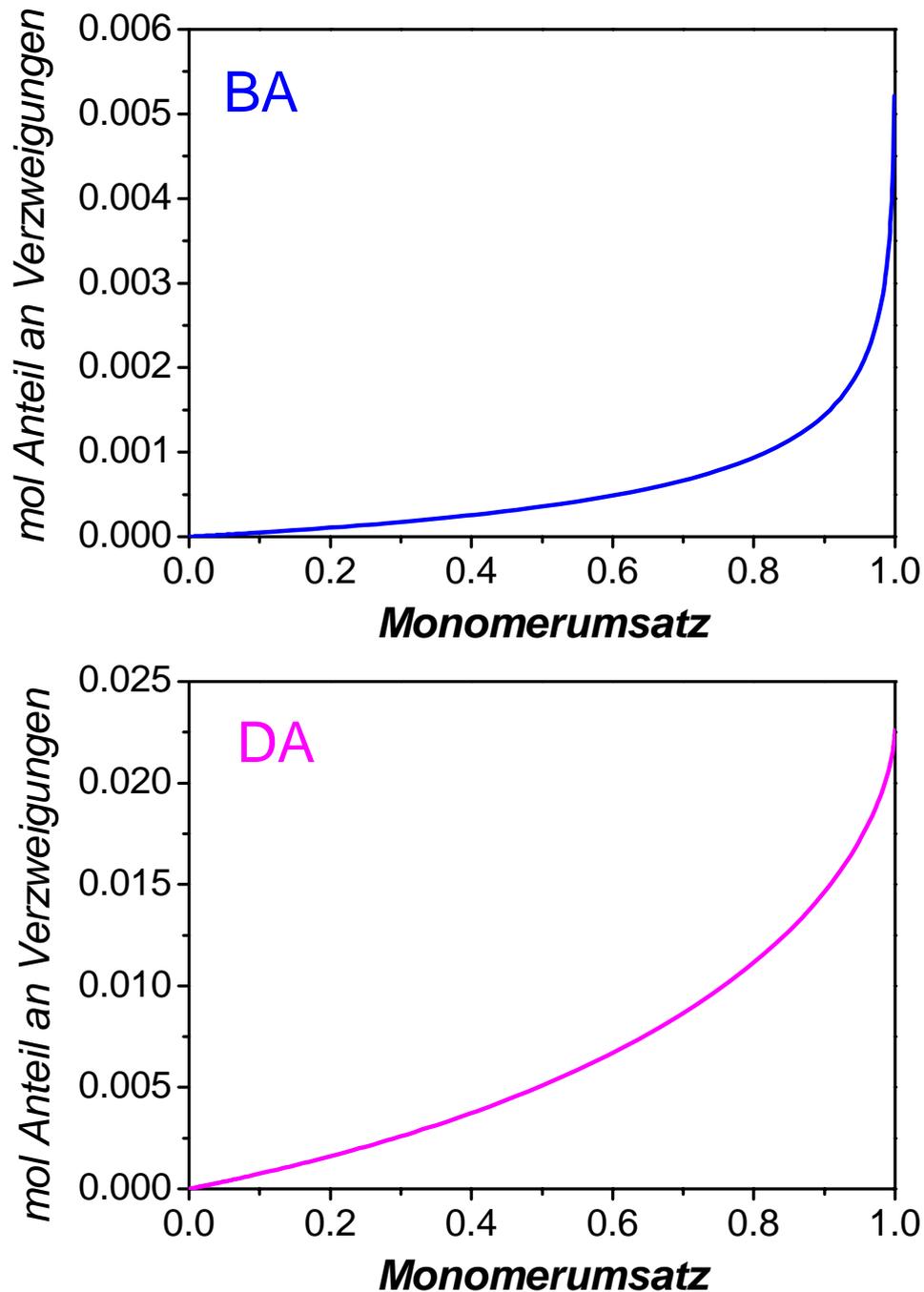
Bei BA Polymerisationen ist der Anteil an Doppelsternen, die mittels Terminierung von nicht reinitiierten *Mid-Chain* Radikalen gebildet wird, um einen Faktor  $2 \cdot 10^{-5}$  kleiner als der Anteil der Doppelsterne, die durch Kombination von zwei sekundären Radikalen gebildet wurde. Deshalb wurde dieser Reaktionsschritt bei den Modellierungen von Dodecylacrylat-Polymerisationen nicht berücksichtigt. Der Geschwindigkeitskoeffizient der Reinitiiierung des Mid-Chain-Radikals für Dodecylacrylat wurde größer als der von Butylacrylat angenommen, wobei dieser nicht literaturbekannte Koeffizient durch die Multiplikation des Geschwindigkeitskoeffizienten der Reinitiiierung des *Mid-Chain*-Radikals für BA mit dem Quotienten der Geschwindigkeitskoeffizienten der Propagation von DA und BA abgeschätzt wurde. Die Ergebnisse für die beste Übereinstimmung von experimentellen und modellierten Daten sind in Tabelle 4 gegeben. Die Modellierung aller Polymerisationsreihen war nicht möglich, da niedrige RAFT-Konzentrationen zu sehr breiten Molmassenverteilungen führten, was eine Peak-Separierung in vielen Fällen verhinderte. Der gemittelte Wert der berechneten Geschwindigkeitskoeffizienten für den intermolekularen Transfer zu Polymer bei Dodecylacrylat-Polymerisationen bei 60°C ist

$$k_{tr}^{P,inter}(\text{DA}, 60^\circ\text{C}) = 10 \pm 20 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

wobei der Fehler die Standardabweichung des Mittelwerts mal dem Student'schen t-Faktor für 95.5%ige Konfidenz ist.

Die Ergebnisse zeigen, dass der intermolekulare Transfer zu Polymer bei Dodecylacrylat um mehr als einen Faktor 10 schneller ist als bei Butylacrylat. Die meisten *Mid-Chain* Radikale bei Acrylat-Polymerisationen werden mittels *Back-Biting* gebildet. Näherungsweise kann die Wahrscheinlichkeit des *Back-Biting* als Maß für die Fähigkeit eines propagierenden Radikals ein Wasserstoffatom zu abstrahieren gesehen werden. Der in dieser Arbeit beobachtete Trend, dass Acrylate mit zunehmender Länge des veresterten Alkohols zu Transfer zu Polymer-Reaktionen tendieren ist in Übereinstimmung der Ergebnisse von Untersuchungen bezüglich *Back-Biting* bei Acrylaten<sup>[143,144]</sup>.

In der Literatur sind wenig Daten zu finden, mit denen die ermittelten  $k_{tr}^{P,inter}$ -Werte verglichen werden können. Arzamandi et al.<sup>[142]</sup> haben bei Ethylacrylat-Polymerisationen einen Wert für  $k_{tr}^{P,inter}$  bei 60°C von  $0.01 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  ermittelt, wobei Daten einer konventionellen Emulsionspolymerisation zugrunde liegen. Dieser Wert ist eine Größenordnung kleiner als der hier ermittelte Wert für Butylacrylat, was den hier vorgestellten Trend, dass Acrylate mit kleineren Ester-Seitenketten kleinere  $k_{tr}^{P,inter}$ -Werte aufweisen, bestätigt.



**Abbildung 60:** Mittels Predici® simulierter molarer Anteil an Langkettenverzweigung bezogen auf die im Polymer enthaltenen Monomereinheiten als Funktion des Monomerumsatzes bei 60°C für radikalische Polymerisationen von Butylacrylat (oben) und Dodecylacrylat (unten).

Mit dem in Tabelle 2 vorgestelltem kinetischen Modell und den berechneten  $k_{tr}^{P,inter}$  Daten, läßt sich das Auftreten von Langkettenverzweigungen als Funktion des Monomerumsatzes

angeben. Abbildung 60 zeigt den molaren Anteil an im Polymer eingebauten Monomereinheiten, die Langkettenverzweigungspunkte darstellen, von der Gesamtmenge des eingebauten Monomers. Es ist zu beachten, dass der Anteil an Langkettenverzweigungspunkten unabhängig von dem Radikalfluss während der Polymerisation und der zu Beginn der Polymerisation eingesetzten Monomerkonzentration ist, wie es aus dem Modell in Tabelle 2 hervorgeht. Dass der Anteil an langkettenverzweigtem Material unabhängig von der eingesetzten Monomerkonzentration ist, wurde für Butylacrylat-Lösungspolymerisationen mit einem anfänglichen Monomergehalt über 10% gezeigt<sup>[145]</sup>. In den hier präsentierten Simulationen ist die Monomerumsatz- und Kettenlängen-Abhängigkeit der kinetischen Parameter nicht berücksichtigt worden, um die Betrachtungen nicht zu komplex zu gestalten.

Bei dem Vergleich des molaren Anteils von Langkettenverzweigungspunkten mit dem Gesamtanteil an Verzweigungspunkten, der laut Ahmad et al.<sup>[145]</sup> für Polybutylacrylat, welches bei 70°C synthetisiert wurde, 2% beträgt, wird offensichtlich, dass der Hauptanteil an Verzweigungspunkten durch intramolekularen Transfer zu Polymer (*Back-Biting*) generiert wird. Diese Schlussfolgerung ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Endgruppenanalysen von mittels Nitroxid kontrollierter Polymerisation (NMP) dargestelltem Polybutylacrylat von Farcet et al.<sup>[146]</sup>

Für die Synthese eines möglichst wohldefinierten Acrylat-Sternpolymers lassen sich aus dem in Tabelle 2 gegebenen Modell folgende Schlussfolgerungen ziehen:

- 1.) Um Stern-Stern Kopplungen zu vermeiden, sollte der Massengehalt von Polymer bei der Polymerisation so gering wie möglich gehalten werden. Eine Möglichkeit den Polymeranteil gering zu halten besteht in dem Reaktionsabbruch bei geringen Monomerumsätzen, wobei nur entsprechend geringe Molekulargewichte erreicht werden. Alternativ können Lösungsmittelpolymerisationen durchgeführt werden, wodurch ebenfalls eine Beschränkung auf niedrige Molmassen gegeben ist, und zusätzlich eine geringere Reaktionskontrolle durch RAFT-Agens als bei Substanzpolymerisationen zu erwarten ist.
- 2.) Durch Einsatz hoher RAFT-Konzentrationen werden die Langkettenverzweigungspunkte auf mehr Makromoleküle verteilt, und der Anteil an Doppelsternen sinkt, wobei hohe RAFT-Konzentrationen niedrige Molmassen bewirken.
- 3.) Eine Variation der Initiatorkonzentration bei hohen Monomerumsätzen hat prinzipiell keinen Einfluss auf den Anteil von Langkettenverzweigungen.

### 6.3 Analyse der Sternpolymere

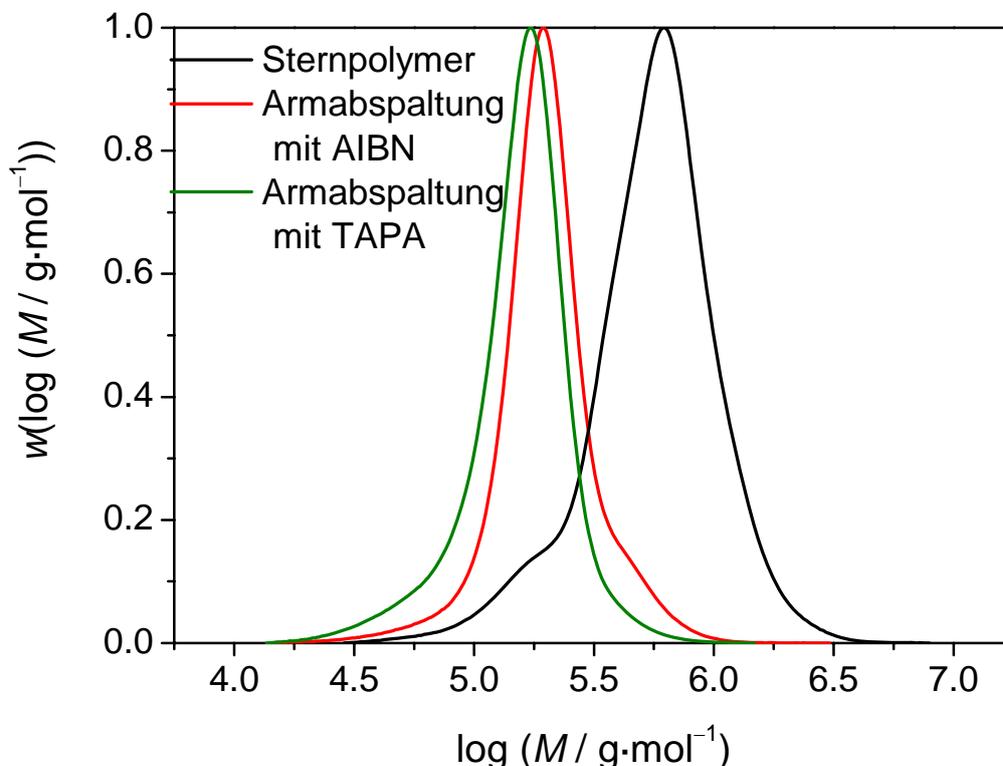
Der Anfangs gewählte Ansatz zur Analyse von Polyacrylat-RAFT-Sternpolymeren bestand darin, mittels eines Überschusses an kleinen Initiatorradikalen durch einen einmaligen RAFT-Schritt, die Arme des Sterns von dem RAFT-Agens zu lösen, und somit Molmassenverteilungen der Arme zu erhalten. Bei bekannter Armzahl kann somit über das Molekulargewicht der Arme das absolute Molekulargewicht des ursprünglichen Sterns berechnet werden. Wie Abbildung 61 zeigt, variieren die nach Armabspaltung erhaltenen Molekulargewichtsverteilungen je nach gewähltem Initiator. Warum unterschiedliche Initiatoren verwendet wurden, ist in Kapitel 7.4 beschrieben. Die Hauptproblematik bei einer Armabspaltung ist die Möglichkeit von Nebenreaktionen. Bei radikalischer Armabspaltung wären Terminierung zweier Makroradikale, Langkettenverzweigung und, bei hohen Reaktionstemperaturen, Spaltung des Polymerrückrats und Depropagation denkbare Nebenreaktionen. Selbst wenn augenscheinlich eine relativ gute Übereinstimmung der Molmassenverteilungen gegeben ist (Abbildung 61), machen sich vor allem in den Zahlenmitteln der Molmassenverteilungen Unterschiede bemerkbar, da kleine unterschiedliche Mengen an kurzketzigem Material einen großen Einfluss auf diesen Wert haben. Das ist aus den scheinbaren Armzahlen,  $\bar{M}_{n,\text{Stern}} / \bar{M}_{n,\text{Arm}}$  in Tabelle 5 ersichtlich. Aufgrund der signifikanten Streuung der scheinbaren Armzahl sind dieser Ergebnisse nicht zu verwenden.

	<b>4-Arm PBA Stern</b>	<b>Arme nach Armabspaltung mittels AIBN</b>	<b>Arme nach Armabspaltung mittels TAPA</b>
$\bar{M}_n / \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$	438	160	133
$M_{\text{Peak}} / \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$	624	178	172
<b><i>PDI</i></b>	1.51	1.28	1.29
$\bar{M}_{n,\text{Stern}} / \bar{M}_{n,\text{Arm}}$		2.7	3.3

**Tabelle 5:** Daten zu den in Abbildung 61 abgebildeten Molmassenverteilungen. Zur Wahl der unterschiedlichen Initiatoren siehe Kapitel 7.4.

Obwohl die in Tabelle 5 gegebenen Daten nicht für eine quantitative Bestimmung der Armzahl geeignet sind, ist qualitativ festzustellen, dass Sternpolymere vorliegen. Aufgrund des kleineren hydrodynamischen Volumen eines Sternpolymers werden für Sternpolymere

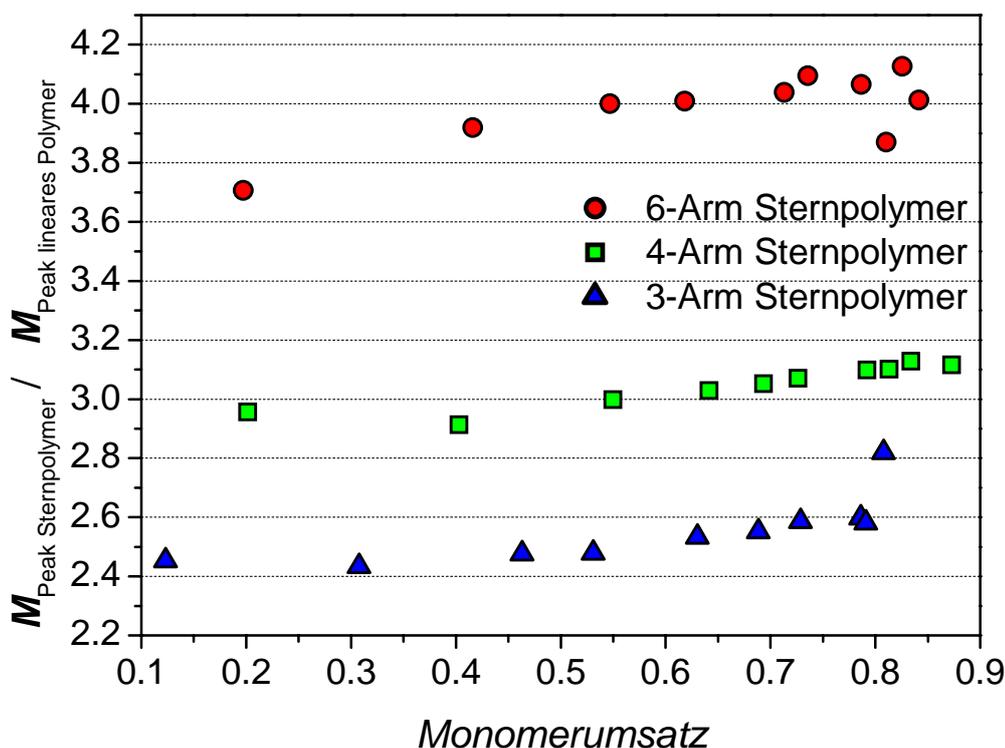
mittels GPC zu niedrige Molekulargewichte bestimmt. Folglich ist die scheinbare Armzahl eines 4 Arm Sternpolymers kleiner als die absolute Armzahl. Somit entsprechen die Ergebnisse aus Tabelle 5 qualitativ gesehen den Erwartungen für ein 4-Arm-Sternpolymer.



**Abbildung 61:** Molmassenverteilungen von Polybutylacrylat. Das Sternpolymer (schwarz) wurde in mittels Substanzpolymerisation bei 60°C unter Verwendung von 1.8 mmol/L AIBN und 1.3 mmol/L **4** (4 Arme, Benzyl-R-Gruppen) dargestellt. An dem Sternpolymeren wurde in Toluol unter Einsatz des 25-fachen Überschusses an Initiator die Armabspaltung vollzogen. Die Armabspaltungen mit AIBN wurden bei 60°C und einer Reaktionsdauer von 24 h, und die mit TAPA bei 140°C und 1 h durchgeführt.

Um genauere Informationen über die Topologie und das absolute Molekulargewicht der synthetisierten Sternpolymeren zu erlangen, wurde Polymerisationen unter Verwendung eines RAFT-Agens-Cocktails, wie sie bereits in Kapitel 5.3 vorgestellt wurden, durchgeführt. Diese Methode wurde bei der Analyse der Polystyrol-Proben im Detail besprochen, weshalb hier nur auf die in Abbildung 62 gezeigten Ergebnisse dieser Polymerisationen eingegangen wird. Während bei entsprechenden Experimenten mit Styrol eine vom Monomerumsatz unabhängige scheinbare Armzahl der Sternpolymere erhalten wurden, wird bei Butylacrylat eine Zunahme der scheinbaren Armzahl mit dem Monomerumsatz beobachtet. Unter Berücksichtigung der in Kapitel 6.2.5 und 6.2.6 vorgestellten Ergebnisse, ist eine auf

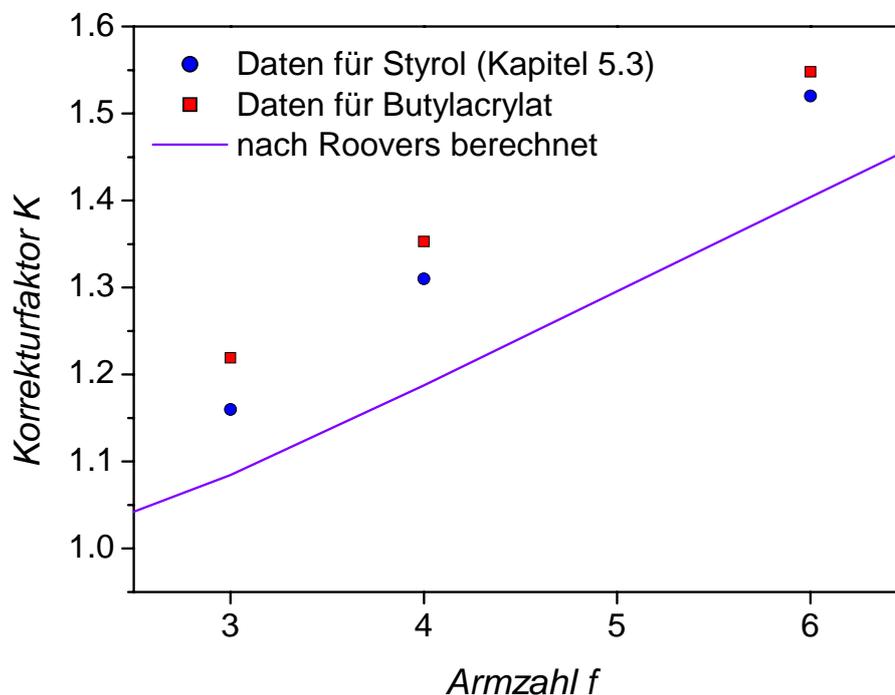
intermolekularen Transfer zu Polymer zurückzuführende, vom Monomerumsatz abhängige scheinbare Armzahl zu erwarten, da die tatsächliche Armzahl durch Stern-Stern-Kopplung zunimmt. Somit ist eine Berechnung der absoluten Molekulargewichte mit dieser Methode bei Acrylaten nicht möglich, da die exakte Armzahl des Sternpolymeren bei höheren Monomerumsätzen eine unbekannte Größe bleibt.



**Abbildung 62:** Scheinbare Armzahl Die zugrundeliegenden Butylacrylat-Polymerisationen wurden bei 60°C in Substanz mit 1.8 mmol/L AIBN , bei einer RAFT-Gruppenkonzentration von 38 mmol/L, wobei der Anteil an RAFT-Gruppen an linearem und sternförmigen RAFT-Agens bei einem Verhältnis von 1:1 konstant gehalten wurde, durchgeführt. Als RAFT Agenzien wurden **14**, **16**, **17** und **18** verwendet.

In Abbildung 63 sind die aufgrund der Daten aus Abbildung 62 ermittelten Korrekturfaktoren zur Bestimmung des absoluten Zahlenmittels der Molekulargewichtsverteilung aus GPC-Spektren, die an einer gegen lineare Standards geeichten GPC-Anlage aufgenommen wurden, gezeigt. Es ist eine gute Übereinstimmung der Korrekturfaktoren für Polystyrol und Polybutylacrylat gegeben, da der Korrekturfaktor in guter Näherung nur von der Topologie des Polymeren abhängt<sup>[105,108,132]</sup>. Eine mögliche Verringerung der Flexibilität von Polymerketten in Abhängigkeit des verwendeten Monomers wird dabei nicht berücksichtigt. Eine Übereinstimmung der hier ermittelten Daten mit der allgemeinen semi-empirischen

Roovers-Gleichung (Gleichung 14) ist im Rahmen der Signifikanz dieser Gleichung gegeben<sup>[105]</sup>.

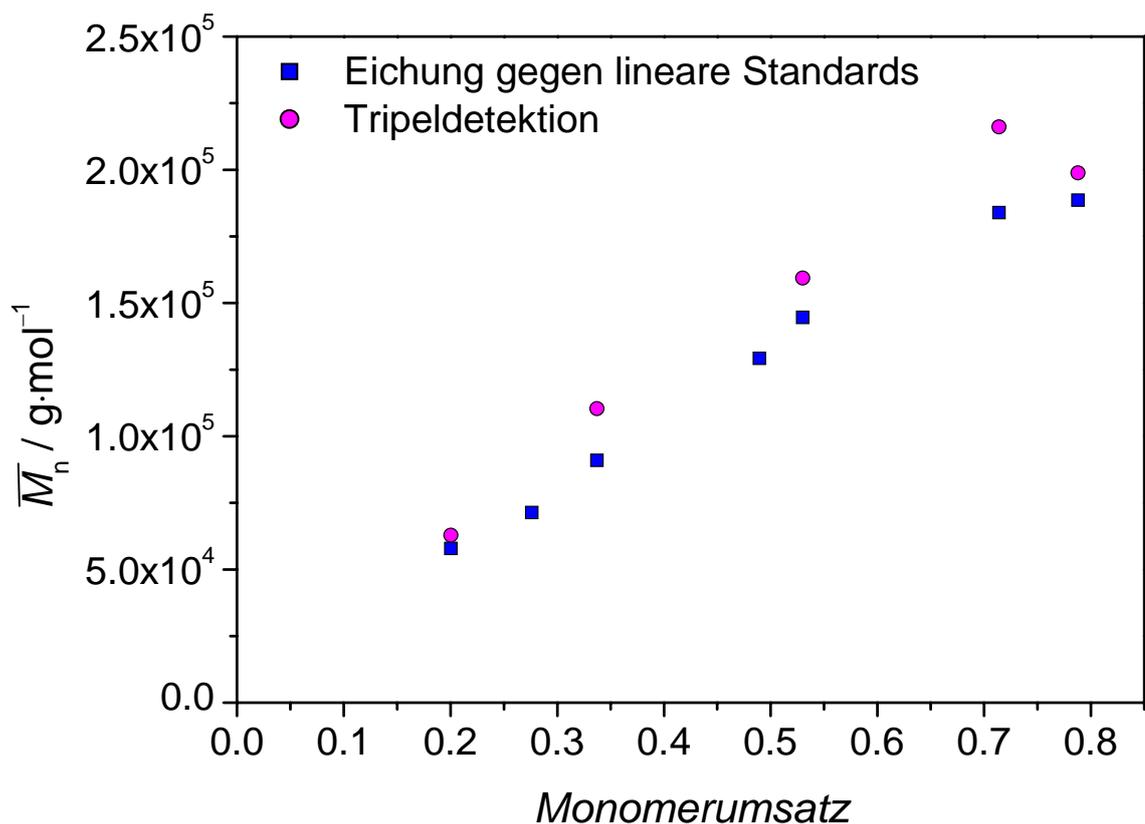


**Abbildung 63:** Auftragung der Korrekturfaktoren für die Berechnung des absoluten Molekulargewichts aus gegen lineare Polymerstandards geeichte Molekulargewichte gegen die Armzahl. Zur Berechnung der Korrekturfaktoren wurden die Daten aus für Monomerumsätze unterhalb von 60% aus Abbildung 62 verwendet.

Eine Herausforderung bei einer möglichen Korrektur von Molekulargewichten, die an einer gegen lineare Standards geeichten GPC-Anlage bestimmt wurden, besteht in den bei Acrylat-Polymerisationen in relativ breiten Molmassenverteilungen, welche die für engverteiltes Polystyrol gültige Näherung, dass das Peakmaximum, Zahlenmittel und Gewichtsmittel ungefähr gleich sind, hinfällig macht. Die breiten Molekulargewichtsverteilungen werden, abgesehen von dem bei hohen Monomerumsätzen beobachteten langkettenverzweigtem Material, vor allem durch totes Material verursacht. Zu beachten ist, dass im Vergleich zu den Experimenten mit Styrol, bei den Polymerisationen mit Acrylaten niedrigere RAFT-Konzentrationen eingesetzt wurden. Während bei einigen Polystyrol-Sternpolymeren das bei RAFT-Polymerisationen entstehende lineare Polymer von dem Hauptprodukt komplett abgetrennt detektiert wird, ist dies bei den untersuchten Polyacrylat-Proben nicht der Fall.

Abbildung 64 zeigt das Zahlenmittel der Molekulargewichtsverteilung als Funktion des Monomerumsatzes bei einer RAFT-Polymerisation unter Verwendung eines hexafunktionellen RAFT-Agens. Es ist zu erkennen, dass die Differenz zwischen den

absoluten Zahlenmittel der Molekulargewichtsverteilungen und relativ zu linearen Standards bestimmten Werten kleiner ist, als es aufgrund des in Abbildung 63 gezeigten Korrekturfaktors für 6-Arm-Sternpolymere zu erwarten wäre. Grund dafür ist, dass der in den Proben enthaltene Anteil an totem und somit linearem Material nicht zu vernachlässigen ist. Eine „Korrektur“ der gegen lineare Eichungen erhaltenen mittleren Molekulargewichte würde folglich zu zu hohen mittleren Molekulargewichten führen. Bei der in Kapitel 5.3 gezeigten Korrektur der relativ zu linearen Standards bestimmten mittleren Molekulargewichte betragen die *PDI*-Werte 1.08-1.19. Bei den für Abbildung 63 zugrundeliegenden Polybutylacrylat-Proben betragen die *PDI*-Werte 1.18 bis 1.52. Bei „breiten“ Molekulargewichtsverteilungen kann aufgrund des hohen Anteils an totem Material das absolute Molekulargewicht des lebenden Materials nicht mehr aus gegen linearen Standards geeichten GPC-Spektren bestimmt werden.



**Abbildung 64:** Zahlenmittel der Molmassenverteilung als Funktion des Monomerumsatzes für GPC-Spektren, die auf einem gegen lineare Standards geeichten GPC- und einer GPC-Tripeldetektions-Anlage aufgenommen wurden. Die untersuchten PBA Proben wurden bei 60°C unter Verwendung von 1.7 mmol/L AIBN und 3.5 mmol/L **18** (6 Arme, MA-R-Gruppen) mittels Substanzpolymerisation dargestellt.



## 7 Vinylacetat Polymerisationen

### 7.1 Einführung

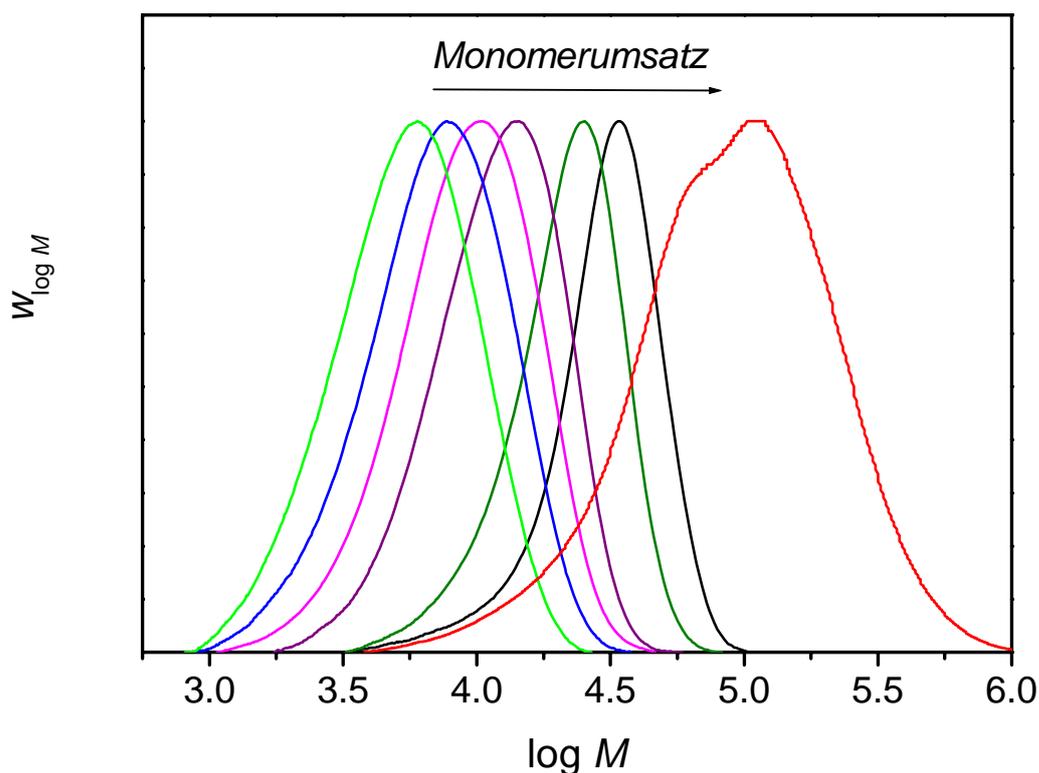
Eines der in Deutschland bekanntesten auf Polyvinylacetat basierenden Produkte ist mit Sicherheit UHU<sup>®</sup>. Die Anwendungsbereiche von Polyvinylacetat sind vielfältig und oftmals, wie im Fall von Additiven, für den Endverbraucher nicht ersichtlich. Polymerisationstechnisch ist Vinylacetat im Vergleich zu Styrol und Acrylaten etwas anspruchsvoller, da eine deutlich höhere Sensitivität gegenüber Verunreinigungen aller Art, im besonderen Sauerstoff, vorliegt<sup>[66]</sup>. Während eine große Vielfalt von Monomeren durch Trithiocarbonate kontrolliert polymerisiert werden können, ist dies bei Vinylacetat nicht mit zufriedenstellenden Ergebnissen möglich. Xanthate hingegen sind geeignete RAFT-Agenzien für die Polymerisation von Vinylacetat. In der Regel ist die durch Xanthate erreichte Polymerisationskontrolle nicht so gut wie im Falle einer Acrylatpolymerisation mit Trithiocarbonaten oder Dithiobenzoessäureestern. Transferreaktionen sind bei Vinylacetat-Polymerisationen stark ausgeprägt<sup>[151]</sup>, weshalb aufgrund von Transfer zu Polymer Langkettenverzweigungen auftreten<sup>[147]</sup>. Somit werden bei Polymerisationen Spezies mit unterschiedlichem Verzweigungsgrad gebildet. Es wird folglich erwartet, dass sowohl das tote als auch das lebende Material relativ breite Molmassenverteilungen aufweisen können, was insgesamt in komplexe Molekulargewichtsverteilungen resultieren kann. Hinzu kommt, dass RAFT-Agenzien mit Vinylacetat-R-Gruppen nicht literaturbekannt sind, wodurch eine überaus interessante Ausgangssituation in Hinblick auf das RAFT-Vorgleichgewicht gegeben ist.

### 7.2 Optimierung der Polymerisationsbedingungen

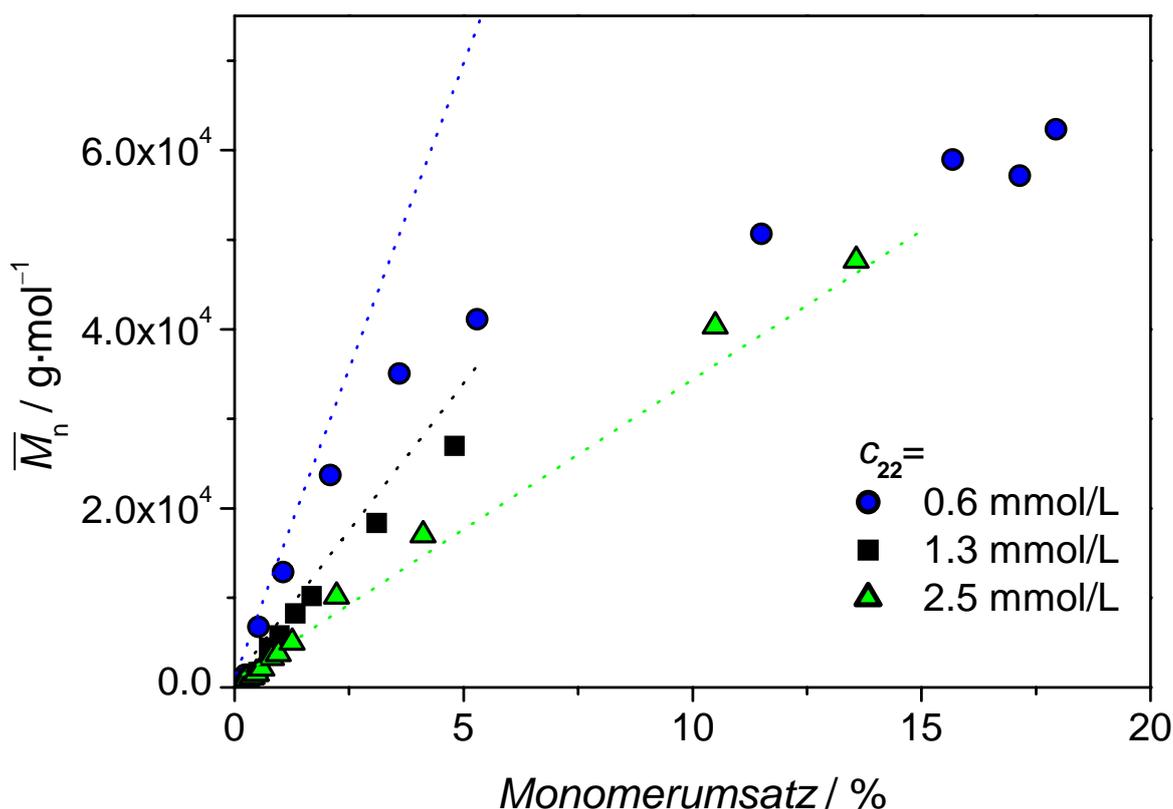
#### 7.2.1 Ausgangssituation zu Beginn dieser Arbeit

Da keine RAFT-Agenzien mit einer Vinylacetat-Abgangsgruppe bekannt sind, ist die Wahl einer geeigneten Abgangsgruppe nicht so eindeutig wie bei Styrol- oder Acrylat-Polymerisationen. Aus eigenen Vorarbeiten<sup>[154]</sup> ist bekannt, dass RAFT-Agenzien mit Benzyl-Abgangsgruppen für Vinylacetat-Polymerisationen gute Ergebnisse liefern. Sowohl besser als auch schlechter stabilisierte Abgangsgruppen erscheinen weniger geeignet. Das Ergebnis dieser Vorarbeiten zeigt, wie wenig über RAFT-Polymerisationen von Vinylacetat bekannt

ist, da allgemein Styrol-Abgangsgruppen für Vinylacetat-Polymerisationen als geeignet bezeichnet werden<sup>[117]</sup>. Wie in Abbildung 65 ersichtlich, sind Xanthate mit Benzyl-Abgangsgruppen gut für Vinylacetat-Polymerisationen geeignet. Bei hohen Monomerumsätzen wird eine starke Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilungen beobachtet. Ebenfalls zu erkennen ist, wie mit steigendem Monomerumsatz eine niedermolekulare Ausläufer gebildet wird, der auf totes Polymer zurück zu führen ist.



**Abbildung 65:** Entwicklung der normierten Molmassenverteilungen mit dem Monomerumsatz bei 0.9, 1.3, 2.2, 4.1, 10.5, 13.6 und 73.1% für bei 60°C mittels Substanzpolymerisation in Anwesenheit von 5.0 mmol·L<sup>-1</sup> **22** (tetrafunktionelles Xanthat mit Benzyl-Abgangsgruppen) und 3.0 mmol·L<sup>-1</sup> AIBN dargestelltes Polyvinylacetat<sup>[154]</sup>.



**Abbildung 66:** Zahlenmittel der Molmassenverteilungen als Funktion des Monomerumsatzes für Substanzpolymerisationen von Vinylacetat bei 60°C mit 3.0 mmol·L<sup>-1</sup> AIBN<sup>[154]</sup>. Die gestrichelten Linien stellen die theoretischen Werte (Gleichung 11) dar.

Bei der Auftragung der Zahlenmittel der Molmassenverteilungen gegen den Monomerumsatz wird ein Abflachen der Kurve bei höheren Molmassen gefunden, wie in Abbildung 66 ersichtlich ist. Diese Beobachtung könnte durch einen Verlust der Polymerisationskontrolle erklärt werden, d.h. dass das RAFT-Agens nicht mehr ausreichend in die Polymerisation eingreift. Eine naheliegende und in sich schlüssige Erklärung wäre, dass das RAFT-Agens durch das Polymer abgeschirmt wird<sup>[87]</sup>, da die RAFT-Gruppen bei einem Z-RAFT-Stern in der Mitte des Sternpolymeren liegen. Allerdings weisen sowohl theoretische Arbeiten<sup>[88,130]</sup>, als auch die Ergebnisse dieser Arbeit für Styrol- und Acrylat-Polymerisationen darauf hin, dass die Abschirmung der RAFT-Gruppen durch die Arme des Sternpolymeren nur einen geringen Einfluss hat. Einen Abschirmung der RAFT-Gruppen bei einem Zahlenmittel der Molekulargewichtsverteilung bei ca. 65 000 g/mol, das in Vergleich zu den bei Acrylat-Polymerisationen erreichten Zahlenmitteln der Molekulargewichtsverteilungen relativ niedrig

ist, erscheint somit wenig wahrscheinlich. Es ist jedoch zu bedenken, dass die verwendeten multifunktionellen Xanthate leichter und kleiner als die in dieser Arbeit eingesetzten multifunktionellen Trithiocarbonate sind. Somit würde eine Abschirmung der RAFT-Gruppen am ehesten bei den hier gezeigten Vinylacetat-Polymerisationen auftreten. Eine mögliche Abschirmung der RAFT-Gruppen würde jedoch nur von Bedeutung sein, wenn die Addition der propagierenden Radikale an das RAFT-Agens eine diffusionskontrollierte Reaktion ist. Der Geschwindigkeitskoeffizient der Addition eines propagierenden Makroradikals die in dieser Arbeit verwendeten Xanthate ist nicht bekannt, aber für eine gute Reaktionskontrolle muss die Addition an das RAFT-Agens viel schneller als die Propagation der Makroradikale sein. Folglich könnte der Geschwindigkeitskoeffizient der Addition eines Makroradikals an eine RAFT-Gruppe einen Wert an der Grenze zur Diffusionskontrolle aufweisen, weshalb die Addition in einem Polymerknäuel diffusionskontrolliert sein könnte.

Eine Abspaltung der Arme während der Polymerisation würde ebenfalls bewirken, dass bei den in Abbildung 66 gezeigten Polymerisationen ein „*levelling-off*“ beobachtet wird. Ein möglicher Mechanismus für einen Verlust der Arme ist, dass bei dem RAFT-Intermediat eine homolyrische Spaltung der Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung der Z-Gruppe erfolgt. Dieser mögliche Reaktionsweg wurde von Coote und Radom mittels *ab initio* Berechnungen untersucht<sup>[67]</sup>. In Anlehnung an die Arbeit von Coote und Radom ist davon auszugehen, dass der Geschwindigkeitskoeffizient des genannten Zerfalls des RAFT-Intermediats durch Bindungsbruch der C-O-Bindung um einige Größenordnungen niedriger ist als die Fragmentierung des RAFT-Intermediats nach Abbildung 6. Folglich ist anzunehmen, dass eine Armabspaltung keinen signifikanten Einfluss auf das Zahlenmittel der Molekulargewichtsverteilung bei den durchgeführten Polymerisationen hat.

Zu beachten ist, dass die zur Erstellung von Abbildung 66 verwendeten Molekulargewichtsverteilung an einer gegen lineare Standards geeichten GPC-Anlage aufgenommen wurden. Somit werden für Sternpolymere zu niedrige Molekulargewichte bestimmt. Die beobachtete extreme Abweichung zwischen theoretischen und experimentellen Zahlenmittel der Molekulargewichtsverteilungen in Abbildung 66 lässt sich jedoch nicht durch das Vorliegen von 4-Arm-Sternpolymere erklären. Bei Polymerisationen von Vinylacetat wird aufgrund von Transfer zu Polymer verzweigtes Polymer gebildet<sup>[148]</sup>. Für den Fall, dass das gebildete Polymer einen deutlich höheren Verzweigungsgrad als erwartet besitzen würde, würde entsprechend mit zunehmenden Verzweigungsgrad des Polymeren die Abweichung zwischen theoretischen und experimentellen Zahlenmittel der Molekulargewichtsverteilungen größer. Somit könnte ebenfalls ein „*levelling-off*“

vorgetäuscht werden. Allerdings ist dieser Effekt bei den in Abbildung 66 gezeigten Monomerumsatzbereich zu vernachlässigen, da bei niedrigen Monomerumsätzen wenig Polymer vorliegt, und entsprechend bei ca. 10% Monomerumsatz kein signifikanter Einfluss von Transfer zu Polymer erwartet wird.

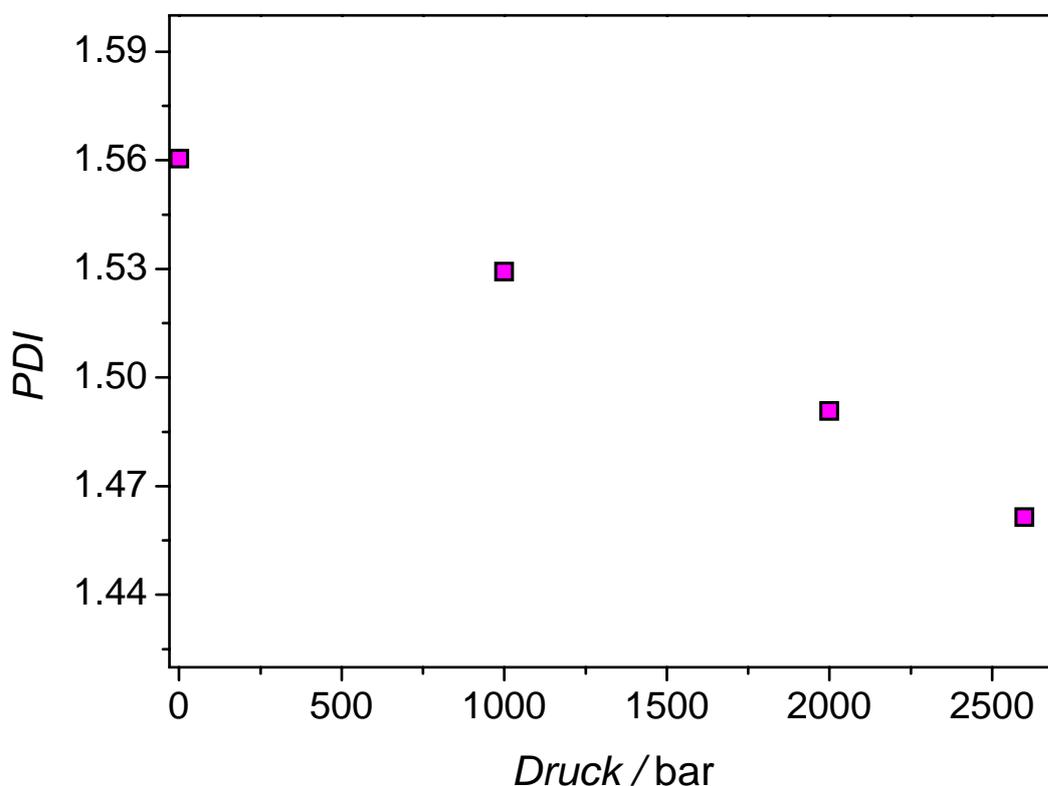
Eine weitere mögliche Transferreaktion ist Transfer zu Monomer, wobei dieser vor allem bei niedrigen Monomerumsätzen aufgrund der hohen Monomerkonzentration ausgeprägt ist. In Abbildung 66 ist die Übereinstimmung von theoretischen und experimentellen Daten bei niedrigen Monomerumsätzen sehr gut, was gegen einen signifikanten Einfluss von Transfer zu Monomer spricht. Eine Überlagerung von einem Hybridverhalten und einem starken Transfer zu Monomer dahingehend, dass theoretische und experimentelle Zahlenmittel der Molekulargewichtsverteilungen übereinstimmen, ist als unwahrscheinlich einzustufen.

### 7.2.2 Druckvariation

Eine alternative Erklärung des „levelling-off“ bei Zahlenmittel der Molekulargewichtsverteilung von ca. 60 000 g/mol (Abbildung 66) ist die Bildung von totem Polymer. Auf das Zahlenmittel der Molmassenverteilung haben niedermolekulare Spezies einen signifikanten Einfluss, da über die Anzahl der einzelnen Spezies gemittelt wird, und somit ein niedermolekulares Makromolekül im gleichen Maße berücksichtigt wird, wie ein viel schwereres und massenanteilmäßig stärker vertretenes Makromolekül. Da das tote Polymer ein niedrigeres Molekulargewicht als das Sternpolymer aufweist, ist es denkbar, dass ein hoher Anteil an totem Material ein „levelling-off“ vortäuscht. Um zu klären, in welchem Maße das Terminierungsprodukt zweier Makromoleküle das Zahlenmittel des Molekulargewichts beeinflusst, bieten sich Hochdruckexperimente an, da unter hohem Druck das Verhältnis von Propagation zu Terminierung der wachsenden Makroradikale erhöht wird<sup>[149]</sup>.

Bei Hochdruckexperimenten mit **22** (4-Arme, Benzyl-R-Gruppen) als RAFT-Agens konnte zuallererst beobachtet werden, dass die Polydispersität der erhaltenen Polymerproben mit steigendem Druck abnahm, wie in Abbildung 67 deutlich zu erkennen ist. Dieses Ergebnis war nicht unbedingt zu erwarten, da weniger Terminierung gleichzeitig das Erreichen höherer Molekulargewichte bedeutet. Das tote Polymer weist eine breite Molekulargewichtsverteilung von dem oligomeren Bereich bis hin zu dem doppelten Molekulargewicht zweier Makroradikale bei Abbruch der Polymerisation auf. Wenn hohe Molekulargewichte erreicht werden, ist folglich die Molekulargewichtsverteilung des toten Polymers breiter als der bei

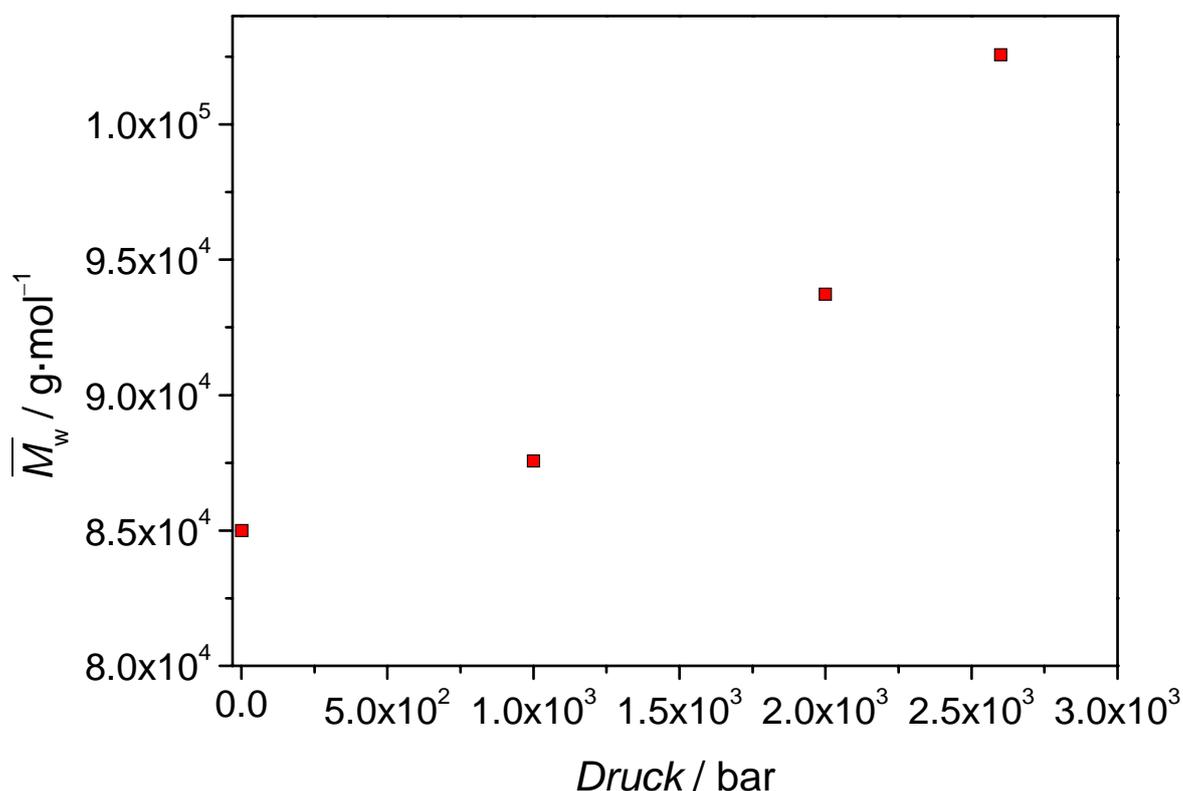
der Synthese von niedermolekularem Material. Somit folgt aus einem niedrigeren Anteil an totem Polymer nur bei der Synthese von Polymer gleicher mittlerer Molmasse des lebenden Materials auch ein niedrigerer *PDI*-Wert. Bei Hochdruck-Sternpolymerisationen von Styrol in Kapitel 5.1 wurde eine signifikante Verringerung der *PDI*-Werte mit zunehmendem Druck nicht beobachtet. Folglich kann aufgrund von Abbildung 67 geschlossen werden, dass mindestens eine weitere Reaktion abgesehen von der Propagation durch die Druckvariation beeinflusst wird. Diese Reaktion muss chemisch kontrolliert sein, da eine Druckvariation auf diffusionskontrollierte Reaktionen in Flüssigkeiten nur einen sehr geringen Einfluss ausübt.



**Abbildung 67:** Druckabhängigkeit der Polydispersität bei 15% Monomerumsatz bei Substanzpolymerisationen von Vinylacetat unter Verwendung von 3.0 mmol/L AIBN und 1.3 mmol/L **22** (4-Arme, Benzyl-R-Gruppen).

Wie aus Abbildung 68 ersichtlich ist, nimmt mit steigendem Druck das Gewichtsmittel der Molmassenverteilung zu. Auf das Zahlenmittel der Molekulargewichtsverteilung hat niedermolekulares Material einen hohen Einfluss, da die Anzahl und nicht die Gewicht der Makromoleküle betrachtet wird. Bei den Hochdruckpolymerisationen wird ein geringerer Anteil an totem Material, d.h. an niedermolekularem Material, erwartet. Somit würde bei gleichem Molekulargewicht der Sternpolymere und abnehmendem Anteil an totem Material

ein signifikanter Anstieg des Zahlenmittels der Molekulargewichtsverteilungen beobachtet werden auch wenn die mittlere Molmasse des lebenden Materials konstant gehalten wird. Um zu überprüfen, ob die Sternpolymere, also das hochmolekulare Material, mit steigendem Druck bei der Polymerisation ein zunehmendes Molekulargewicht aufweisen, wird in Abbildung 68 das Gewichtsmittel der Molmassenverteilung betrachtet.



**Abbildung 68:** Druckabhängigkeit des Gewichtsmittels der Molmassenverteilung bei 15% Monomerumsatz für Vinylacetat Substanzpolymerisationen unter Verwendung von 3.0 mmol/L AIBN und 1.3 mmol/L **22** (4-Arme, Benzyl-R-Gruppen).

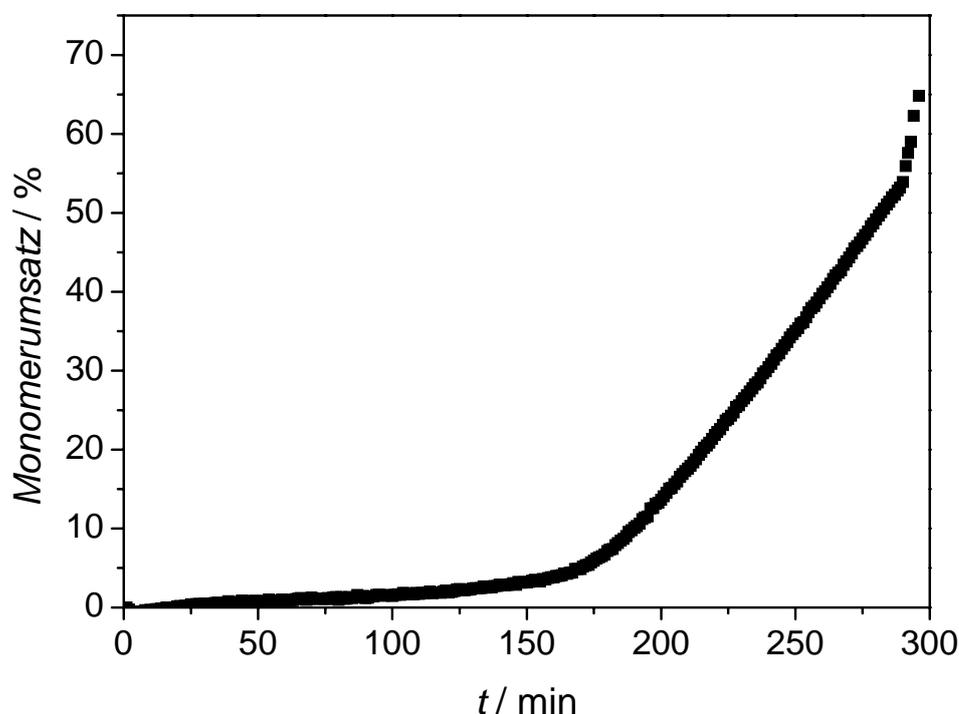
Die Schlussfolgerung aus Abbildung 67 und Abbildung 68 ist, dass die Molmassenverteilungen aufgrund von weniger totem Material schmäler werden, gleichzeitig aber die gesamte Molmassenverteilung zu höheren Molmassen verschoben wird. Der Grund für beide Beobachtungen liegt in der Unterdrückung der Terminierung, die sich in einer größeren kinetischen Kettenlänge und bei RAFT-Sternpolymerisationen zusätzlich in einer Verringerung des Anteils an kurzketzigem totem Polymer widerspiegelt.

Eine mögliche Abschirmung der RAFT-Gruppen würde bedeuten, dass die Addition eines Makroradikals an eine RAFT-Gruppe ein diffusionskontrollierter Prozess ist. Folglich sollte

unter hohem Druck die Abschirmung der RAFT-Gruppen stärker betont werden. Da aber die Polydispersität mit steigendem Druck ab- und das Molekulargewicht zunimmt, ist anzunehmen, dass eine Abschirmung der RAFT-Gruppen bei den betrachteten Polymerisationen keinen starken Einfluss hat.

### 7.2.3 Einfluss des RAFT-Agens und der Polymerisationstemperatur

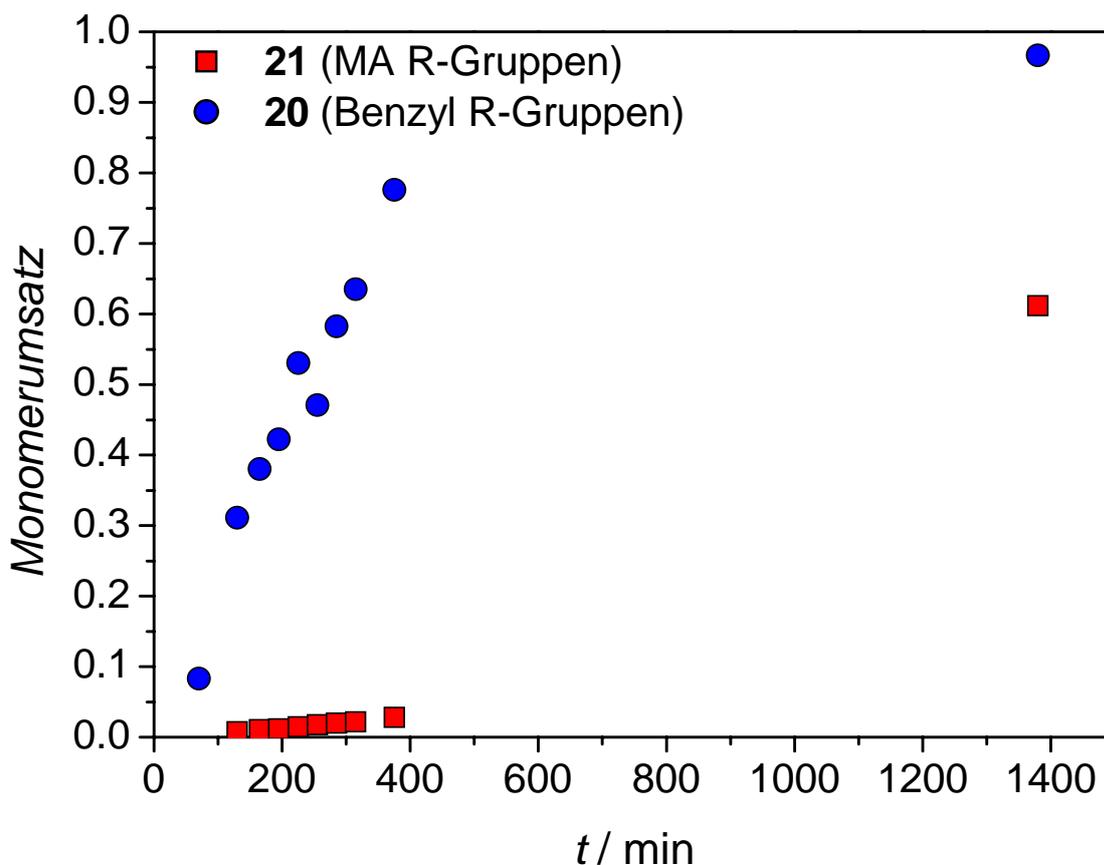
Bei Vinylacetat-Polymerisationen ist die Induktion stark ausgeprägt. Die Induktion nimmt mit steigender RAFT-Konzentration und mit sinkender Initiatorkonzentration zu. Bei einer stark ausgeprägten Induktion können bereits kleine Änderungen der Initiatorkonzentration, wie sie bei der Einwaage kleiner Substanzmengen nur schwer zu vermeiden sind, einen signifikanten Einfluss auf den Verlauf des Monomerumsatzes mit der Zeit haben. Somit lässt sich die Dauer der Induktionsphase nur schwer abschätzen. Zur Veranschaulichung der Induktionsphase wird in Abbildung 69 der Monomerumsatz-Zeit-Verlauf für eine Polymerisation mit einem tetrafunktionellem Xanthat mit Benzyl-R-Gruppen gezeigt, wo nach den ersten 3 Stunden Reaktionszeit kaum Monomerumsatz erzeugt wurde.



**Abbildung 69:** Monomerumsatz als Funktion der Zeit für eine Substanzpolymerisation bei 60°C, 100 bar mit 2.6 mmol/L **22** (4-Arme, Benzyl-R-Gruppen) und 1.9 mmol/L AIBN. Der Umsatz wurde mittels IR-Spektroskopie bestimmt, wobei ab 55% Monomerumsatz ein Verlust der Homogenität der Probe zu beobachten ist.

Die Induktion ist zum großen Teil von dem eingesetzten RAFT-Agens abhängig. Dabei hat sowohl die Z-Gruppe wie auch die R-Gruppe des gewählten RAFT-Agens entscheidenden Einfluss auf die Dauer der Induktion<sup>[150]</sup>. Da bei Verwendung von multifunktionellen Z-RAFT-Agenzien eine Änderung der stabilisierenden Gruppe synthetisch sehr aufwendig ist, bietet sich nur eine Änderung der R-Gruppe an. Im Vergleichgewicht ist es entscheidend, wie gut das nach Addition eines Makroradikals an ein RAFT-Agens durch Abspaltung der Abgangsgruppe gebildete Radikal in der Lage ist, an ein Monomer zu addieren. Benzyl-Radikale, die beim Einsatz von **22** gebildet werden, können Vinylacetat-Polymerisationen initiieren, wie aus Abbildung 77 hervorgeht, aber die beobachtete Induktion ist stark ausgeprägt. Aus den Ergebnissen von theoretischen Arbeiten von Fischer und Radom folgt, dass die Polarität eines Radikals einen entscheidenden Einfluss auf die Fähigkeit des Radikals an ein Monomer zu addieren besitzt<sup>[138]</sup>. Für Vinylacetat sind nukleophile Radikale zur Initiierung einer Polymerisation geeignet. Somit empfiehlt sich die Wahl von Abgangsgruppen, die nukleophile Radikale bilden. Eine mögliche Abgangsgruppe, die nukleophile Radikale bildet, ist die Methylacrylat-Abgangsgruppe.

Um die Reaktionsgeschwindigkeit bei niedrigerer Radikalkonzentration zu erhöhen, und gleichzeitig die Induktionsphase zu minimieren, bietet sich eine Erhöhung der Polymerisationstemperatur an. Bei den für Abbildung 70 zugrundeliegenden Polymerisationen wurden gegenüber den vorher gezeigten Vinylacetat-Polymerisationen die Reaktionstemperatur um 20 K erhöht und durch Wahl eines geeigneten Initiators (ACCN) die Anzahl der initiierenden Radikale konstant gehalten. Die Variation der RAFT-Gruppen lässt erkennen, dass der Wechsel von Benzyl- zu Methylacrylat-Abgangsgruppen eine starke Reduzierung der Induktionsphase mit sich bringt.



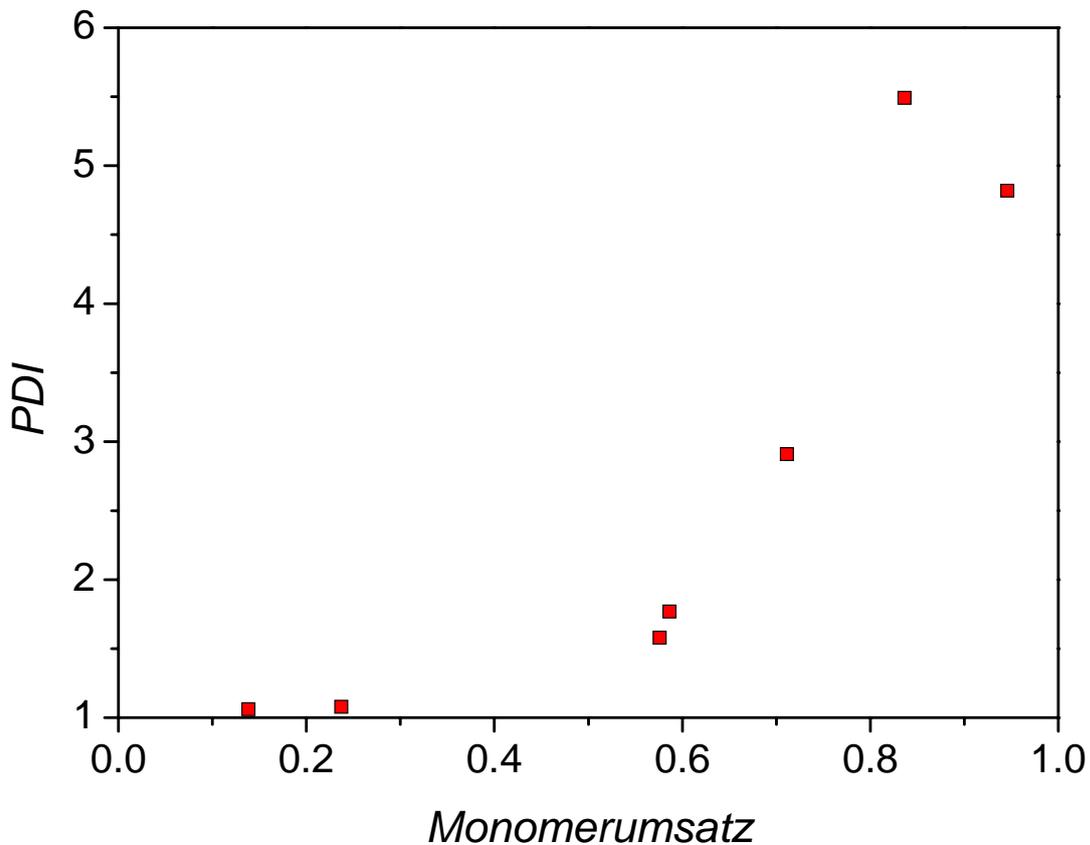
**Abbildung 70:** Monomerumsatz als Funktion der Zeit für Vinylacetat-Polymerisationen mit 50 mmol/L RAFT, 3.0 mmol/L ACN bei 80°C und Atmosphärendruck. Die Reaktionslösungen wurden aus derselben Stammlösung angesetzt, weshalb Initiatorkonzentration und Sauerstoffgehalt exakt identisch sind, und somit nur die durch das RAFT-Agens verursachte Induktion betrachtet wird. Es wurden monofunktionelle RAFT-Agenzien eingesetzt.

Wie in Abbildung 70 zu erkennen ist, wurden unter den neu gewählten Reaktionsbedingungen für Xanthate mit Benzyl-Abgangsgruppen in einer Reaktionszeit von knapp 24 h gerade einmal 61% Monomerumsatz erreicht, während unter exakt den gleichen Reaktionsbedingungen bei Verwendung eines Xanthats mit Methylacrylat-Abgangsgruppen derselbe Monomerumsatz nach 5 h erreicht wurde. Die lange Induktionsphase selbst würde für Arbeiten im Labormaßstab kein Hindernis darstellen, wenn sich die Dauer der Induktionsphase einigermaßen genau voraussagen lassen würde. Da dies aber nicht der Fall ist, und eine genaue Überwachung von Reaktionen, die länger als 14 h dauern, experimentell schwer umzusetzen ist, ist von der Verwendung von Xanthaten mit Benzyl-Abgangsgruppen als RAFT-Agenzien für Vinylacetat-Polymerisationen abzuraten. Der Einsatz von Xanthaten

mit Methylacrylat-Abgangsgruppen hingegen zeigt sich bei identischen Reaktionsbedingungen als sehr vorteilhaft (siehe Abbildung 70). Bei hoher RAFT-Konzentration und niedriger Initiatorkonzentration wurde in einem Zeitraum von nur 6.5 h ein Monomer-zu-Polymer-Umsatz von 77% erreicht. Somit ist die Reaktion hervorragend dafür geeignet viele Proben über einen großen Monomerumsatzbereich auch bei leicht variierenden Reaktionsbedingungen zu erzeugen. Es ist zu beachten, dass die Polymerisationsgeschwindigkeit selbst nicht von den RAFT-Endgruppen abhängt, sondern nur die Induktionsphase.

### 7.3 Vinylacetat-Sternpolymerisationen

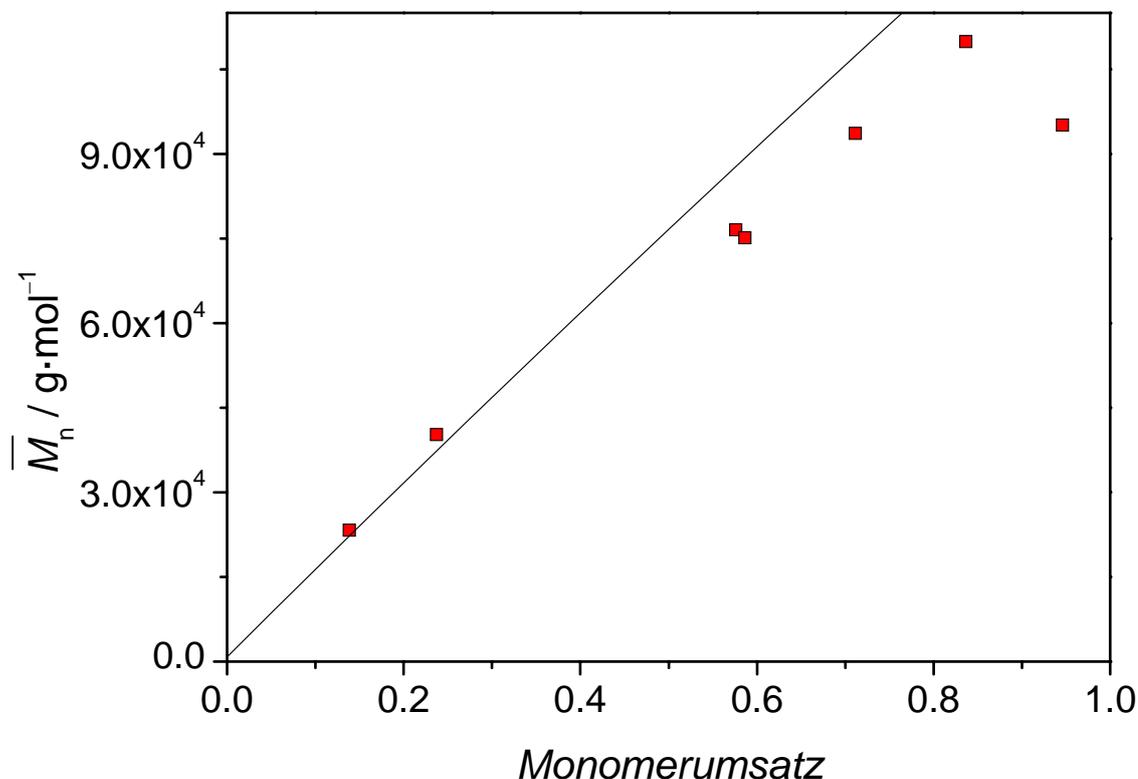
Bei Vinylacetat-Polymerisationen mit tetrafunktionellen RAFT-Agenzien ist bereits die Entwicklung der Polydispersität mit dem Monomerumsatz (Abbildung 71) recht aufschlussreich. Die Polydispersitäten sind bis zu mittleren Monomerumsätzen niedrig. So wird z.B. bei einem Monomerumsatz von 24% eine Molmassenverteilung mit einer Polydispersität von 1.08 erhalten. Eine derart gute Polymerisationskontrolle durch Xanthate ist überaus bemerkenswert. Allerdings wird ab ca. 50% Monomerumsatz eine starke Zunahme der Polydispersität mit dem Monomerumsatz beobachtet. Für freie radikalische Polymerisation wird unter stationären Bedingungen und idealer Polymerisationskinetik je nach Terminierungsmodus Polymer mit einer Polydispersität von 1.5 bis 2 gebildet. Unter der Berücksichtigung, dass die Polymerisationsbedingungen nicht stationär sind, sind breite Molekulargewichtsverteilungen mit einer Polydispersität über 2 durchaus zu erwarten. Die in Abbildung 71 gezeigten Polydispersitäten für hohe Monomerumsätze erscheinen trotzdem sehr hoch. Da ein langsam zerfallender Initiator gewählt wurde, können die breiten Molmassenverteilungen nicht auf einen hohen Anteil an totem Polymer zurückzuführen sein. Die Abspaltung der Arme des Sternpolymeren durch kleine aufgrund des ständigen Initiatorzerfalls gebildeten Radikale ist bei niedriger Radikalkonzentration ebenfalls zu vernachlässigen.



**Abbildung 71:** Polydispersität als Funktion des Monomerumsatzes für Substanzpolymerisationen von Vinylacetat bei 80°C und Atmosphärendruck. Bei der Polymerisation wurde 3.5 mmol/L ACCN und 5.3 mmol/L **23** (4-Arme, MA-R-Gruppen) eingesetzt.

Die Entwicklung des mittleren Molekulargewichts mit dem Monomerumsatz in Abbildung 72 (vergl. Abbildung 71) entspricht in guter Näherung den Erwartungen. Für die engverteilten Molekulargewichtsverteilungen wird eine sehr gute Übereinstimmung der mittels Gleichung 11 ermittelten theoretischen Zahlenmitteln der Molmassenverteilungen mit den experimentellen Daten gefunden. Bei sehr hohen Monomerumsätzen fällt das Zahlenmittel der Molmassenverteilung ab, was aufgrund einer bei sehr hohen Monomerumsätzen mit zunehmender Wahrscheinlichkeit auftretenden Armabspaltung zu erklären ist. Überraschend ist jedoch die negative Abweichung von den theoretischen Werten bei Monomerumsätzen zwischen 50 und 90%. Wie in Kapitel 7.2.1 bereits erwähnt wurde, wird bei Vinylacetat-Polymerisationen das Auftreten von Langkettenverzweigungen erwartet. Das könnte bei der GPC-Analyse unter Verwendung einer gegen lineare Standards geeichten GPC-Anlage zu einem vorgetäuschten „*levelling-off*“ durch einen mit dem Monomerumsatz zunehmenden

Verzweigungsgrad führen. Um diesen möglichen Messfehler auszuschließen, wurden die in Abbildung 72 gezeigten Daten mittels einer GPC-Tripeldetektionsanlage aufgenommen.

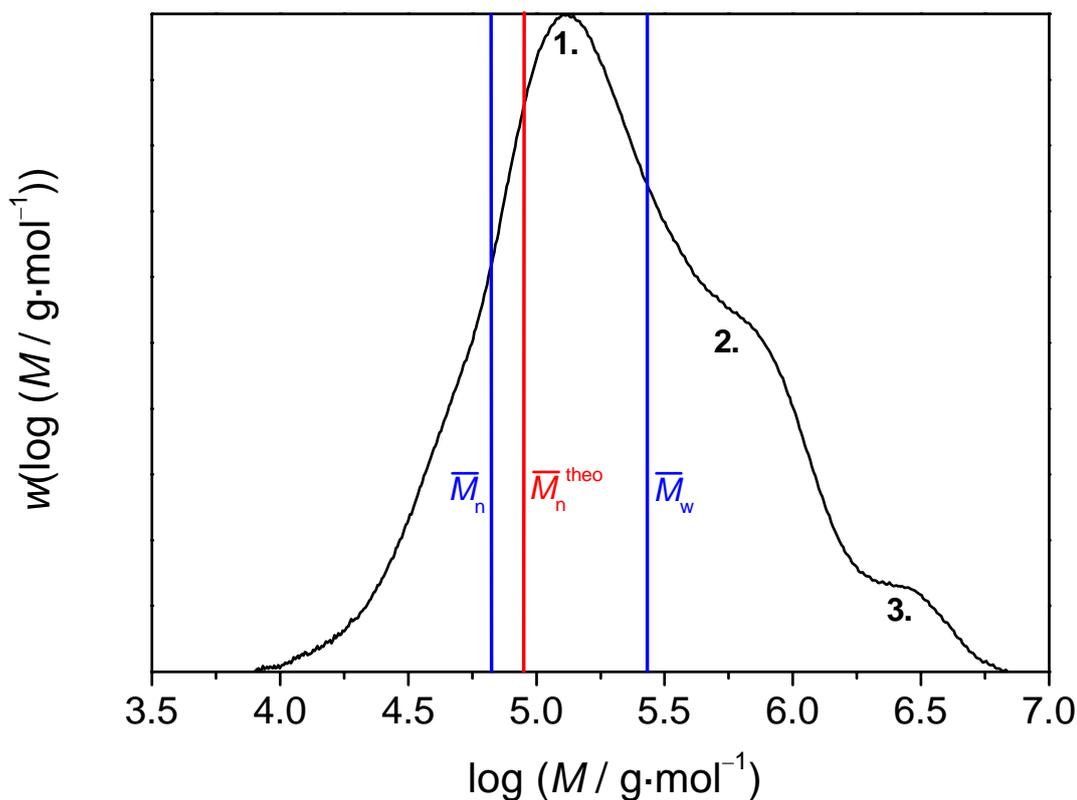


**Abbildung 72:** Zahlenmittel der Molmassenverteilung als Funktion des Monomerumsatzes für Substanzpolymerisationen von Vinylacetat bei 80°C und Atmosphärendruck. Bei der Polymerisation wurden 3,0 mmol/L ACCN und 5,6 mmol/L **23** (4-Arme, MA-R-Gruppen) eingesetzt (vergl. Abbildung 71). Die Molmassenverteilungen wurden mittels GPC-Tripeldetektion aufgenommen. Die durchgezogene Linie entspricht den mittels Gleichung 11 berechneten theoretischen Molmassen.

Da die Molmassenverteilungen mittels eines GPC-Tripeldetektion Setups aufgenommen wurden, kann die in Abbildung 72 gefundene negative Abweichung von der theoretischen  $\bar{M}_n$ -Monomerumsatz-Kurve nicht mit systematischen Fehlern bei der Aufnahme der Molmassenverteilungen erklärt werden. Es ist allerdings zu beachten, dass auch der Einsatz eines Tripeldetektors einer statistischen Streuung unterliegt, wobei dieser experimentelle Fehler bei den Zahlenmitteln der Molmassenverteilungen deutlich größer ist als bei den Gewichtsmitteln der Molmassenverteilungen. Zudem ist in Abbildung 72 gravierende statistische Streuung zu erkennen. Im folgenden soll auf möglich Gründe für das in Abbildung 72 gezeigte Verhalten eingegangen werden. Die Proben bei sehr hohen Monomerumsätzen

konnten nach dem Trocknen nicht in THF gelöst werden. Diese hochmolekularen Proben quollen auf, aber lösten sich nicht in THF. Die vernetzten Proben konnten entsprechend nicht analysiert werden. Es kann vermutet werden, dass von den Polymerproben bei hohen Monomerumsätzen, die sich in THF gelöst haben, nicht die komplette Probe nach dem Filtern vorlag, sondern möglicherweise nur der niedermolekulare nicht vernetzte Anteil dieser Proben. Somit wäre es denkbar, dass die bei hohen Monomerumsätzen dargestellten Proben nicht unverändert auf die GPC gegeben wurden. Eine weitere Schwierigkeit bei hochmolekularen und möglicherweise quervernetzten Proben besteht in der gravimetrischen Bestimmung des Monomerumsatzes, da ein hoher Vernetzungsgrad bei Polymerproben eine vollständige Entfernung des Monomers im Vakuum erschwert. Umfällen eines vernetzten Polymers ist ebenfalls nicht möglich. Allerdings gelten die Betrachtungen für die Analyse von Polymerproben mit einem Anteil an quervernetzten Proben allgemein und müssten auch auf andere Systeme übertragbar sein. In Kapitel 6.2 wo Polymere mit steigendem Verzweigungsgrad untersucht wurden, traten die hier genannten möglichen systematischen Fehler zumindest nicht signifikant auf, weshalb auch bei Vinylacetat-Proben davon ausgegangen werden muss, dass die gravimetrische Umsatzbestimmung verlässliche Ergebnisse liefert, und die GPC-Ergebnisse, solange sich eine Probe noch filtern ließ, nicht signifikant verfälscht vorliegen.

Die in Abbildung 72 gezeigten experimentellen Zahlenmittel der Molekulargewichtsverteilungen zeigen lediglich bei hohen Monomerumsätzen eine Abweichung dahingehend, dass die gemessenen Werte niedriger als erwartet sind. In Abbildung 73 ist eine typische Molekulargewichtsverteilung einer Polyvinylacetat-Probe zu sehen, die bei hohen Monomerumsätzen unter Einsatz eines tetrafunktionellen RAFT-Agens dargestellt wurde. Offensichtlich enthalten die Proben einen hohen Anteil an hochmolekularem Material, wie es durch Transfer zu Polymer gebildet wird. Die Betrachtung der Molekulargewichtsverteilungen lässt erwarten, dass die experimentellen Zahlenmittel der Molekulargewichtsverteilungen deutlich größer sind als die mittels Gleichung 11 berechneten Werte. Genau das Gegenteil wird aber in Abbildung 72 gefunden. Aufgrund der in Abbildung 71 gezeigten *PDI*-Werte lässt sich folgern, dass die Abweichung zwischen theoretischen und experimentellen Daten in Abbildung 72 nur bei breiten Molekulargewichtsverteilungen beobachtet wird. Um eine Erklärung für dieses Verhalten zu finden, wird im folgenden direkt auf Molmassenverteilungen eingegangen.



**Abbildung 73:** Molekulargewichtsverteilung einer Polyvinylacetat-Probe, die mittels Substanzpolymerisation bei Atmosphärendruck, 80°C und 93% Monomerumsatz unter Einsatz von 10 mmol/L **22** (4-Arme, Benzyl-R-Gruppen) und 3.1 mmol/L ACCN dargestellt wurde. Die Molekulargewichtsverteilung weist einen Zahlenmittel der Molekulargewichtsverteilung von 62 kg/mol und einen *PDI* von 3.6 auf.

Die in Abbildung 73 dargestellte Molekulargewichtsverteilung ist eine polymodale Molmassenverteilung. Auffallend ist die Breite der Verteilung. Aus der Struktur der Molmassenverteilung lässt sich schließen, dass mehrere unterschiedliche Polymere Spezies in der Probe enthalten sind. Ein Vergleich mit Kapitel 6.2 legt nahe, dass die hochmolekularen Spezies durch Transfer zu Polymer Reaktionen gebildet werden könnten. Wie bei den Acrylat-Polymerisationen ist die Beobachtung eines signifikanten Anteils an hochmolekularen Materials bei Polymerisationen mit multifunktionellen RAFT-Agenzien ausgeprägter, was ein weiteres Indiz dafür ist, dass Transfer zu Polymer Reaktionen für die Verbreiterung der Molmassenverteilungen zuständig sind. Da Xanthate eine wesentlich schwächere UV-Absorption als Trithiocarbonate aufweisen, konnten aufgrund des schlechten Signal-zu-Rauschen-Verhältnisses keine aussagekräftigen Molmassenverteilungen der RAFT-Gruppen tragenden Spezies allein aufgenommen werden. Allerdings deutet die Bildung von

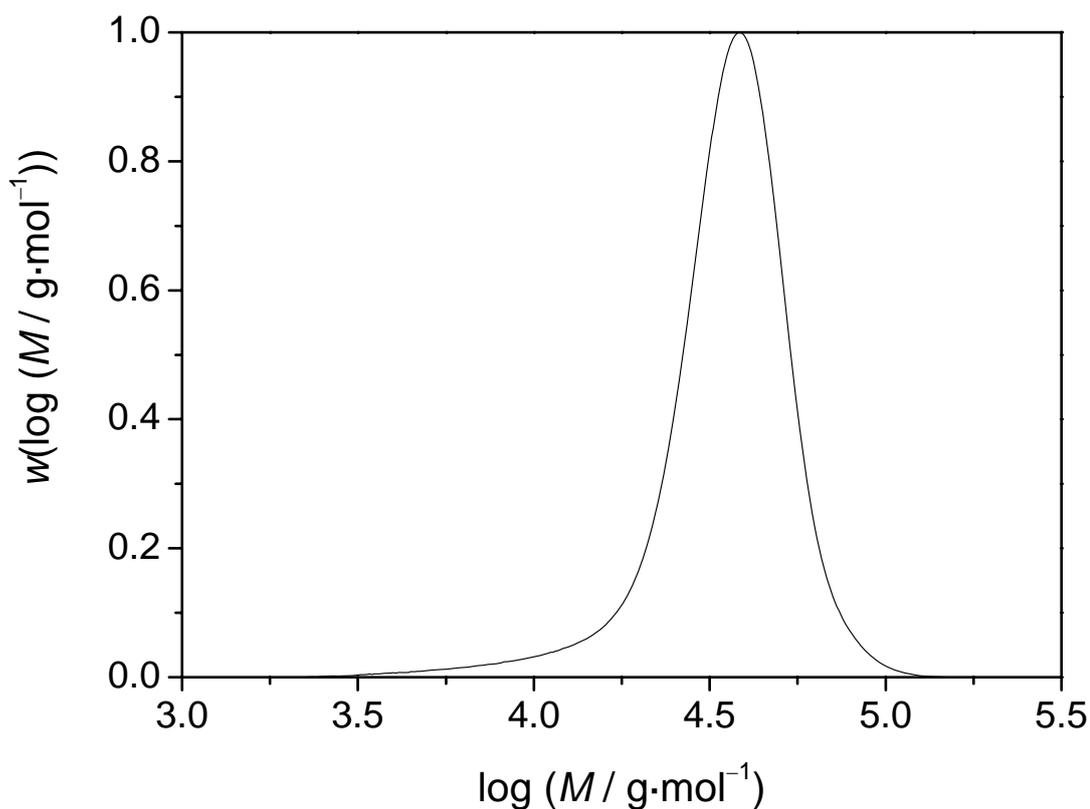
hochmolekularen Nebenprodukten mit der gezeigten Struktur auf das Vorliegen von gekoppelten Sternen hin. Die Daten der in Abbildung 73 gekennzeichneten Wendepunkte sind in Tabelle 6 aufgeführt. Die Bildung eines „Doppelsterns“ ist aus Tabelle 6 nicht ersichtlich. Da aber Transfer zu Polymer bei hochmolekularem Material verstärkt auftritt, ist davon auszugehen, dass vielfach gekoppelte Sterne gebildet werden, was in Einklang mit den in Tabelle 6 gezeigten Daten ist (vergl. 6.2.5).

Maximum	$\lg (M / \text{g/mol})$	$M / 10^5 \text{ g/mol}$	$M_x/M_1$
1.	5.15	1.5	1
2.	5.89	7.8	5.6
3.	6.44	27.7	19.8

**Tabelle 6:** Daten zu den Peak-Maxima aus Abbildung 73.

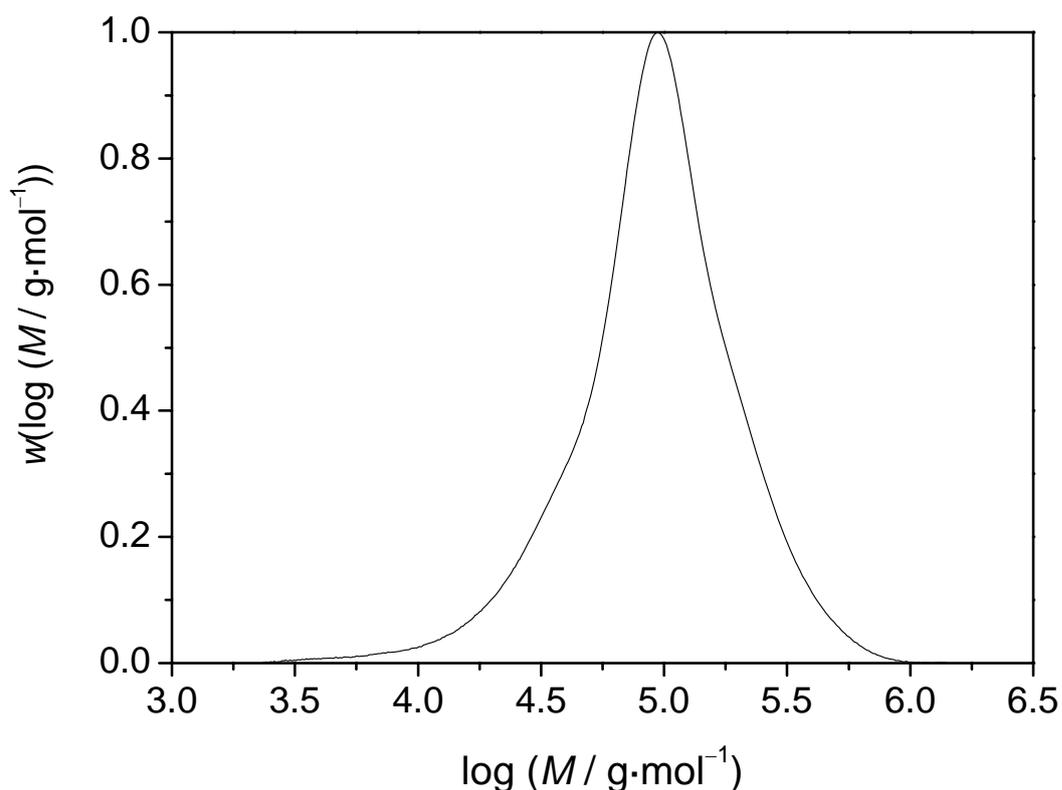
Wie in Kapitel 6.2 bereits besprochen, ist zu erwarten, dass die Bildung von Doppelsternen erfolgt. Um diese an die Ergebnisse der Acrylat-Polymerisationen angelehnte These zu untermauern wird im folgenden die Entwicklung der Molekulargewichtsverteilungen mit dem Monomerumsatz genauer untersucht.

Bei bis zu mittleren Monomerumsätzen werden, wie in Abbildung 74 exemplarisch für Polymerisationen mit 20 mmol/L **23** (4-Arme, MA-R-Gruppen) gezeigt, Proben mit engverteilten monomodalen Molmassenverteilungen erhalten. Bei niedermolekularen Molmassen ist eine kleine Schulter, die dem entstandenen linearem Terminierungsprodukt zweier Makroradikale zuordenbar ist, ansatzweise sichtbar. Der kleine niedermolekulare Ausläufer deutet auf das Vorliegen eines Sternpolymers hin, da bei linearen Polymeren das Terminierungsprodukt auch im hochmolekularen Bereich auftritt. Die Bildung eines hochmolekularen Nebenprodukts ist nicht zu erkennen.



**Abbildung 74:** Molekulargewichtsverteilung einer Polyvinylacetat-Probe, die mittels Substanzpolymerisationen von Vinylacetat bei 24% Monomerumsatz, 80°C und Atmosphärendruck dargestellt wurde. Bei der Polymerisation wurde 3.0 mmol/L ACCN und 5.6 mmol/L **23** (4-Arme, MA-R-Gruppen) eingesetzt (vergl. Abbildung 71 u. Abbildung 72).

Mit steigenden Monomerumsätzen verbreitert sich, wie in Abbildung 75 sichtbar, die Molmassenverteilung. Es ist sowohl eine Verbreiterung zu hohen wie auch zu niedrigen Molmassen zu erkennen. Eine einzige Reaktion kann für eine solche Verbreiterung der Molmassenverteilung nicht verantwortlich sein. Durch Transfer zu Polymer Reaktionen kann die Bildung von Doppelsternen und somit das Entstehen eines hochmolekularen Nebenprodukts erklärt werden.

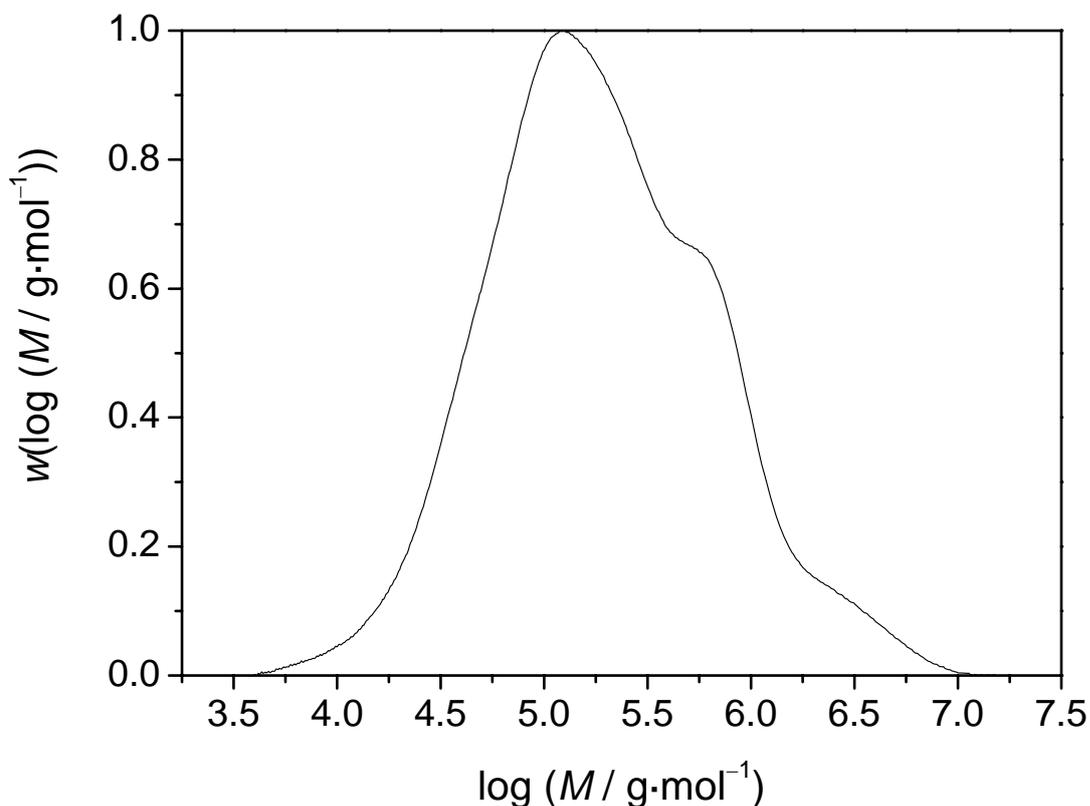


**Abbildung 75:** Molekulargewichtsverteilung einer Polyvinylacetat-Probe, die mittels Substanzpolymerisationen von Vinylacetat bei 59% Monomerumsatz, 80°C und Atmosphärendruck dargestellt wurde. Bei der Polymerisation wurde 3.0 mmol/L ACCN und 5.6 mmol/L **23** (4-Arme, MA-R-Gruppen) eingesetzt (vergl. Abbildung 71 u. Abbildung 72).

Niedermolekulares Material wird bei RAFT-Sternpolymerisationen in der Regel dem Terminierungsprodukt zweier Makroradikale zugeordnet, wobei die Form der Molmassenverteilung in Abbildung 75 im niedermolekularen Bereich in dieser Hinsicht nicht den Erwartungen entspricht. In Abbildung 21 und Abbildung 55 sind typische Molmassenverteilungen für Styrol- und Butylacrylat-Proben mit hohem Anteil an Kombinationsprodukt zweier Makroradikale zu sehen. Das Terminierungsprodukt wird bei Polymerisationen über den gesamten Umsatzbereich gebildet, und da bei lebenden Polymerisationen die mittlere Kettenlänge der wachsenden Makroradikale mit dem Umsatz zunimmt, entsteht sehr breit verteiltes totes Polymer. Die in Abbildung 75 gezeigte niedermolekulare Flanke ist für das Vorliegen eines hohen Anteils an Sternpolymer zu flach. Andererseits ist der Anstieg der niedermolekularen Flanke (ab  $\lg(M / \text{g/mol}) = 4.25$ ) viel zu steil, um diese Schulter auf das Terminierungsprodukt zurückzuführen. Die Form der

Molekulargewichtsverteilung des toten Polymers für die in Abbildung 75 gezeigten Probe lässt sich aus dem niedermolekularen Ausläufer in Abbildung 74 grob abschätzen. Folglich muss ein weiterer, bisher in dieser Diskussion nicht beachteter Mechanismus zur Bildung von niedermolekularem Material vorliegen. Dass Polymerketten während der Polymerisation gebrochen werden, würde die Bildung von einem hohen Anteil an niedermolekularem Material erklären, aber diese Reaktion ist bei den gewählten Reaktionsbedingungen als unwahrscheinlich einzustufen. Eine plausible Hypothese ist, dass der hohe Anteil an niedermolekularem Polymer durch Transfer zu Monomer gebildet wird. Dass Transfer zu Monomer bei Vinylacetat-Polymerisationen einen signifikanten Einfluss auf die Molmassenverteilung ausübt, ist auch aus der Auswertung von mittels Mikroemulsionspolymerisation erhaltenen Molmassenverteilungen bekannt<sup>[151]</sup>. Bei Vinylacetat-Polymerisationen sind Molekulargewichtsverteilungen von Transfer zu Polymer und Monomer stark beeinflusst. Die Aussage, dass die Terminierung bei Vinylacetat-Polymerisationen mittels Transfer erfolgt<sup>[152]</sup>, deckt sich nicht mit der in dieser Arbeit verwendeten Definition der Terminierung, da nach einer Transferreaktion die Radikalfunktion weiterhin propagiert. Diese Aussage verdeutlicht jedoch, den Einfluss von Transferreaktionen bei Vinylacetat-Polymerisationen. Bei Vinylacetat erfolgt der Transfer zu Monomer durch Abstraktion eines Wasserstoff-Atoms an der Methyl-Gruppe<sup>[153]</sup>. Somit werden durch Transfer zu Monomer Makromonomere gebildet, die bei Einpolymerisation der endständigen Doppelbindung langkettenverzweigtes Material bilden. Folglich bedeutet das Auftreten von Transfer zu Polymer nicht unbedingt die Bildung von niedermolekularem Material. López et al. beobachteten, dass mit steigender Reaktionstemperatur der Einfluss von Transfer zu Monomer stark zunimmt, während bei niedrigen Reaktionstemperaturen Transfer zu Polymer die Form der Molekulargewichtsverteilungen bestimmt<sup>[151]</sup>. Bei hohen Molekulargewichten ist der Einfluss von Transfer zu Monomer auf die mittleren Molmassen größer als bei niedrigen Molekulargewichten. Im Falle einer lebenden Polymerisation wächst das Molekulargewicht linear mit dem Monomerumsatz. Daraus folgt, dass bei einer RAFT-Polymerisation bei niedrigen Molmassen, d.h. hoher Monomerkonzentration, am wahrscheinlichsten ist. Dass ein stark ausgeprägter Transfer zu Monomer erst bei hohen Monomerumsätzen einen signifikanten Einfluss auf die Molekulargewichtsverteilungen besitzen würde ist unwahrscheinlich. Aus diesen Überlegungen folgt, dass Transfer zu Monomer, wenn überhaupt, nicht alleine für die Bildung von niedermolekularem Material bei hohen Monomerumsätzen verantwortlich ist. Zu berücksichtigen ist jedoch, dass starker Transfer zu Polymer bedeutet, dass totes Material „reanimiert“ werden kann. Damit könnte

sich u.U. der hohe Massenanteil an niedermolekularem Material erklären lassen, da ein Austausch zwischen totem Material und lebenden Polymerketten bedeuten würde, dass die kurzen toten Polymerketten durch Transfer zu Polymer zu lebendem Material werden, und im Gegenzug eine ehemals vergleichsweise länger lebender Arm des Sternpolymeren „stirbt“.



**Abbildung 76:** Molekulargewichtsverteilung einer Polyvinylacetat-Probe, die mittels Substanzpolymerisationen von Vinylacetat bei 95% Monomerumsatz, 80°C und Atmosphärendruck dargestellt wurde. Bei der Polymerisation wurde 3,0 mmol/L ACCN und 5,6 mmol/L **23** (4-Arme, MA-R-Gruppen) eingesetzt (vergl. Abbildung 71 u. Abbildung 72).

Die Probe, deren Molekulargewichtsverteilung in Abbildung 76 gezeigt wird, unterscheidet sich von den in Abbildung 74 und Abbildung 75 gezeigten Proben nur durch den Monomerumsatz. Es ist eine ähnliche wie in Abbildung 74 gezeigte polymodale Molmassenverteilung, was bedeutet, dass diese polymodalen Molmassenverteilungen typisch für Polyvinylacetat-Proben bei hohem Monomerumsatz sind und sowohl bei Polymerisationen mit Xanthaten mit Benzyl- als auch Methylacrylat-R-Gruppen erhalten werden. Der Anteil an kurzketzigem Material scheint mindestens so hoch zu sein, wie bei der Probe in Abbildung 75, und es haben sich auch mehrfach gekoppelte Sterne gebildet.

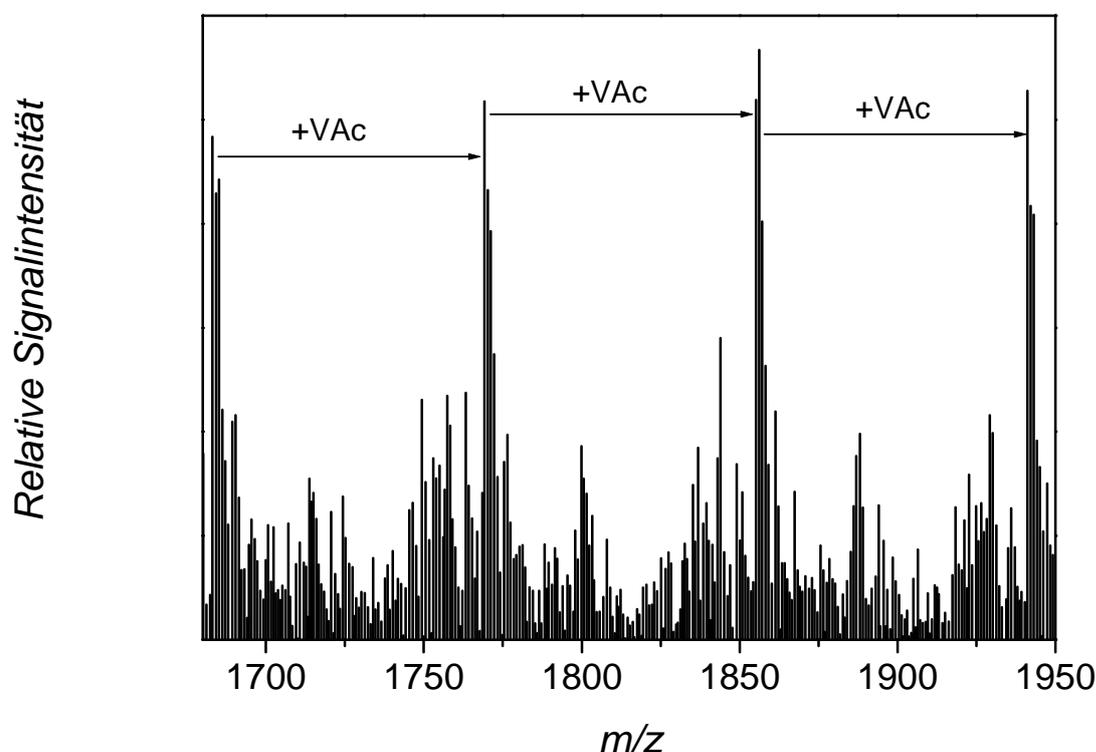
Nach obigen Betrachtungen ist sowohl der in Abbildung 71 gezeigte Verlauf der Polydispersität mit dem Monomerumsatz sowie die polymodale Struktur der Molmassenverteilungen durch das Auftreten von Transfer zu Polymer erklärt. Im allgemeinen bewirkt Transfer zu Polymer, dass die experimentellen Zahlenmittel der Molmassenverteilungen größer sind als die mittels Gleichung 11 berechneten theoretischen Werte. Bei Vinylacetat wird, wie in Abbildung 72 zu sehen ist, genau das Gegenteil beobachtet. Wie bereits diskutiert ist es unwahrscheinlich, dass eine einzige Reaktion für dieses Ergebnis verantwortlich ist. Vielmehr ist anzunehmen, dass mehrere Reaktionen, die alle einzeln betrachtet vernachlässigt werden könnten, zur Bildung eines nicht zu vernachlässigenden Anteil an niedermolekularem Material führen. Als mögliche Reaktionen, die zur Bildung von niedermolekularem Material führen könnten wurden Zerfall des RAFT-Intermediats mittels homolytischer C-O-Bindungsspaltung, Abschirmung der RAFT-Gruppen durch die Polymerketten, Bindungsbruch des Polymer-Rückrats und Transfer zu Monomer diskutiert.

Qualitativ lässt sich sagen, dass der Transfer zu Polymer bei Vinylacetat-Polymerisationen sehr stark ausgeprägt ist, da bereits ab mittlerem Monomerumsätzen und kleinen Molmassen die Entstehung von gekoppelten Sternen beobachtet wird. Eine genauere Auswertung der Molmassenverteilungen, wie es bei den Acrylat-Polymerisationen gemacht wurde, ist nicht möglich, da eine Peak-Zerlegung aufgrund der vielen verschiedenen makromolekularen Spezies keine verlässlichen Ergebnisse liefert.

#### 7.4 Analyse der Sternpolymere

In Abbildung 77 ist ein ESI-MS Spektrum einer Polyvinylacetat-Probe aus eigenen Vorarbeiten zu sehen<sup>[154]</sup>, welches in Hinblick auf . Da aufgrund des Aufbaus des Massenspektrometers für Polymeranalysen nur Molmassen bis 2000 g/mol bei Einfachionisierung bestimmt werden können, ist es vom Vorteil Sternpolymere, die mittels Verwendung „leichter“ multifunktionaler RAFT-Agenzien dargestellt wurden, zu untersuchen. Die in dieser Arbeit verwendeten Xanthate besitzen deutlich niedrigere Molmassen als die Trithiocarbonate mit gleicher Armzahl. Folglich eignen sich Polyvinylacetat-Proben besonders gut für eine Untersuchung mittels ESI-MS. Aus dem in Abbildung 77 gezeigten Massenspektrum lassen sich eine Reihe von hilfreichen Erkenntnissen gewinnen. Die in dem Spektrum extra intensivsten Signale zeigen Stern-Polyvinylacetat, welches aus **22** (4-Arme, Benzyl-R-Gruppen) und 9 bis 13 addierten

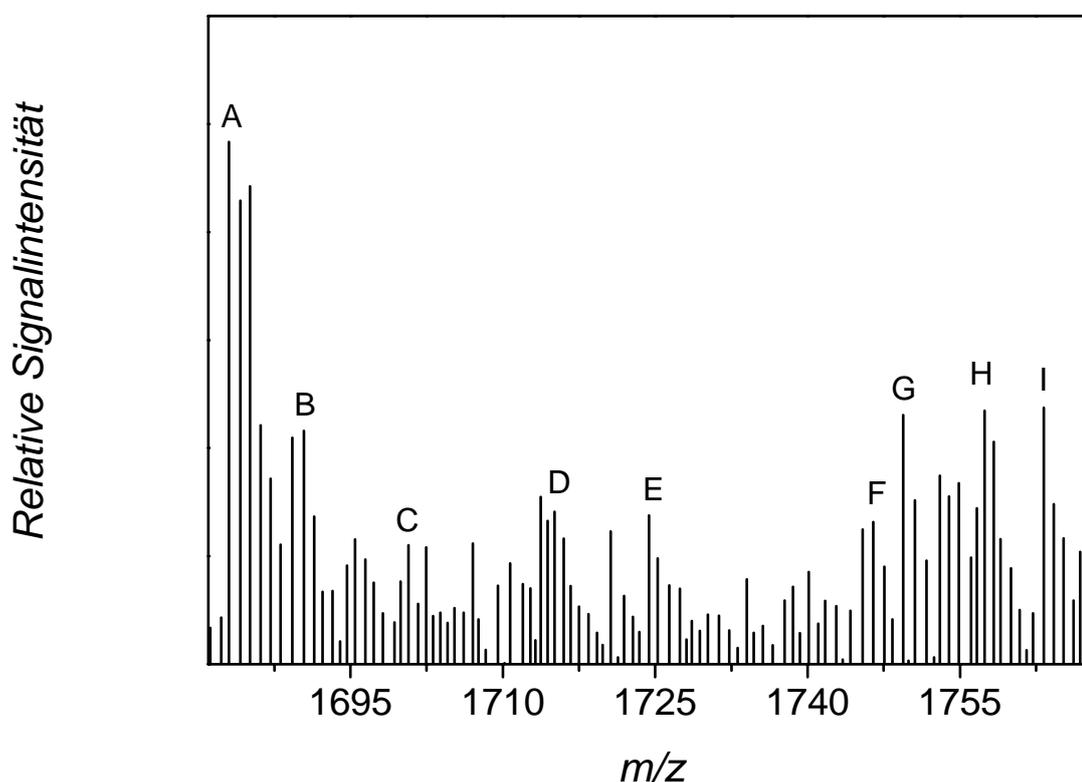
Monomereinheiten besteht und über ein  $\text{Na}^+$ -Ion ionisiert wurde. Daraus lässt sich schließen, dass die Initiierung der Polymerisation bei den meisten Polymerketten durch die Abgangsgruppe des RAFT-Agens erfolgte. Ein Argument für die Induktion einiger RAFT-Agenzien ist, dass die RAFT-Abgangsgruppen schlecht oder gar nicht initiieren. Wenn, wie in Abbildung 77, allerdings sehr viele Ketten durch die Abgangsgruppen gestartet wurden, ist zumindest gesichert, dass die Abgangsgruppen initiieren können. Das für diese Arbeit wichtigste Ergebnis aus Abbildung 77 ist, dass das RAFT-Agens an die Polymerketten gebunden ist, und somit Sternpolymere vorliegen, wobei das Spektrum keinen Aufschluss darüber gibt, ob an allen RAFT-Gruppen eine Polymerkette hängt, oder ob einige RAFT-Gruppen das Vorgleichgewicht noch nicht durchlaufen haben.



**Abbildung 77:** ESI-MS Spektrum von Sternpolyvinylacetat, das bei  $60^\circ\text{C}$  und Atmosphärendruck unter Verwendung von  $2.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  **22** (4-Arme, Benzyl-R-Gruppen) und  $3.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  AIBN hergestellt wurde. Die mit Molmassen gekennzeichneten Signale lassen sich einem mittels  $\text{Na}^+$  ionisierten aus **22** gebildeten Sternpolymeren mit 9 bis 13 addierten Monomereinheiten zuordnen. Der Abstand  $86.09 \text{ m/z}$  entspricht genau einer Monomereinheit<sup>[154]</sup>.

Mittels Massenspektrometrie von mittels konventioneller radikalischer Polymerisation dargestellter Proben können Informationen über den Terminierungsmodus von Makroradikalen

und die Initiatoreffektivität gewonnen werden<sup>[155]</sup>. Massenspektroskopische Untersuchungen von RAFT-Polymeren eignen sich um durch das RAFT-Agens bedingte Nebenreaktionen zu identifizieren<sup>[156]</sup>. Wie Barner-Kowollik et al. anhand von R-Gruppen-Sternpolymeren gezeigt haben, sind Massespektren von RAFT-Sternpolymeren im Vergleich zu Massespektren von linearen Polymerproben sehr komplex<sup>[157]</sup>.



**Abbildung 78:** Zoom in eine Wiederholeinheit bei dem in Abbildung 77 gezeigtem Spektrum. Die Zuordnung der gekennzeichneten Peaks ist Tabelle 7 zu entnehmen.

Gerade im niedermolekularen Bereich, in dem die Massenspektrometrie mit hoher Genauigkeit einsetzbar ist, wird das Vorliegen von totem Material erwartet, wobei als Endgruppen für das tote Material die im folgenden genannten drei Möglichkeiten gegeben sind. Die Polymerisation der Kette kann durch ein Initiator-Radikal, eine RAFT-Abgangsgruppe oder durch Transfer zu Monomer gestartet werden. Gleiches gilt für die Endgruppen eines multifunktionellen RAFT-Agens, wodurch sich für das in Abbildung 77 gezeigte Polymer 3 Möglichkeiten an jedem der 4 Arme, also insgesamt 12 Möglichkeiten, ergeben. Die Möglichkeit einer Langkettenverzweigung ist dabei noch nicht berücksichtigt. Dass im Spektrum trotzdem eindeutig zuordenbare Maxima vorhanden sind, spricht dafür, dass die erwarteten Nebenprodukte nur in kleinen Anteilen vorhanden sind. In Tabelle 7 sind

die in Abbildung 78 gekennzeichneten Peaks zugeordnet. Jede lineare Polymerkette besitzt zwei Endgruppen. Jedes Sternpolymer besitzt den Kern als 1. Endgruppe und entsprechend an jedem Arm eine weitere Endgruppe. Die Signale, bei denen eine oder Keine Endgruppe angegeben ist, stammen von Polymerketten, die durch Transfer zum Monomer gestartet wurden, und belegen somit, dass Transfer zu Monomer im signifikantem Maße auftritt. Zu beachten ist, dass aufgrund der Produktvielfalt und möglicher Überlagerung einiger Signale die Zuordnung der schwachen Signale nicht eindeutig ist.

Peak	Gefunden	Berechnet	Anzahl Monomereinheiten	1. Endgruppe	2. Endgruppe
A	1683.4	1683.4	10	4-Arm-Z-Gr.	4-Benzyl-Gr.
B	1690.4	1689.7	18 <sup>a</sup>	<i>Isobutyronitril-Gr.</i>	Benzyl-Gr.
C	1700.7	1700.7	20 <sup>a,b</sup>	-	-
D	1715.7	1715.4	10 <sup>c</sup>	4-Arm-Z-Gr.	4-Benzyl-Gr.
E	1724.4	1724.7	19 <sup>d</sup>	<i>Isobutyronitril-Gr.</i>	-
F	1746.5	1746.4	11	4-Arm-Z-Gr.	3-Benzyl-Gr. + <i>Isobutyronitril-Gr.</i>
G	1749.4	1748.7	19	<i>Isobutyronitril-Gr.</i>	Benzyl-Gr.
H	1757.4	1757.8	19 <sup>c,d</sup>	<i>Isobutyronitril-Gr.</i>	-
I	1763.3	1763.1	32 <sup>e</sup>	4-Arm-Z-Gr.	2-Benzyl-Gr. +2· <i>Isobutyronitril-Gr.</i>

<sup>a</sup> bei einer Monomereinheit fehlt eine Acetyl-Gruppe

<sup>b</sup> zwei Wasserstoff-Atome wurden Abstrahiert

<sup>c</sup> ein Methanol-Molekül wurde angelagert (Lösungsmittel bei der Ionisierung)

<sup>d</sup> ein Wasserstoff-Atom wurde Abstrahiert

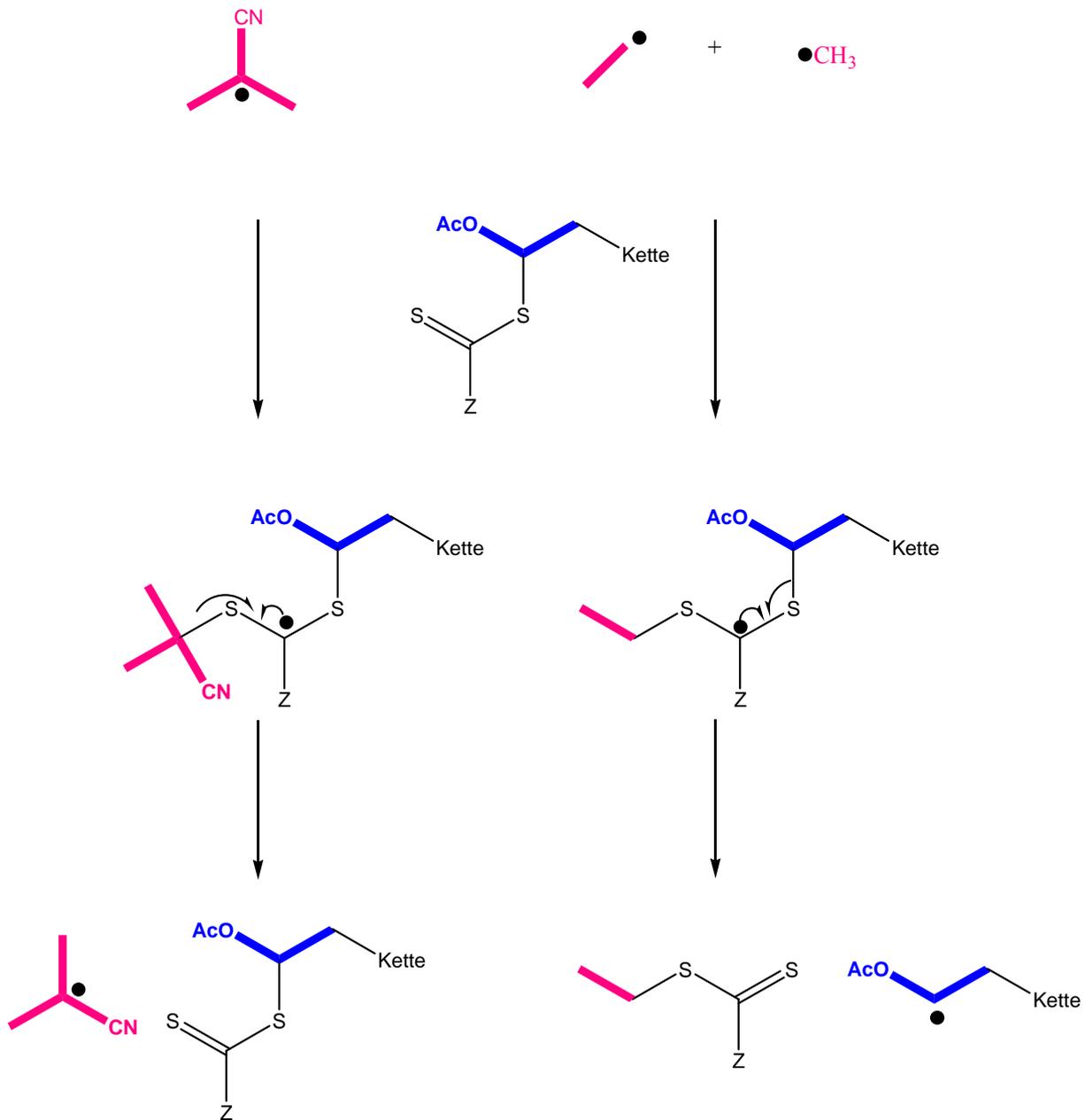
<sup>e</sup> zweifach ionisiert

**Tabelle 7:** Zuordnung der in Abbildung 78 gekennzeichneten Peaks. In allen Fällen erfolgte die Ionisierung über Na<sup>+</sup>-Ionen.

Da Nebenreaktionen wie Transfer zu Monomer und Transfer zu Polymer bei Vinylacetat-Polymerisationen die Molekulargewichtsverteilungen maßgeblich beeinflussen, ist die ab Seite 91 beschriebene Methode zur Abschätzung von absoluten Molmassen nicht möglich, da eine verfälschte Verteilung des linearen Polymers und eine unbekannte Armzahl des gekoppelten Sternpolymeren vorliegen würden. Die in Abbildung 72 gezeigten Zahlenmittel der Molmassenverteilungen wurden mittels eines GPC-Tripeldetektor-Setups aufgenommen und zeigen für engverteilte Proben eine sehr gute Übereinstimmung von experimentellen und

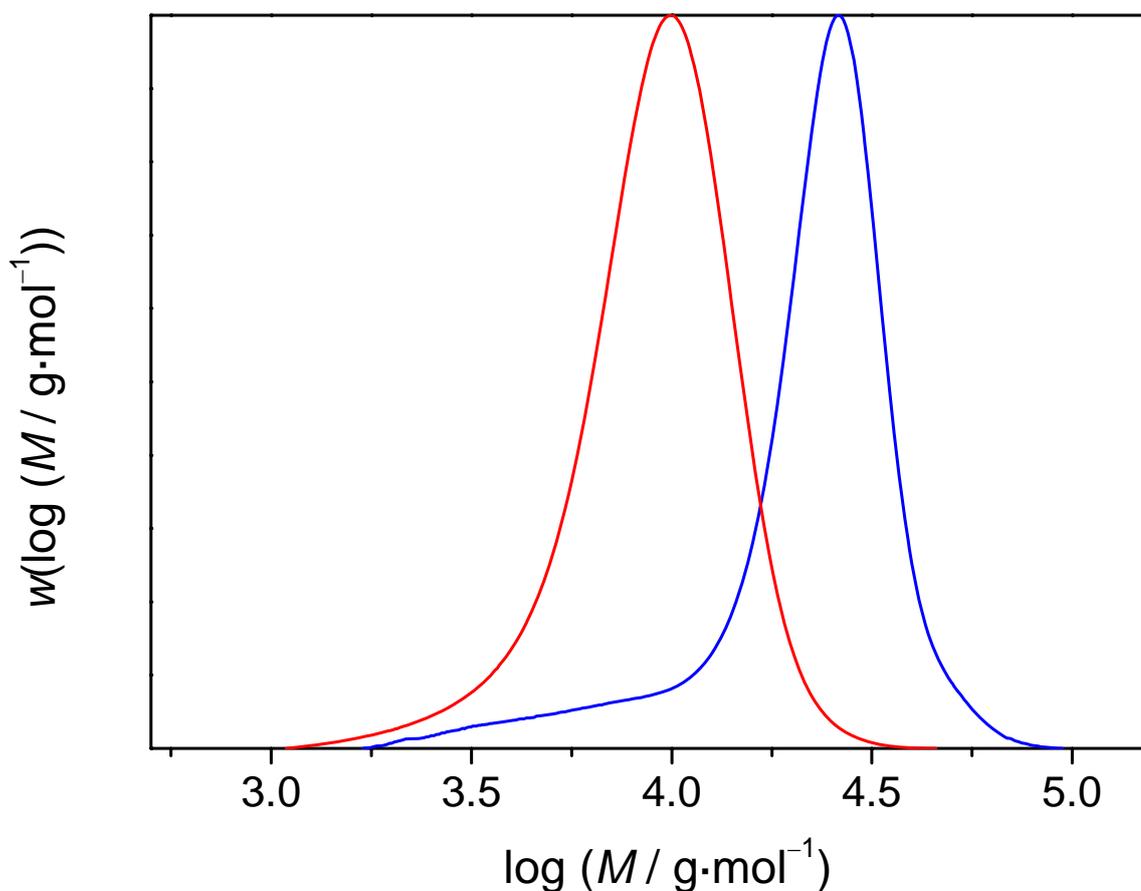
theoretischen Werten. Das ist allerdings noch kein Beweis für das Vorliegen von Sternpolymeren. Um den Sterncharakter der dargestellten Polyvinylacetat-Proben zu beweisen, bietet sich die Abspaltung der Arme mittels eines Überschusses an Initiator an. Die in Kapitel 6.3 genannten Schwächen dieser Methode sind zwar vorhanden, aber ein alternativer Weg um Informationen über die RAFT-bedingte Armzahl der vermeintlichen Vinylacetat-Sternpolymere zu erhalten ist aufgrund des starken Transfer zu Polymer nicht gegeben.

Bei dem Versuch einer Armabspaltung<sup>[158]</sup> mit AIBN konnten keine befriedigende Ergebnisse erzielt werden, da die Molmassenverteilungen bei dem Versuch der Armabspaltung keine signifikanten Veränderungen aufwiesen. Zurückzuführen ist dieses Ergebnis auf die relativ gut stabilisierten Initiatorradikale, die in einem RAFT-Schritt deutlich reaktivere Makroradikale freisetzen sollen. Folglich liegt es nahe einen Initiator, der reaktivere Radikale erzeugt, zu verwenden. Entsprechend bietet sich TAPA als Initiator an, da die erzeugten Methyl- und Ethyl-Radikale aufgrund mangelnder Stabilisierung extrem reaktiv sind. In Abbildung 79 sind Armabspaltungsversuche mit AIBN und TAPA schematisch dargestellt.



**Abbildung 79:** Schematische Darstellung der Armabsplattung mit AIBN (rechts) und TAPA (links). Für den Fall, dass die durch den Initiatorzerfall erzeugten Radikale besser als die polymeren Abgangsgruppen der RAFT-Agenzien stabilisiert sind, ist eine Armabsplattung unwahrscheinlich.

In Abbildung 80 ist exemplarisch das Ergebnis einer Armabsplattung mit TAPA gezeigt. Aufgrund der Veränderung der Molmassenverteilung der Polymerprobe ist festzustellen, dass die Armabsplattung bei der Polyvinylacetat-Probe erfolgreich verlaufen ist.



**Abbildung 80:** Die hochmolekulare Molmassenverteilung stammt von einer Polyvinylacetat-Probe, die mittels Substanzpolymerisation bei 1000 bar und 60°C unter Verwendung von 1.9 mmol/L AIBN und 2.6 mmol/L **22** (tetrafunktionelles RAFT-Agens mit Benzyl-R-Gruppen) hergestellt wurde. Nachdem ein Teil der Probe in Toluol gelöst wurde und mit dem 50-fachen molaren Überschuss an TAPA für 1 h auf 140°C erhitzt wurde, wurde die niedermolekulare Molmassenverteilung erhalten.

In Tabelle 8 sind die Daten zu den in Abbildung 80 gezeigten Molmassenverteilungen aufgeführt. Am auffälligsten ist sicherlich, dass die abgespaltenen Arme eine deutlich niedrigere Polydispersität als das Sternpolymer aufweisen, wobei durch rein statistische Betrachtungen das Gegenteil erwartet würde. Einer der Hauptgründe für diesen Befund ist dass die Molmassenverteilung der abgespaltenen Arme genau über der Molmassenverteilung des in der ursprünglichen Probe enthaltenen toten Polymers liegt. Eine andere Erklärung für das Vorliegen von eng verteilten Armen bei einer breiten Molekulargewichtsverteilung des Sternpolymeren liegt darin, dass der Einfluss der Langkettenverzweigung auf das Sternpolymer aufgrund der erhöhten Armzahl deutlich größer ist als bei dem linearen Material, wobei dieser

Aspekt bei engverteilten Sternpolymerproben gering sein sollte. Aufgrund der Betrachtung der Halbbandenbreite der Molekulargewichtsverteilungen in Abbildung 80 lässt sich schließen, dass die Molekulargewichtsverteilung des Sternpolymeren deutlich enger ist als die Verteilung der einzelnen Arme, was dafür spricht, dass die hohen *PDI*-Werte des Sternpolymeren durch das tote Material verursacht werden.

	<b>Stern</b>	<b>Arm</b>
$\bar{M}_n / \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$	18	8
$\bar{M}_w / \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$	25	10
$M_{\text{Peak}} / \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$	26	10
<i>PDI</i>	1.38	1.24
$\bar{M}_{n,\text{Stern}} / \bar{M}_{n,\text{Arm}}$	2.3	

**Tabelle 8:** Daten zu den in Abbildung 80 gezeigten Molmassenverteilungen.

Aus Tabelle 8 ist zu entnehmen, dass die Zahl der Arme pro Stern deutlich größer als 2 sein muss. In Analogie zu den Ergebnissen bei den Polystyrol-Proben (vergl. Abbildung 38) wird bei 4-Arm-Sternen eine scheinbare Armzahl von 3 erwartet. Die scheinbare Armzahl in Tabelle 8 beträgt jedoch nur 2.3, was aber zum Teil auf den relativ hohen Anteil an totem Material in der Probe zurückzuführen ist. Eine Berechnung der scheinbaren Armzahl aus den Peak-Maxima würde folglich einen größeren Wert ergeben. Zu beachten ist jedoch, dass die Messunsicherheit bei Armabspaltungen größer ist, als es bei den für Abbildung 38 zugrunde liegenden Experimenten der Fall ist. Dies wurde in Kapitel 6.3 gezeigt. Aufgrund der Unsicherheit der Armabspaltung und den Werten einer aus den Peak-Maxima bestimmten scheinbaren Armzahl von 2.6 folgt, dass der durchschnittliche Verzweigungsgrad des Sternpolymers größer als 3 sein muss. Daraus folgt, dass 4-Arm-Sternpolymere gebildet wurden, wobei über den Anteil an Material mit einem niedrigeren Verzweigungsgrad keine Informationen gewonnen werden können.

## 8 Ausblick

In dieser Arbeit wurden multifunktionelle RAFT-Agenzien dargestellt und in Polymerisationen eingesetzt, um die Synthesemöglichkeiten von Sternhomopolymeren zu optimieren. Darüber hinaus wurden kinetische Parameter erhalten, die das RAFT-Vergleichgewicht und Langkettenverzweigungen beschreiben.

In Kapitel 5.3 wurde ein Experiment vorgestellt, dessen Auswertung zeigt, ob das RAFT-Vergleichgewicht für ein multifunktionelles RAFT-Agens bei niedrigen Monomerumsätzen durchlaufen wird. Die Erkenntnisse bezüglich des RAFT-Vergleichgewichts bezogen sich in dieser Arbeit lediglich auf die Wahl von geeigneten RAFT-Agenzien für Homopolymerisationen. Ein nächster Schritt wäre, diese Betrachtungen auf Block-Copolymerisationen zu übertragen, da bei solchen Systemen zwei RAFT-Vergleichgewichte, nämlich das des ursprünglichen RAFT-Agens und des anschließend als RAFT-Agens eingesetzten homopolymeren RAFT-Agens, vorliegen.

Diese Arbeit hat gezeigt, dass das RAFT-Vergleichgewicht einen entscheidenden Einfluss auf die Topologie des dargestellten Polymeren haben kann. Bei der Synthese von Stern-Block-Copolymeren ist dieser Aspekt aufgrund der zwei Vergleichgewichte noch wichtiger. Wenn mindestens eines der RAFT-Vergleichgewichte nicht schnell durchlaufen wird, sind die gewünschten Strukturen höchstwahrscheinlich nicht zugänglich. Um entsprechende Abschätzungen machen zu können, erscheint es ratsam alle denkbaren Kombinationen an Abgangsgruppen und Monomere zu testen.

Die Bestimmung von Geschwindigkeitskoeffizienten für den Transfer zu Polymer mittels RAFT-Sternpolymerisationen erscheint als einfache und direkte Methode um Informationen über Langkettenverzweigungen bei radikalischen Polymerisationen zu erhalten. Voraussetzung für das Anwenden dieser Methode ist jedoch, dass der Geschwindigkeitskoeffizient für die Propagation des *Mid-Chain*-Radikals bekannt ist. Da diese Voraussetzung nur für wenige Monomere erfüllt ist, erscheint die Bestimmung von Geschwindigkeitskoeffizienten für die Propagation des *Mid-Chain*-Radikals für weitere Monomere sinnvoll. Wünschenswert wäre zudem das Bestimmen der Temperatur- und Druckabhängigkeit für den Geschwindigkeitskoeffizienten des Transfer zu Polymer Schrittes.

Das eigentliche Interesse an Sternpolymeren besteht aufgrund des besonderen rheologischen Verhaltens dieser Materialien. Somit erscheint ein ausgiebiges Prüfen der Materialeigenschaften von RAFT-Sternpolymeren sinnvoll. Dafür sind i.d.R. große Substanzmengen erforderlich, weshalb Sternpolymere bislang nicht sehr ausführlich

untersucht wurden. Eine Hochskalierung der in dieser Arbeit durchgeführten Synthesen und Polymerisationen auf technisch relevante Mengen sollte jedoch ohne größere Probleme möglich sein. Folglich bietet es sich an, verstärkt rheologische Untersuchungen an den in dieser Arbeit entwickelten Sternpolymeren durchzuführen.

Bei der Synthese von neuen RAFT-Agenzien empfiehlt es sich, vor allem die Abgangsgruppen zu optimieren. Gegebenenfalls können Abgangsgruppen mit weiteren funktionellen Gruppen, wie z.B. fluoreszierenden oder quervernetzbaaren Gruppen, synthetisiert werden, um neue Einsatzgebiete für RAFT-Sternpolymere zu erschließen. Da die Reaktivität eines Radikals kettenlängenabhängig ist, wäre auch die Synthese von RAFT-Agenzien mit oligomeren Abgangsgruppen von Interesse, um das RAFT-Vorgleichgewicht zu optimieren. Die Variation der stabilisierenden Gruppen ist nur sinnvoll, wenn eine bessere Reaktionskontrolle mit diesen RAFT-Agenzien erzielt werden kann. Bei der laufenden Suche nach RAFT-Agenzien, die zur Synthese von möglichst vielarmigen Sternpolymeren geeignet sind, ist zu bedenken, dass Reaktionen wie Transfer zu Polymer bei solchen Systemen verstärkt auftreten werden. Das kann dazu führen, dass sich u.U. vielarmige Sternpolymere mittels des *Core-First* Ansatzes via radikalischer Polymerisation nicht wohldefiniert darstellen lassen. Somit empfiehlt sich, zumindest für Vorversuche mit neuen Monomeren, die leicht zugänglichen, in dieser Arbeit vorgestellten tetra- und hexafunktionellen-RAFT-Agenzien zu verwenden.

## 9 Anhang

### 9.1 Chemikalien

#### 9.1.1 Monomere und Initiatoren

Styrol (Fluka, >98%) und Styrol-d<sub>8</sub> (Aldrich, 98%) wurden unmittelbar vor Verwendung mittels Durchlauf durch eine mit *Inhibitorremover* (Aldrich, für *tert*-Catechol) gefüllte Säule vom Inhibitor befreit.

Methylacrylat (Fluka, ≥99.0%), Butylacrylat (Fluka, ≥99.0%), Dodecylacrylat (Fluka, ≥90.0%, wobei die Hauptverunreinigung Tetradecylacrylat darstellt) und Vinylacetat (Aldrich, 98%) wurden unmittelbar vor Verwendung mittels Durchlauf durch eine mit *Inhibitorremover* (Aldrich, für Hydrochinon) gefüllte Säule vom Inhibitor befreit.

AIBN (Merck) wurde vor Verwendung in Diisopropylether umkristallisiert. Die Reinheit des AIBN wurde mittels <sup>1</sup>H-NMR auf 98% bestimmt.

ACCN (Aldrich, 98%) wurde ohne vorherige Reinigung verwendet.

#### 9.1.2 Chemikalien

Dipentaerythritol-hexakis(3-mercaptopropionat) wurde von Wako Chemicals bezogen und ohne vorherige Reinigung verwendet. Alle anderen in dieser Arbeit verwendeten Edukte wurden von Aldrich bezogen und ohne vorherige Reinigung verwendet. Lösungsmittel wurden von VWR, Acros, Merck, ABCR und Aldrich bezogen, und je nach Reinheit und Verwendungszweck nach den üblichen Methoden getrocknet und gereinigt.

Für präparative säulenchromatographische Trennungen wurde Kieselgel 60 (70-230 mesh, 600 nm) verwendet. „Kieselgel F<sub>254</sub>“ Fertigplatten (Merck) wurden für Dünnschichtchromatogramme eingesetzt.

### 9.2 Polymerisationen

#### 9.2.1 Allgemeine Vorgehensweise bei Polymerisationen

Der Initiator und das RAFT-Agens wurden auf einer Analysenwaage der Firma Sartorius (Analytic AC 210 S) abgewogen. Alle Monomere wurden vor der Polymerisation in einen 250 mL-Einhals-Entgasungskolben gefüllt und mittels dreimaligem „freeze-pump-and-thaw“-Zyklus an einer Hochvakuumpumpe (Edwards, EXC 120) von Sauerstoff befreit. Die

Reaktionslösungen wurden in einer mit Argon befüllten Handschuhbox (max. 1.5 ppm Sauerstoff) *Lab Master 130* der Firma Braun angesetzt.

### 9.2.2 Polymerisationen bei Atmosphärendruck

Die Reaktionsmischungen wurden in Schraubdeckelgläser der Firma Neolab aufgeteilt. Die Schraubdeckelgläser wurden mit den entsprechenden gasundurchlässigen Deckeln in der Handschuhbox verschlossen. Die Polymerisationen wurden in einem Thermoblock der Firma Neolab (Rotilabo® *Block-Heater H 250*) durchgeführt. Dafür wurde der Thermoblock auf die gewünschte Polymerisationstemperatur eingestellt. Die Genauigkeit der Temperaturreglung beträgt dabei  $\pm 0.1\text{K}$ . Bei Erreichen der gewünschten Temperatur wurden alle Schraubdeckelgläser einer Messreihe zeitgleich in die entsprechenden Bohrungen des Thermoblocks gegeben. Nach den angegebenen Zeiten wurden diese aus dem Thermoblock entfernt und zum Reaktionsabbruch in ein Eisbad gestellt.

### 9.2.3 Hochdruckpolymerisationen

Für Hochdruckpolymerisationen wurde die Polymerisationslösung in einen an beiden Enden mit Quarz-Fenstern verschlossenen 12 mm langen Teflon-Schlauch gefüllt. Dieses als Innenzelle bezeichnete Reaktionsgefäß wurde in eine mit *n*-Heptan gefüllte Hochdruckzelle gegeben. Die Hochdruckzelle verfügt an beiden Enden über Saphir-Fenster, um den Monomerumsatz mittels FT-NIR-Spektroskopie zu bestimmen. Die verwendete Hochdruckausrüstung wurde im Detail von Buback und Hinton beschrieben<sup>[159]</sup>.

### 9.2.4 Umsatzbestimmungen

#### 9.2.4.1 Gravimetrie

Routinemäßig wurde der Monomerumsatz gravimetrisch bestimmt. Dazu wurden nach erfolgter Polymerisation die Reaktionslösung in dafür vorgesehene Aluminiumschalen der Firma Neolab gegeben. Nachdem die Polymerproben bis zur Massenkonstanz getrocknet wurden, erfolgte die Bestimmung der Monomerumsatzes. Die Wägungen wurden an einer Sartorius Waage (Analytic AC 210 S) durchgeführt.

### 9.2.4.2 Gelpermeationschromatographie (GPC)

Da aufgrund des geringen Dampfdrucks von Dodecylacrylat das Polymer nicht quantitativ vom Monomer getrennt werden konnte und somit eine gravimetrische Bestimmung des Monomerumsatzes nicht möglich war, wurde dieser mittels geeichter Integrale des RI-Detektorsignals der GPC-Anlage bestimmt.

### 9.2.4.3 Fourier-Transformierte-Nahinfrarotspektroskopie (FT-NIR)

Bei Hochdruckpolymerisationen wäre aufgrund der geringen eingesetzten Substanzmengen eine gravimetrische Umsatzbestimmung nicht zuverlässig gewesen. Deshalb wurde der Monomerumsatz mittels FT-NIR-Spektroskopie an einem Bruker IFS-88 FT bestimmt. Um Wärmetransport von der geheizten Hochdruckzelle auf das Spektrometer zu verhindern, wurde eine wassergekühlte Halterung für Hochdruckzellen verwendet. Das Spektrometer wurde kontinuierlich mit CO<sub>2</sub>- und wasserfreier Luft gespült. Es wurde eine Halogenlampe, ein siliziumbeschichteter CaF<sub>2</sub> Strahlteiler und ein InSb Detektor verwendet. Der Aufbau ist auf die Aufnahmen von Spektren im Wellenzahlen Bereich von 4000 bis 10000 cm<sup>-1</sup> optimiert. Die Datenaufnahme und Verarbeitung erfolgte mittels der Opus Software. Detailliert Beschreibung der Umsatzbestimmung ist in anderen Arbeiten zu finden<sup>[144,160,165]</sup>.

## 9.3 Charakterisierung und Analytik

### 9.3.1 GPC-Analyse

Für die routinemäßige Aufnahme der Molmassenverteilung der Polymerproben wurde eine GPC-Anlage bestehend aus einer Waters 515 HPLC Pumpe, einem JASCO AS-2055-plus Autosampler, einem Waters 2410 Differenzial-Refraktometer und einem Viscotek VE3210 UV/VIS-Detektor verwendet. Das System ist mit einer Vorsäule und drei Trennsäulen ausgestattet: (1) PSS SDV, 8×50 mm, 5 μ, (2) PSS SDV, 8×300 mm, 5 μ, 10<sup>5</sup> Å, (3) PSS SDV, 8×300 mm, 5 μ, 10<sup>3</sup> Å, (4) PSS SDV, 8×300 mm, 5 μ, 10<sup>2</sup> Å. Bei der benutzten Säulenkombination betrug die axiale Verbreiterung aufgrund von Diffusion  $\sigma = 0.03 - 0.04$ <sup>[161]</sup>. Als Laufmittel wurde Tetrahydrofuran (THF, Carl Roth, Rotipuran, stabilisiert mit 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol), bei 35 °C mit einem Fluss von 1 mL·min<sup>-1</sup> verwendet. Die Auswertung erfolgte mittels Kalibrierung gegen Polystyrol-Standards (PSS, Mainz, Mark-Houwink-Koeffizienten:  $K = 0.01140 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $\alpha = 0.716$ ). Die Datenaufnahme und -verarbeitung erfolgte mittels der Software WinGPC 6.20 (PSS, Mainz).

Monomer	$\alpha$	$K / \text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$	Quelle
Methylacrylat	0.696	0.0168	162
Butylacrylat	0.700	0.0122	163
Dodecylacrylat	0.585	0.0292	164
Vinylacetat	0.660	0.0224	165

Zur Überprüfung der Ergebnisse der gegen lineare Standards geeichten GPC-Anlage, wurden Messungen in Kooperation mit Prof. Dr. P. Schoenemarkers und R. Edam an einem GPC-Tripeldetektions-Aufbau durchgeführt. Dieser GPC-Aufbau bestand aus 3 Säulen (Resipore, minimix-C, minimix-B) und den Detektoren RID10a, VISCOTEK-RLS und VISCOCHIP der Firma Viscotek.

### 9.3.2 Armabspaltung

Um eine Zerlegung von Sternpolymeren für analytische Zwecke durchzuführen, wurden ca. 20 mg Sternpolymer und 20 mg des jeweils genannten Initiators in 5 mL Toluol gelöst. Das Probenglas wurde mit einem Teflon/Gummi Septum verschlossen und die Reaktionslösung 10 min mit Stickstoff gespült. Anschließend wurde die Probe für mindestens 2 Halbwertszeiten des Initiators im Thermoblock erhitzt. Die Proben wurden nach der Reaktion gefiltert und im Vakuum von Lösungsmitteln befreit.

### 9.3.3 NMR-Spektroskopie

NMR-Spektren wurden am Institut für organische und biomolekulare Chemie der Georg-August-Universität Göttingen an einem Varian Unity 300 oder einem Varian Unity 200 NMR-Spektrometer aufgenommen. Die Konzentration der zu Analysensubstanz betrug in der Regel ca. 1 gew.-%.

### 9.3.4 Massenspektrometrie

Massenspektrometrie-Messungen wurden auf einem Elektrosprayionisations- *Ion Trap*-Massenspektrometer (Modell MAT 95) der Firma Finnigan am Institut für Organische und Biomolekulare Chemie der Georg-August-Universität Göttingen durchgeführt.

### **9.3.5 Elementaranalyse**

Elementaranalysen erfolgten am Institut für Anorganische Chemie der Georg-August-Universität Göttingen. Für die Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoff-Gehalts wurde ein CHN-O-Rapid Analyser der Firma Heraeus und ein METROHM 662 Photometer mit 636 Tiroprocessor verwendet. Der Schwefelgehalt wurde nach Schöniger mittels Verbrennung der Probe und anschließender Titration bestimmt.

## **9.4 Verwendete Computerprogramme**

Für kinetische Modellierungen wurde das Programmpaket PREDICI<sup>®</sup>, Version 6.4.4. mit dem Parameterabschätzungs-Modul, verwendet. Für die Peak-Zerlegung und Peak-Anpassung wurde ORIGIN<sup>®</sup> Version 7.0 eingesetzt.

## 9.5 Verwendete Abkürzungen

ACCN	<i>N,N'</i> -Azobiscyclohexancarbonitril
AIBN	<i>N,N'</i> -Azobisisobutyronitril
ATRP	Atom Transfer Radical Polymerization
$C_{tr}$	Übertragungskonstante
$c_x$ ; $[X]$	Konzentration von X
$c_x^0$ ; $[X]_0$	Einwaagekonzentration von X
$\delta$	chemische Verschiebung
$d$	Anzahl der bei der Terminierung gebildeten Polymerketten
ESI-MS	Elektrospray-Ionisation-Massenspektrometrie
$f$	Initiatoreffektivität
FT-IR	Fourier-Transformation-Infrarotspektroskopie
$g_H$	Verhältnis der hydrodynamischen Radien von Sternpolymeren und linearen Polymeren gleicher Molmasse
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
$I^\bullet$	Primärradikal
$I_2$	Initiatormolekül
$k_{ad}$	Geschwindigkeitskoeffizient der Additionsreaktion an ein RAFT-Agens
$k_d$	Geschwindigkeitskoeffizient des Initiatorszerfalls
$k_{-ad}$	Geschwindigkeitskoeffizient der Fragmentierung eines RAFT-Intermediats
$k_p$	Geschwindigkeitskoeffizient der Propagation
$k_t$	Geschwindigkeitskoeffizient der Terminierung
$k_{tr}$	Geschwindigkeitskoeffizient der Transferreaktion
$m$	Masse
M	Monomer
MA	Methylacrylat
MADIX	Macromolecular Design via the Interchange of Xanthates
$\bar{M}_n$	Zahlenmittelwert der Molmasse (kurz: mittlere Molmasse)
$\bar{M}_n^{theo}$	Theoretische mittlere Molmasse
$\bar{M}_w$	Gewichtsmittelwert der Molmasse
NMR	Kernmagnetische Resonanzspektroskopie
NMP	Nitroxide Mediated Polymerization

---

$\bar{P}_n$	Polymerisationsgrad
<i>PDI</i>	Polydispersitätsindex
PS	Polystyrol
PVAc	Polyvinylacetat
$R_f$	Retention Factor
$R_H$	hydrodynamische Radius
R-Gruppe	Abgangsgruppe eines RAFT-Agens
RAFT	Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer
RI	Brechungsindex (Refractive Index)
Sty	Styrol
<i>t</i>	Reaktionszeit
<i>T</i>	Temperatur
$R_d$	Radikalbildungsgeschwindigkeit
TAPA	<i>tert</i> -Amylperoxyacetat
THF	Tetrahydrofuran
<i>U; X</i>	Monomerumsatz
VAc	Vinylacetat
Z-Gruppe	Stabilisierende Gruppe eines RAFT-Agens



## 10 Literaturverzeichnis

- [1] H.-P. Hsu, P. Grassberger, *Europhys. Lett.* **2004**, *66* (6), 874.
- [2] A. Hirao, M. Hayumi, Y. Tokuda, N. Haraguchi, T. Higashihara, S. Ryu, *Polymer Journal* **2002**, *9*, 633.
- [3] C. Huang, H. Lee, S. Kuo, H. Xu, F. Chang, *Polymer* **2004**, *45*, 2261.
- [4] J. Schaeffgen, P. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **1948**, *70*, 2709.
- [5] D. H. Solomon, E. Rizzardo, P. Cacioli, *U.S. Patent* 4, 581, 429, **1986**.
- [6] M. K. Georges, R. P. N. Veregin, P. M. Kazmaier, G. K. Hamer, *Macromolecules* **1993**, *26*, 2987.
- [7] C. J. Hawker, A. W. Bosman, E Harth, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3661.
- [8] M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Macromolecules* **1995**, *28*, 1721.
- [9] J. S. Wang, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5614.
- [10] R. T. A. Mayadunne, E. Rizzardo, J. Chiefari, Y. K. Chong, G. Moad, S. H. Thang, *Macromolecules* **1999**, *32*, 6977.
- [11] D. Boschmann, *Diplomarbeit*, Göttingen (2004).
- [12] C. Barner-Kowollik, T. P. Davis, J. P. A. Heuts, M. H. Stenzel, P. Vana, M. Whittaker, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **2003**, *41*, 365.
- [13] F. E. Matthews, E. H. Strange, *British Patent* 1024790, **1910**.
- [14] C. Harries, *Liebigs Ann. Chem.* **1911**, *38*, 213.
- [15] K. Matyjaszewski, A. H. E. Müller, *Macromolecular Nomenclature Note No. 12*, The Nomenclature Committee of the ACS Division of Polymer Chemistry.
- [16] M. Szwarc, M. Levey, R. Milkovich, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 2656.
- [17] D. Baskaran, A. H. E. Müller, *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 173.
- [18] J. Roovers, N. Hadjichristidis, L. Fetters, *Macromolecules*, **1983**, *16*, 214.
- [19] R. Zelinski, C. Wofford, *J. Poly. Sci. A.* **1965**, *3*, 93.
- [20] X. Zhang, J. Xia, K. Matyjaszewsky, *Macromolecules* **2000**, *33*, 2340.
- [21] A. Bosman, A. Heumann, G. Klaerner, D. Benoit, J. Frechet, C. Hawker *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6461.
- [22] N. Hadjichristidis, M. Pitsikalis, S. Pispas, H. Iatrou, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3747.
- [23] A. Nikopoulou, H. Iatrou, D. J. Lohse, N. Hadjichristidis, *J. Poly. Sci. A.* **2007**, *45*, 3513.

- [24] A. Hirao, K. Sugiyama, Y. Tsunoda, A. Matsuo, T. Watanabe, *J. Poly. Sci. A* **2006**, *44*, 6659.
- [25] D. Nguyen, *Dissertation*, Göttingen (2007).
- [26] M. Buback, B. Fischer, S. Hinrichs, S. Jauer, J. Meijer, J. Sandmann, *Macromol. Chem. Phys.* **2007**, *208*, 772.
- [27] O. F. Olaj, I. Bitai, and F. Hinkelmann, *Makromol. Chem.* **1987**, *188*, 1689.
- [28] T. K. Goh, A. P. Sulisto, A. Blencowe, J. W. Johnson, G. C. Qiao, *Macromolecules*, **2007**, *40*, 7819.
- [29] K. Matyjaszewski, J. Wang, T. Grimaud, D. Shipp, *Macromolecules* **1998**, *31*, 1527.
- [30] H. Schlaad, B. Schmidt, A. Muller, *Angewandte Chemie – Int. Ed.* **1998**, *37*, 1389
- [31] N. Ide, T. Fukuda, *Macromolecules* **1999**, *32*, 95
- [32] H. Fischer, *Macromolecules* **1997**, *30*, 5666.
- [33] H. Fischer, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3581.
- [34] T. Otsu, M. Yoshida, *Macromol. Chem. Rapid Commun.* **1982**, *3*, 127.
- [35] T. Otsu, M. Yoshioka, *Eur. Polym. J.* **1982**, *3*, 133.
- [36] P.-E. Dufils, N. Chagneux, D. Gignes, T. Trimaille, S. R. A. Marque, D. Bertin, P. Tordo, *Polymer* **2007**, *48*, 5219.
- [37] T. Fukuda, C. Yoshikawa, Y. Kwak, A. Goto, Y. Tsujii, "Mechanisms and kinetics of Living Radical Polymerization: Absolute Comparison of Theory and Experiment" in *Advances in Controlled/Living Radical Polymerization*, K. Matyjaszewski, ACS Symposium Series 854, **2003**.
- [38] T. Otsu, T. Tazaki, M. Yoshioka, *Chem. Express* **1990**, *5*, 801.
- [39] K. Matyjaszewski, J. Xia, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2921.
- [40] W. A. Braunecker, K. Matyjaszewski, *Prog. Poly. Sci.* **2007**, *32*, 93.
- [41] H. Gao, S. Ohno, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15111.
- [42] H. Gao, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2007**, *40*, 399.
- [43] Y. Amamoto, Y. Higaki, Y. Matsuda, H. Otsuka, A. Takahara, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13298.
- [44] S. Strandman, H. Tenhu, *Polymer* **2007**, *48*, 3938.
- [45] L. R. H. High, S. J. Holder, H. V. Penfold, *Macromolecules* **2007**, *40*, 7157.
- [46] X. Tang, L. Gao, N. Han, X. Fan, Q. Zhou, *J. Poly. Sci. A* **2007**, *45*, 3342.
- [47] C.-H. Zhao, A. Wakamiya, S. Yamaguchi, *Macromolecules* **2007**, *40*, 3898.

- [48] S. Hietala, P. Mononen, S. Strandman, P. Järvi, M. Torkkeli, K. Jankova, S. Hvilsted, H. Tenhu, *Polymer* **2007**, *48*, 4087.
- [49] M. C. Iovu, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2003**, *36*, 9346.
- [50] T. Otsu, M. Yoshida, T. Tazaki, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1982**, *3*, 133.
- [51] G. Moad, J. Chiefari, Y. K. J. Chong, J. Krstina, R. T. A. Mayadunne, A. Postma, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Polymer Int.* **2000**, *49*, 993.
- [52] Y. K. Chong, T. P. T. Le, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Macromolecules* **1999**, *32*, 2071.
- [53] P. Delduc, C. Tailhan, S. Z. Zard, *Chem. Comm.* **1988**, 308.
- [54] J. Chiefari, Y. K. Chong, F. Ercole, J. Kristina, 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.
- [55] K. Matyjaszewski, *ACS Sym. Ser.* **2003**, *854*, 2.
- [56] P. Vana, T. P. Davis, C. Barner-Kowollik, *Macromolecular Theory and Simulations* **2002**, *11*, 823.
- [57] E. Rizzardo, M. Chen, B. Chong, G. Moad, M. Skidmore, S. H. Thang, *Macromol. Symp.* **2007**, *248*, 104.
- [58] P. Vana, J. F. Quinn, T. P. Davis, C. Barner-Kowollik, *Aus. J. Chem.* **2002**, *55*, 425.
- [59] Y. K. Chong, J. Krstina, T. P. T. Le, G. Moad, A. Postma, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Macromolecules* **2003**, *36*, 2256.
- [60] J. Chiefari, R. T. A. Mayadunne, C. L. Moad, G. Moad, E. Rizzardo, A. Postma, M. A. Skidmore, S. H. Thang, *Macromolecules* **2003**, *36*, 2273.
- [61] C. Barner-Kowollik, J. F. Quinn, D. R. Morsley, T. P. Davis, *J. Poly. Sci. A.* **2001**, *39*, 1353.
- [62] C. Barner-Kowollik, J. F. Quinn, T. L. U. Nguyen, J. P. A. Heuts, T. P. Davis, *Macromolecules* **2001**, *34*, 7849.
- [63] M. J. Monteiro, H. de Brouwer, *Macromolecules* **2001**, *34*, 349.
- [64] Y. Kwak, A. Goto, Y. Tsujii, Y. Murata, K. Komatsu, T. Fukuda, *Macromolecules* **2002**, *35*, 3026.
- [65] M. Destarac, D. Taton, S. Z. Zard, *Polym. Prepr.* **2002**, *43*, 116.
- [66] A. Favier, C. Barner-Kowollik, T. Davis, M. Stenzel, *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, *205*, 925.
- [67] M. Coote, L. Radom, *Macromolecules* **2004**, *37*, 590.

- [68] J. B. McLeary, F. Calitz, J. M. McKenzie, M. P. Tonge, R. D. Sanderson, B. Klumperman, *Macromolecules* **2004**, *37*, 2383.
- [69] J. B. McLeary, J. M. McKenzie, M. P. Tonge, R. D. Sanderson, B. Klumperman *Chem. Comm.* **2004**, 1950.
- [70] J. B. McLeary, F. M. Calitz, J. M. McKenzie, M. P. Tonge, R. D. Sanderson, B. Klumperman, *Macromolecules* **2005**, *38*, 3151.
- [71] M. L. Coote, E. I. Izgorodina, E. H. Krenske, M. Busch, C. Barner-Kowollik, *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27*, 1015.
- [72] J. B. McLeary, M. P. Tonge, B. Klumperman *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27*, 1233.
- [73] B. Klumperman, J. B. McLeary, E. T. A. van den Dungen, G. Pound, *Macromol. Symp.* **2007**, *248*, 141.
- [74] C. Barner-Kowollik, M. L. Coote, T. P. Davis, L. Radom, P. Vana, *J. Poly. Sci. A.* **2003**, *44*, 2828.
- [75] T. Arita, S. Beuermann, M. Buback, P. Vana, *e-Polymers* **2004**, *003*, 1.
- [76] C. Barner-Kowollik, M. Buback, B. Charleux, M. L. Coote, M. Drache, T. Fukuda, A. Goto, B. Klumperman, A. B. Lowe, J. B. McLeary, G. Moad, M. J. Monteiro, R. D. Sanderson, M. P. Tonge, P. Vana, *J. Poly. Sci. A.* **2006**, *44*, 5809.
- [77] A. Feldermann, M. L. Coote, M. H. Stenzel, T. P. Davis, C. Barner-Kowollik *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15913.
- [78] F. M. Calitz, M. P. Tonge, R. D. Sanderson, *Macromolecules* **2003**, *36*, 5.
- [79] M. J. Monteiro, R. Bussels, S. Beuermann, M. Buback, *Aust. J. Chem.* **2002**, *55*, 433.
- [80] C. Barner-Kowollik, P. Vana, J. F. Quinn, T. P. Davis, *J. Poly. Sci. A.* **2002**, *40*, 1058.
- [81] A. Ah Toy, P. Vana, Thomas P. Davis, and C. Barner-Kowollik, *Macromolecules* **2004**, *37*, 744.
- [82] Y. Kwak, A. Goto, T. Fukuda, *Macromolecules* **2004**, *37*, 1219.
- [83] T. P. Davis, C. Barner-Kowollik, T. L. Uyen Nguyen, M. H. Stenzel, J. F. Quinn, P. Vana, *Advances in Controlled/Living Radical Polymerization (ACS Symposium Series)*, **2003**, *854*, 551-569.
- [84] H. de Brouwer, J. M. A. Schellekens, B. Klumperman, M. J. Monteiro, A. L. German, *J. Poly. Sci. A.* **2000**, *38*, 3596.

- [85] M. Buback, P. Vana, *Macromol. Rapid. Commun.* **2006**, *27*, 1299.
- [86] M. Buback, O. Janssen, R. Oswald, S. Schmatz, P. Vana, *Macromol. Symp.* **2007**, *248*, 158.
- [87] M. Stenzel, T. Davis, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2002**, *40*, 4498.
- [88] M. G. Fröhlich, P. Vana, G. Zifferer *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 164906.
- [89] G. Johnston-Hall, M. J. Monteiro, *Macromolecules* **2008**, *41*, 727.
- [90] D. H. Nguyen, P. Vana, *Polym. Adv. Technol.* **2006**, *17*, 625.
- [91] H. Mori, H. Ookuma, T. Endo *Macromol. Symp.* **2007**, *249-250*, 406.
- [92] R. Fleet, J. B. McLeary, V. Grumel, W. G. Weber, H. Matahwe, R. D. Sanderson, *Macromol. Symp.* **2007**, *255*, 8.
- [93] M. Jesberger, L. Barner, M. H. Stenzel, E. Malmström, T. D. Davis, C. Barner-Kowollik, *J. Poly. Sci. A.* **2003**, *41*, 3847.
- [94] V. Darcos, A. Dureault, D. Taton, Y. Gnanou, P. Marchand, A.-M. Caminade, J.-P. Majoral, M. Destarac, F. Leising, *Chem. Comm.* **2004**, 2110.
- [95] M. H. Stenzel-Rosenbaum, T. P. Davis, A. G. Fane, V. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3428.
- [96] C. Barner-Kowollik, H. Dalton, T. P. Davis, M. H. Stenzel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3664.
- [97] H. Lord, J. Quinn, S. Angus, M. Whittaker, M. Stenzel, T. Davis, *J. Mater. Sci.*, **2003**, *13*, 2819.
- [98] M. Chen, K. Ghiggino, A. Launikonis, A. Mau, E. Rizzardo, W. Sasse, S. Thang, G. Wilson, *J. Mater. Sci.* **2003**, *13*, 2696.
- [99] C. McCormick, A. Lowe, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 312.
- [100] Y. Li, Y. Wang, C. Pan, *J. Poly. Sci. A.* **2003**, *41*, 1243.
- [101] K. Matyjaszewski, "General Concepts and History of Living Radical Polymerization" in *Handbook of Radical Polymerization* K. Matyjaszewski, T. P. Davis, Wiley-Interscience, Hoboken, **2002**, 361.
- [102] C. Barner-Kowollik, P. Vana, T. P. Davis, "Kinetics of Free Radical Polymerization" in *Handbook of Radical Polymerization* K. Matyjaszewski, T. P. Davis, Wiley- Interscience: Hoboken, **2002**.
- [103] W. H. Stockmayer, M. Fixman, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1953**, *57*, 334.
- [104] P.-G. de Gennes, *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 572.
- [105] J. F. Douglas, J. Roovers, K. F. Freed, *Macromolecules*, **1990**, *23*, 4168.

- [106] G. Zifferer, *Macromol. Theory Simul.* **1999**, *8*, 433.
- [107] J. J. Freire, *Adv. Polym. Sci.* **143**, 35 (1999).
- [108] B. H. Zimm, W. H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.* **1949**, *17*, 1301.
- [109] K. Shidam K. Ohno, Y. Kawazoe, Y. Nakamura, *Polymer* **2004**, *45*, 1729.
- [110] A. Sugawara, K. Hasegawa, K. Suzuki, Y. Takahashi, R. Sato, *Bull. Chem. Soc. Jap.* 1987, *60*, 435.
- [111] X. Hao, E. Malmstroem, T. P. Davis, M. H. Stenzel, C. Barner-Kowollik, *Aust. J. Chem.* **2005**, *58*, 483.
- [112] J. Bernard, X. Hao, T. P. Davis, C. Barner-Kowollik, M. H. Stenzel, *Biomacromolecules* **2006**, *7*, 232.
- [113] R. T. A. Mayadunne, G. Moad, E. Rizzardo, *Tetrahed. Lett.* **2002**, *43*, 6811.
- [114] F. Becker, *Laborbuch*, Göttingen.(2004).
- [115] M. Destarac, C. Brochon, J.-M. Catala, A. Wilczewska, S. Z. Zard, *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, *203*, 2281.
- [116] R. Fleet, J. B. McLeary, V. Grumel, W. G. Weber, H. Matahwe, R. D. Sanderson, *Macromol. Symp.* **2007**, *255*, 8.
- [117] G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Aust. J. Chem.* **2005**, *58*, 379.
- [118] Initiators, **2006**, [www.akzonobel.com](http://www.akzonobel.com).
- [119] M. Buback, F. D. Kuchta, *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *198*, 1455.
- [120] 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, *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, *196*, 3267.
- [121] F.-D. Kuchta, *Dissertation*, Göttingen (1995).
- [122] T. Arita, M. Buback, O. Janssen, P. Vana, *Macromol. Rapid. Commun.* **2004**, *25*, 1376.
- [123] R. T. A. Mayadunne, J. Jeffery, G. Moad, E. Rizzardo, *Macromolecules* **2003**, *36*, 1505.
- [124] M. R. Whittaker, M. J. Monteiro, *Langmuir*, **2006**, *22*, 9746.
- [125] M. Drache, G. Schmidt-Naake, *Macromol. Symp.* **2007**, *259*, 397.
- [126] S. W. Prescott, *Macromolecules* **2003**, *36*, 96081.
- [127] M. L. Coote, *Macromolecules* **2004**, *37*, 5023.
- [128] M. Drache, G. Schmidt-Naake, M. Buback, P. Vana, *Polymer* **2005**, *46*, 8483.
- [129] O. F. Olaj, I. Schnoll-Bitai, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1990**, *11*, 459.

- [130] M. G. Fröhlich, P. Vana, G. Zifferer, *Macromol. Theory Simul.* **2007**, *16*, 610.
- [131] A. Takano, M. Okada, T. Nose, *Polymer*, **1992**, *33*, 783.
- [132] I. Teraoka, *Macromolecules* **2004**, *37*, 6632.
- [133] J. M. Asua, S. Beuermann, M. Buback, P. Castignolles, B. Charleux, R. G. Gilbert, R. A. Hutchinson, J. R. Leiza, A. N. Nikitin, J.-P. Varion, A. M. van Herk, *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, *205*, 2151.
- [134] A. N. Nikitin, R. A. Hutchinson, M. Buback, P. Hesse, *Macromolecules* **2007**, *40*, 8631.
- [135] G. Qi, C. W. Jones, F. J. Schrock, *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 1010.
- [136] A. Postma, T. P. Davis, G. X. Li, G. Moad, M. S. O'Shea, *Macromolecules* **2006**, *39*, 5307.
- [137] E. A. Grulke, J. Brandrup, E. H. Immergut, *Polymer Handbook*. 4th ed.; Wiley-Interscience: New York ; Chichester, 1999.
- [138] H. Fischer, L. Radom, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 1340.
- [139] T. Junkers, A. Theis, M. Buback, T. P. Davis, M. H. Stenzel, P. Vana, C. Barner-Kowollik, *Macromolecules* **2005**, *38*, 9497.
- [140] A. N. Nikitin, R. A. Hutchinson, *Macromol. Theory Simul.* **2006**, *15*, 128.
- [141] M. Buback, P. Hesse, T. Junkers, P. Vana, *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27*, 182.
- [142] G. Arzamendi, J. Forcada, J. M. Asua, *Macromolecules* **1994**, *27*, 6068.
- [143] R. X. E. Willemse, A. M. van Herk, E. Panchenko, T. Junkers, M. Buback, *Macromolecules* **2005**, *38*, 5098.
- [144] E. Müller, *Dissertation*, Göttingen (2005).
- [145] N. M. Ahmad, F. Heatley, P. A. Lovell, *Macromolecules* **1998**, *31*, 2822.
- [146] C. Farcet, J. Belleney, B. Charleux, R. Pirri, *Macromolecules* **2002**, *35*, 4912.
- [147] M. A. Pinto, R. Li, C. D. Immanuel, P. A. Lovell, F. J. Schork, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 509.
- [148] D. Britton, F. Heatley, P. A. Lovell, *Macromolecules* **2000**, *33*, 5048.
- [149] S. Beuermann, M. Buback, D. Nelke, *Macromolecules*, **2001**, *34*, 6637.
- [150] M. H. Stenzel, L. Cummins, G. E. Roberts, T. P. Davis, P. Vana, C. Barner-Kowollik, *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, *204*, 1160.
- [151] R. G. López, M. E. Trevino, R. D. Peralta, L. C. Cesteros, I. Katime, J. Flores, E. Mendizábal, J. E. Puig, *Macromolecules* **2000**, *33*, 2848.

- [152] H. Tobita, *Polymer* **1994**, 35, 3032.
- [153] D. Britton, F. Heatley, P. A. Lovell, *Macromolecules* **1998**, 31, 2828.
- [154] D. Boschmann, P. Vana, *Polymer Bulletin* **2005**, 53, 231.
- [155] M. Buback, H. Frauendorf, P. Vana, *J. Poly. Sci. A* **2004**, 42, 4266.
- [156] G. Zhou, I. Harruna, *Anal. Chem.* **2007**, 79, 2722.
- [157] H. Chaffey-Millar, G. Heart-Smith, C. Barner-Kowollik, *J. Poly. Sci. A* **2008**, 46, 1873.
- [158] D. Nugyen, *Dissertation*, Göttingen (2007).
- [159] M. Buback, C. Hinton, *High-pressure Techniques in Chemistry and Physics – A practical approach*, B. W. Holzapfel and N. S. Isaacs, Oxford University Press **1997**.
- [160] O. Janssen, *Diplomarbeit*, Göttingen (2004).
- [161] M. Buback, M. Busch, R.A. Lämmel, *Macromol. Theory Simul.* **1996**, 5, 845.
- [162] M. Buback, A. Feldermann, C. Barner-Kowollik, I. Lacik *Macromolecules* **2001**, 34, 5439.
- [163] R. A. Hutchinson, J. H. McMinn, D. A. Paquet Jr., S. Beuermann, C. Jackson *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, 36, 1103.
- [164] M. Buback, C. H. Kurz, C. Schmaltz *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, 199, 1721.
- [165] D. Nelke *Dissertation*, Göttingen (2003).





## **Danksagung**

Mein besonderer Dank gilt meinem Lehrer und Doktorvater PD Dr. P. Vana für die interessante Aufgabenstellung, stete Diskussionsbereitschaft und freundliche Unterstützung.

Des Weiteren danke ich Herrn Prof. Dr. M. Buback für die hilfreichen Diskussionen und die Förderung dieser Arbeit.

Meinen Kooperationspartnern Prof. Dr. P. Schoenmakers, Dr. M. Drache, Dr. F. Stadtler, R. Edam und H. Rost danke ich für die gute und produktive Zusammenarbeit.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft bin ich für die Unterstützung im Rahmen des Europäischen Graduiertenkollegs „Microstructural Control in Free-Radical Polymerization“ zu Dank verpflichtet. Mein Dank gilt auch den Mitgliedern des Europäischen Graduiertenkollegs für die vielen hilfreichen wissenschaftlichen Vorträge und Diskussionen.

Meinen Bürokollegen S. Hinrichs, S. Jauer, G. Noel, M. Mänz und H. Rohmann danke ich für die angenehme und produktive Arbeitsatmosphäre und die vielen hilfreichen wissenschaftlichen und privaten Diskussionen. Ebenfalls in positiver Erinnerung werde ich meine langjährigen Abteilungskollegen F. Günzler und P. Hesse halten, die meine Arbeit mit vielen fachlichen Diskussionen unterstützt haben und darüber hinaus immer für gute Unterhaltung sorgten. Bei allen anderen Abteilungskollegen möchte ich mich für das gute und produktive Miteinander bedanken.

F. Günzler, P. Hesse, M. Mänz und B. Springer danke ich für das aufmerksame Korrekturlesen dieser Arbeit.

Bei meinen Studienfreunden F. Lotz, M. Mänz und B. Steisel bedanke ich mich für die vielen produktiven Diskussionen, die nicht immer auf die Chemie beschränkt waren.

Bei den Mitarbeitern der analytischen Abteilungen der Organischen und Anorganischen Chemie möchte ich mich für die gute Zusammenarbeit und die Unterstützung dieser Arbeit bedanken. Ebenso gilt mein Dank Herrn Schlette und seinen Mitarbeitern, die meine Arbeit durch Spezialanfertigungen von Laborgeräten unterstützt haben. Auch Herrn Noak möchte ich für die stete Hilfsbereitschaft bei der Beschaffung von elektronischen Geräten danken.

Bei meinen Eltern und meiner Schwester bedanke ich mich für die fortwährende Unterstützung in allen Lebenslagen. Ebenso möchte ich mich bei meinen Freunden in Bad Pyrmont bedanken, die mich in meinem akademischen Werdegang nach besten Kräften unterstützt haben.

Da ich nicht an Glück und Zufall glaube, danke ich Gott für das Gelingen dieser Arbeit.



## Lebenslauf

Name: Daniel Boschmann  
Staatsangehörigkeit: Deutsch  
15.10.1979 geboren in Bad Pyrmont

### Schulausbildung

1985 – 1987 Grundschule Hagen in Bad Pyrmont  
1987 – 1989 August-Hermann-Franke-Schule in Lemgo  
1989 – 1991 August-Hermann-Franke-Schule in Detmold  
1991 – 1999 Städtische Gymnasium Blomberg  
Mai 1999 Erwerb der allgemeinen Hochschulreife

### Wehrdienst

Oktober 1999 – August 2000 Ersatzdienst in der LVA Fachklinik Friedrichshöhe

### Hochschulstudium

Oktober 2000 – November 2004 Studium der Chemie an der Georg-August-Universität  
Göttingen  
Oktober 2002 Diplomvorprüfung  
März 2004 – September 2004 Diplomarbeit am Institut für Physikalische Chemie unter  
Anleitung von Herr Prof. Dr. M. Buback  
November 2004 Diplomprüfung  
seit Dezember 2004 Anfertigung einer Dissertation am Institut für  
Physikalische Chemie der Georg-August-Universität  
Göttingen unter Anleitung von Herrn PD Dr. P. Vana  
seit April 2004 Wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für  
Physikalische Chemie der Georg-August-Universität  
Göttingen  
Dezember 2004 – November 2007 Stipendiat der Deutschen Forschungsgemeinschaft