

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden neue Blockcopolymere aus Isobutylen untersucht, die durch Kombination von kationischer und anionischer Polymerisation synthetisiert wurden. Sie stellen neue Materialien mit einer Vielzahl vielversprechender potentieller Anwendungen dar.

Es wurde eine neue Synthesemethode zur Darstellung maßgeschneiderter, auf Polyisobutylen (PIB) basierender Blockcopolymere entwickelt, die die kontrolliert / lebende kationische und anionische Polymerisation verbindet. Zusätzlich wurden neue Synthesewege zur Schaffung telecheler PIBs und leitfähiger Polymere untersucht.

Der PIB-Precursor für die darauffolgende anionische Polymerisation sowie andere Reaktionen wurde durch kontrollierte kationische Polymerisation von Isobutylen, gefolgt durch Abbruch mit Thiophen (T) unter ausgewählten Bedingungen hergestellt. Die Funktionalisierung des lebenden PIB mit Thiophen war quantitativ. Als Nebenreaktion wird die Kupplungsreaktion zwischen lebenden PIB-Ketten und PIB-T durch in-situ Deprotonierung beobachtet.

Durch Lithiierung des PIB-T wurde eine neue, bequeme Methode für die Synthese von PIB-basierten Blockcopolymeren eingeführt, der sich die anionische Aktivierung von *tert*-Butylmethacrylat anschließt. Diese Entwicklung vereinfacht industrielle Prozesse, da die Lithiierung über *n*-BuLi wesentlich günstiger ist, als die Metallierung über eine Na/K-Legierung, die in früheren Prozessen benutzt wurde. Blockcopolymere mit enger und monomodaler Molekulargewichtsverteilung (MWD) wurden unter kontrollierten Bedingungen synthetisiert. Das lithiierte Thiophen-funktionalisierte PIB wurde auch benutzt, um vierarmige PIB-Sterne durch Kupplung über Tetrachlorsilan darzustellen.

Mit derselben Methode wurden ebenfalls neue amphiphile Blockcopolymere, PIB-b-poly(N,N-dimethylacrylamid) and PIB-b-polyethylenoxid hergestellt.

Die anionische Polymerisation von N,N-Dimethylacrylamid (DMAAm) wurde unter Verwendung eines binären Initiatorsystems durchgeführt, das aus Thienyllithium und den Lewisäuren Triethylaluminium (Et_3Al), Diethylzink (Et_2Zn) oder Triethylboran (Et_3B) in THF hergestellt wurde. Die homogen katalysierte Polymerisation ergab Polymere mit kontrolliertem Molekulargewicht. In Gegenwart von Alkoxiden wurden trotz Verwendung von Et_3Al in THF unlösliche Polymere erhalten. Letztendlich wurde lithiiertes, mit Lewisäuren konjugiertes PIB-T benutzt, um DMAAm lebend anionisch zu polymerisieren, was das neue, amphiphile Blockcopolymer PIB-b-PDMAAm ergab.

Die anionische Polymerisation von Ethylenoxid (EO) wurde mittels eines binären Initiatorsystems durchgeführt, das aus Thienyllithium und der Polyiminophosphazenenbase tBu-P_4 in THF hergestellt wurde. Lithiiertes PIB-T in Verbindung mit tBu-P_4 wurde benutzt, um die lebende anionische Polymerisation von EO zu initiieren. In einer weiteren Syntheseroute wurde PIB-b-PEO unter Verwendung von hydroxyl-funktionalisiertem PIB als Makroinitiator in Verbindung mit tBu-P_4 synthetisiert. Das Aggregationsverhalten in verdünnten wässrigen Lösungen eines PIB-b-PEO Copolymers, das aus der Kombination von kationischer und anionischer Polymerisation hergestellt wurde, wurde mittels dynamischer Lichtstreuung untersucht.

Die Monoaddition von EO an lithiiertes PIB-T wird als neue Möglichkeit aufgezeigt, hydroxy-funktionalisiertes PIB (PIB-OH) herzustellen. Das stellt eine gute Alternative zu den in der Literatur beschriebenen langwierigen Verfahren dar. PIB-OH wurde erfolgreich als Makroinitiator für die ringöffnende, durch Zinnoctanoat

katalysierte Polymerisation von L-Lactid und ϵ -Caprolactam eingesetzt. Eine Kombination von chromatographischen Methoden sowie MALDI-TOF Massenspektrometrie erlaubte Rückschlüsse auf bei der Polymerisation auftretende Nebenreaktionen.

Quantitative Funktionalisierung lebender PIB-Ketten mit 2-Bromthiophen wurde erzielt. Unter Verwendung verschiedener Kupplungsmethoden wurde aus diesem Polymer ein Makromonomer mit anhängender Thiophengruppe hergestellt, die an Position 1 und 5 angreifbar ist. Oxidative Copolymerisation mit Thiophen führte zu Pfropfcopolymeren mit der Struktur Polythiophen-graft-PIB.