

Zur anionischen Copolymerisation von 5-(*N,N*-Dialkylamino)isoprenen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften
der Fakultät für Biologie, Chemie und Geowissenschaften
der Universität Bayreuth

vorgelegt von
Gerd Mannebach
geboren in Münstermaifeld

Bayreuth, 1999

in memoriam

Prof. Dr. Reimund Stadler

* 09.10.56 † 14.06.98

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 1996 bis März 1997 in Mainz am Institut für Organische Chemie und von April 1997 bis Oktober 1999 in Bayreuth am Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie II unter der Betreuung von Herrn Prof. Dr. Reimund Stadler und Herrn Prof. Dr. Axel Müller angefertigt.

Promotionsgesuch eingereicht am 20. Oktober 1999

Erstgutachter: Prof. Dr. Axel Müller

Zweitgutachter:

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
Geschichte des Kautschuks	1
Anforderungen an neue Profilreifen für die Automobilindustrie	3
Homo- und Copolymerisation der 5-(<i>N,N</i> -Dialkylamino)isoprene	6
Motivation und Ziele der Arbeit	10
Literatur	11
 Kapitel 1	
Aspekte der Synthese und Homopolymerisation der 5-(<i>N,N</i>-Dialkylamino)isoprene	12
1.1 Darstellung der 5-(<i>N,N</i> -Dialkylamino)isoprene	12
1.2 Darstellung eines 5-(<i>N,N</i> -Dialkylamino)isoprens mit einer Nitril-Funktion	16
1.3 Einfluß der Reaktionstemperatur auf die Homopolymerisation von 5-(<i>N,N</i> -Dialkylamino)isoprenen in unpolaren Lösungsmitteln	18
1.4 Kinetische Beschreibung von Reaktionen	21
1.5 Einfluß des Lösungsmittels	24
1.6 Literatur	28
 Kapitel 2	
Anionische Copolymerisation der 5-(<i>N,N</i>-Dialkylamino)isoprene	29
2.1 Versuche	32
2.2 Copolymere mit 5-(<i>N,N</i> -Dimethylamino)isopren	34
2.3 Copolymere mit 5-(<i>N,N</i> -Diethylamino)isopren	39
2.4 Copolymer mit 5-(<i>N,N</i> -Dipropylamino)isopren	42
2.5 Kinetik der Copolymerisationen	44
2.6 Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung mittels Gelpermeationschromatographie	48
2.7 Bestimmung der Copolymerisationsparameter	48
2.8 Zusammenfassung	50
2.9 Literatur	51
 Kapitel 3	
Anionische Copolymerisation der 5-(<i>N,N</i>-Dialkylamino)isoprene mit 1,3-Butadien und deren Eigenschaften	52
3.1 Versuche	55
3.2 Copolymerisation von 5-(<i>N,N</i> -Dimethylamino)isopren mit 1,3-Butadien	58
3.3 Copolymerisation von 5-(<i>N,N</i> -Diethylamino)isopren mit 1,3-Butadien	63
3.4 Copolymerisation von 5-(<i>N,N</i> -Dipropylamino)isopren mit 1,3-Butadien	70
3.5 Copolymerisation von 5-(<i>N,N</i> -Diisopropylamino)isopren mit 1,3-Butadien	73
3.6 Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten	79
3.7 Bestimmung der Copolymerisationsparameter für der Copolymerisation der 5-(<i>N,N</i> -Dialkylamino)isoprene mit 1,3-Butadien	81
3.8 Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung mittels Gelpermeationschromatographie	88
3.9 Thermische Analyse der Copolymere	90

3.10 Dynamisch-mechanische Analyse der Copolymere aus 5-(<i>N,N</i> -Dialkylamino)isoprene mit 1,3-Butadien	93
3.10.1 Bestimmung der Glasstemperatur	95
3.10.2 Plateaumoduli der Copolymere und terminales Fließen	98
3.10.3 Dynamische Viskosität	107
3.10.4 Stationäre Nachgiebigkeit	112
3.11 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)	115
3.12 Zusammenfassung	118
3.13 Literatur	120

Kapitel 4

Anionische Terpolymerisation von 5-(<i>N,N</i>-Dialkylamino)isopren mit 1,3-Butadien und Styrol	122
4.1 Versuche	127
4.2 Terpolymerisation von 5-(<i>N,N</i> -Dialkylamino)isopren mit 1,3-Butadien und Styrol	128
4.3 Kinetik der Terpolymerisation von 5-(<i>N,N</i> -Dialkylamino)isopren mit 1,3-Butadien und Styrol	138
4.4 Rheologische Untersuchungen an aminofunktionalisierten Lösungs-SBRs	142
4.5 Terpolymere aus 5-(<i>N,N</i> -Dimethylamino)isopren mit 1,3-Butadien und Styrol	145
4.6 Zusammenfassung	147
4.7 Literatur	149

Kapitel 5

Experimenteller Teil	150
5.1 Chemikalien	150
5.2 Synthese der 5-(<i>N,N</i> -Dialkylamino)isoprene	150
5.2.1 Darstellung von trans-1,4-Dibrom-2-methyl-but-2-en	150
5.2.2 Darstellung von 2-Brommethyl-1,3-butadien	151
5.2.3 Darstellung von 5-(<i>N,N</i> -Dialkylamino)isopren aus 2-Brommethyl-1,3-butadien	151
5.3 Anionische Polymerisation	153
5.3.1 Reinigung des Lösungsmittels	153
5.3.2 Reinigung der 5-(<i>N,N</i> -Dialkylamino)isoprene	153
5.3.3 Reinigung von 1,3-Butadien	154
5.3.4 Reinigung von Styrol	154
5.3.5 Darstellung der Copolymere aus 5-(<i>N,N</i> -Dialkylamino)isopren	154
5.3.6 Darstellung der Copolymere aus 5-(<i>N,N</i> -Dialkylamino)isopren und 1,3-Butadien	156
5.3.7 Darstellung der Copolymere aus 5-(<i>N,N</i> -Dialkylamino)isopren, Styrol und 1,3-Butadien	157
5.4 Analytik	157

Kapitel 6

Zusammenfassung	159
------------------------	-----

Einleitung

Geschichte des Kautschuks

Eines der technisch interessantesten Biopolymere stellt der Naturkautschuk (Abk. NR, für englisch: natural rubber) dar.¹ Er ist im Milchsaft verschiedener tropischer Pflanzen enthalten, von denen die *Hevea brasiliensis*, welche zu der Familie der Wolfsmilchgewächse gehört, die größte Bedeutung besitzt. Der Name „Kautschuk“ leitet sich etymologisch aus der Indianersprache der Azteken und Mayas ab. In ihrer Sprache bedeutet „caa“ soviel wie „Holz“ und „o-chú“ steht für „weinen“ oder „fließen“. Die beiden Worte beschreiben die Gewinnung dieses Produktes, da sich der Milchsaft, oder auch Latex genannt, in der Rinde in den sogenannten Milchröhren ansammelt. Die Rinde der Bäume wird bogenförmig angeschnitten, und der Saft kann alle 2-3 Tage für jeweils zwei bis fünf Stunden gezapft werden. Die Ureinwohner erkannten früh, daß sich aus diesem Saft viele nützliche Dinge wie Schuhe, Flaschen oder Bälle herstellen lassen. Der gewonnene Latex besteht aus einer kolloidalen Dispersion von 32-38% Kautschuk und 1-2% Eiweißstoffen in einer wäßrigen Lösung. Das zugrundeliegende Polymer ist Polyisopren, welches zu über 98% in der 1,4-cis-Konfiguration vorliegt.

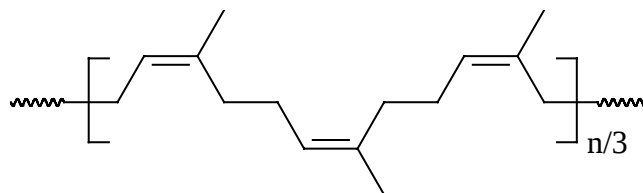


Abb. 1: Struktur von Naturkautschuk (NR)

In Europa wurde der Kautschuk im 15. und 16. Jahrhundert in den Berichten der Entdecker der Neuen Welt erstmals erwähnt, verschwand aber schnell wieder in Vergessenheit.² Erst im Jahre 1751 berichteten die französischen Naturwissenschaftler C. M. de la Condamine und C. F. Fresneau wieder von den ungewöhnlichen Eigenschaften dieses Produktes.³ Ab diesem Zeitpunkt aber nahm das Interesse am Naturkautschuk und dessen technischer Anwendung stetig zu. So dichtete der Physiker J. A. C. Charles Textilien mit Naturkautschuk ab, welche im Jahre 1783 für die Herstellung des ersten Heißluftballons der Brüder Mongolfier dienten. Der Engländer S. Peal stellte ab dem Jahr 1791 gummierte Gewebe in London her. Ein großer Nachteil dieser Gewebe war jedoch, daß sie unter Sonneneinstrahlung extrem klebrig wurden und einen unangenehmen Geruch verbreiteten.⁴ Im Jahr 1823 löste C. Macintosh den Naturkautschuk in Benzol, bestrich damit eine Leinwand und klebte auf das so behandelte Gewebe eine zweite Leinwand, wodurch er regendichte Mäntel herstellen konnte. Ein Meilenstein in der technischen Anwendung des Naturkautschuks gelang dem Engländer T. Hancock, der die Mastikation entwickelte. Darunter versteht man die Spaltung der Polymerketten, was zu einer Erniedrigung des mittleren Molekulargewichtes führt und die Kautschukverarbeitung erleichterte.

Die heutzutage wichtigste technische Anwendung gelang erstmals C. Goodyear im Jahr 1839, der Gummi durch die Heißvulkanisation mit Schwefel herstellte.⁵ Auf Basis dieses Folgeproduktes des Naturkautschuks erfand 1888 J. B. Dunlop den Fahrrad-Luftreifen. Wenige Jahre später führten die Gebrüder Michelin im Automobilbau den demontierbaren Autoreifen ein. Durch die damit beginnende Motorisierung zu Beginn des heutigen Jahrhunderts stieg der Preis für Naturkautschuk stark an, weshalb die Suche nach der Herstellung synthetischer Kautschuke zunehmend an Bedeutung gewann. Vor und während des Ersten Weltkrieges forschten vor allem deutsche Chemiker an Ersatzprodukten für den Naturkautschuk, da Deutschland in den Kriegsjahren von den Kautschuklieferungen aus Übersee abgeschnitten war. So wurden in dieser Zeit Kautschuke wie Polyisopren⁶, Poly-2,3-dimethylbutadien⁷, Poly-1-Methylbutadien⁸ und Polybutadien⁹ erstmalig synthetisiert. Im zweiten Kriegsjahr 1915 begann man bei Bayer in Leverkusen mit der großtechnischen Herstellung von Poly-2,3-dimethylbutadien (Methylkautschuk). Gegen Ende des Ersten Weltkrieges konnten so jährlich über

2500 Tonnen Methylkautschuk produziert werden. Man fand auch heraus, daß durch die Einlagerung von Ruß die Zugfestigkeit des Kautschuks beträchtlich gesteigert werden kann.¹⁰ Kurz nach dem Ersten Weltkrieg nahm die gegründete IG-Farbenindustrie die Produktion von Synthesekautschuken wieder auf. 1,3-Butadien wurde unter Verwendung von Natriumkatalysatoren zu Polybutadien polymerisiert und der so erhaltene Kautschuk erhielt den Markennamen BUNA, welcher bis heute bei verschiedenen Typen von Synthesekautschuken verwendet wird.

Im Jahr 1929 erfand der deutsche Chemiker W. Bock die Emulsionspolymerisation von 1,3-Butadien mit Styrol (BUNA S).¹¹ Ein Jahr später gelang die Copolymerisation von 1,3-Butadien mit Acrylnitril zu BUNA N, einem öl- und benzinbeständigen Kautschuk.¹² Die Produktion von synthetischem Kautschuk nahm während des Zweiten Weltkrieges drastisch zu; so erreichte die deutsche BUNA-Produktion im Jahr 1943 einen Wert von 120.000t.

Die Zeit nach dem Zweiten Weltkrieg ist vor allem durch den stetigen Anstieg des Kautschukverbrauches und des Anteils der Synthesekautschuke gekennzeichnet. So lag der Weltkautschukverbrauch im Jahr 1955 bei 2.800.000 Tonnen pro Jahr und stieg bis 1990 auf bis zu 15.800.000 Tonnen, wobei mehr als 2/3 auf Synthesekautschuk entfielen.

Die letzten Jahrzehnte sind durch die Synthese neuartiger Kautschuke geprägt worden, welche speziell auf einen bestimmten Anwendungsbereich „maßgeschneidert“ wurden. In diesem Zusammenhang wird z.B. seit dem Jahr 1971 bei der Hüls AG Ethylen-Propylen-Kautschuk (EPDM) hergestellt.

Anforderungen an neue Profilreifen für die Automobilindustrie

Nicht zuletzt seit den Ölkrisen steht die Automobilindustrie unter dem öffentlichen Druck, sparsamere Fahrzeuge herzustellen. Neben der Entwicklung neuartiger Motoren mit Mehrventiltechnik, welche die Verbrennung von Benzin optimieren, kann durch die Erniedrigung des Rollwiderstandes von PKW-Reifen der Benzinverbrauch herabgesetzt werden. Der Rollwiderstand trägt zwischen 18 und 30% zum Gesamtwiderstand der Vowärtsbewegung eines Fahrzeuges bei.¹³ Dies bedeutet,

daß eine Reduzierung des Rollwiderstandes um 30% zu einer Verminderung des Bezinverbrauches um 4 bis 6% führen würde. Für den Rollwiderstand ist vor allem der Hystereseverlust verantwortlich, welcher durch die dynamische Belastung des Reifens bei Drehung des Rades entsteht.¹⁴ Aus diesem Grund kann durch die Modifizierung des viskoelastischen Verhaltens des Reifenmaterials der Rollwiderstand beeinflußt werden. Leider führt im Allgemeinen eine Reduzierung des Hystereseverlustes zu einer gleichzeitigen Verschlechterung der Naßhaftung des Profilreifens. Der Durchbruch gelang der Reifenindustrie durch den Einsatz gefällter Kieselsäure mit besonders hoher Dispergierbarkeit.¹³ Die gute Dispergierbarkeit ist von besonderer Bedeutung, da sie die Kontaktfläche zwischen Kieselgel und Reifengummi erhöht. Durch die Verwendung von Kieselgel wird jedoch die Wechselwirkung zwischen dem unpolaren Kautschuk und dem teilweise polaren Füllstoff vermindert, weshalb die Verwendung von Kieselgel als Füllstoff begrenzt ist. Die Wechselwirkungen zwischen Kautschuk und Füllstoff lassen sich jedoch durch die Einführung polarer Gruppen in den Kautschuk erhöhen. Dieses Konzept führt auch bei reinen rußgefüllten Profilreifen zu einer Erniedrigung des Hystereseverlustes und damit zur Verringerung des Rollwiderstandes.¹⁵ Selbst die Einführung einer einzelnen Aminofunktion am Kettenende eines L-SBR setzt die Rollreibung herab.¹⁶

Durch eine geeignete Wahl von Initiatoren oder Abbruchreagenzien ist eine gezielte Funktionalisierung von Polymeren bei der anionischen Polymerisation besonders einfach. Auf diese Weise entstehen Polymere die an einem oder an beiden Enden eine polare Gruppe tragen.

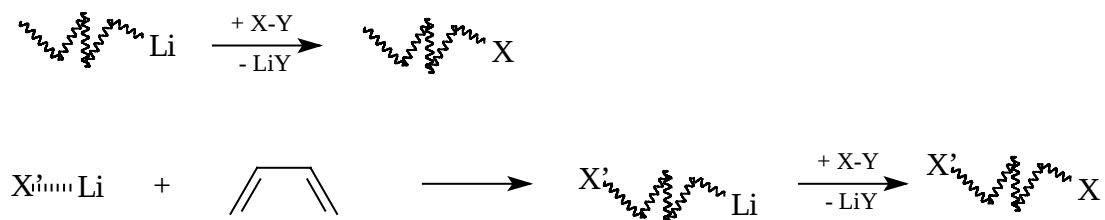


Abb. 2: Funktionalisierung von Polymeren

Sowohl die Anfangs- als auch die Endfunktionalisierung sind mit spezifischen Vor- und Nachteilen behaftet. Die Synthese von Initiatoren mit polaren Substituenten ist in

der Regel aufwendig, da oftmals azide Gruppierungen durch geeignete Schutzgruppen maskiert werden müssen. Ein weiterer Nachteil solcher Initiatoren liegt in ihrer Löslichkeit begründet, da sie häufig nur in polaren Lösungsmitteln gelöst werden können, die Polymerisationen aber in unpolaren Lösungsmitteln durchgeführt werden. Durch die Initiierung der anionischen Polymerisation wird damit ein gewisses Maß an Polarität erzeugt, was einen negativen Effekt auf die 1,4-Mikrostruktur des Polybutadiens ausübt. Bei der Endfunktionalisierung von lebenden anionischen Kettenenden können Nebenreaktionen auftreten, wodurch eine vollständige Modifizierung der Kettenenden nur selten erreicht werden kann. Durch die Kombination der beiden Syntheserouten gelingt schließlich die Einführung von funktionellen Gruppen an beiden Enden des Polymers. In diesem Zusammenhang spricht man auch von α - ω -funktionalisierten oder telechelen Polymeren.

Eine weitere Möglichkeit, unpolare Polymere mit polaren Gruppen zu funktionalisieren besteht darin, daß ein polares Comonomer während der Polymerisation statistisch oder blockartig in die Polymerkette eingebaut wird. Durch sequentielle anionische Polymerisation ist die Ausbildung einer polaren Blockstruktur am Anfang oder Ende einer Polymerkette zugänglich. Eine statistische Verteilung der Funktionalitäten ist hingegen äußerst schwierig, da nur sehr wenige funktionelle Monomere literaturbekannt sind, die mit 1,3-Butadien und Styrol statistische Copolymere bilden.

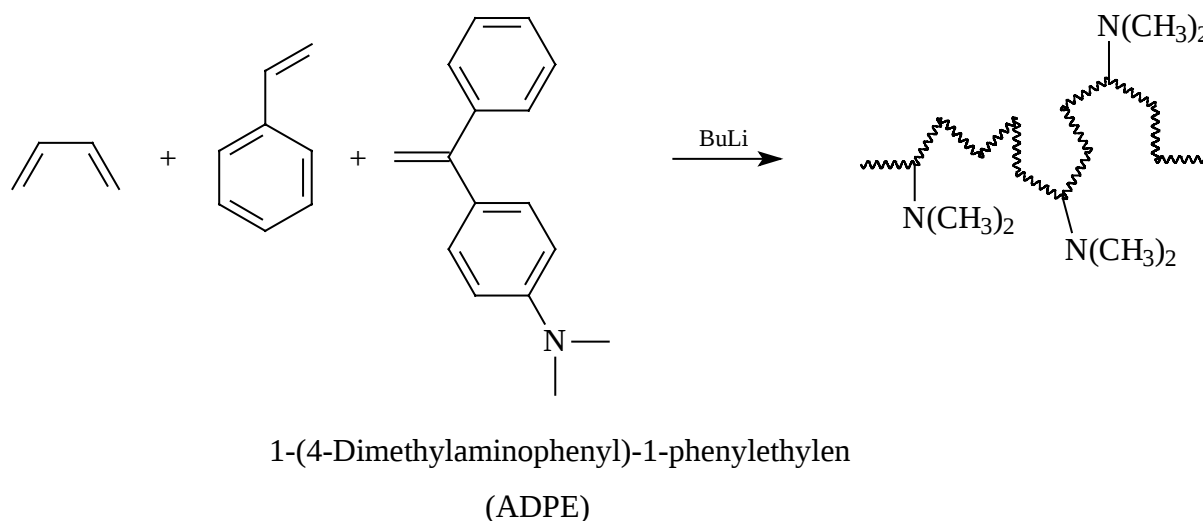


Abb. 3: statistische Funktionalisierung von Polymeren mit ADPE

Von der anionischen Polymerisation von 1-(4-Dimethylaminophenyl)-1-phenylethylen (ADPE) ist bekannt, daß dieses Monomer aufgrund sterischer Wechselwirkungen nicht zur Homopolymerisation befähigt ist.¹⁷ Eine Addition von 1,3-Butadien oder Styrol an 1-(4-Dimethylaminophenyl)-1-phenylethylen-anionen ist hingegen möglich, wodurch Copolymere mit ADPE als polarem Monomer synthetisiert werden können. Für die Comonomere ADPE/1,3-Butadien und ADPE/Styrol konnten die Copolymerisationsparameter in Benzol bestimmt werden.

Tabelle 1: Copolymerisationsparameter der anionischen Copolymerisation von ADPE mit Styrol, ADPE mit 1,3-Butadien¹⁷ in Benzol

Monomer 1	Monomer 2	r_1	r_2
Styrol	ADPE	5.6	≈ 0
1,3-Butadien	ADPE	54	≈ 0

Die erhaltenen Copolymerisationsparameter weisen darauf hin, daß die entsprechenden Copolymere fast ausschließlich aus dem unpolaren Monomer bestehen und es nur zu einem sehr geringen Einbau von ADPE in das Copolymer kommt.

Das Copolymerisationsverhalten aminofunktionalisierter 1,3-Diene bei der Terpolymerisation mit 1,3-Butadien und Styrol ist bisher nur ansatzweise untersucht worden und systematische Untersuchungen zur Struktur-Eigenschafts-Beziehung fehlen vollständig.¹⁸ Neben polar modifizierten SBRs können auch Copolymere aus aminofunktionalisierten 1,3-Dienen mit 1,3-Butadien als Synthesekautschuke für die Reifenindustrie interessant sein, da je nach Vinylgehalt die Glasstemperatur von solchen Copolymeren deutlich niedriger liegt als bei den entsprechenden SBRs.

Homo- und Copolymerisation der 5-(*N,N*-Dialkylamino)isoprene

Seit den ersten Arbeiten zur anionischen Homo- und Copolymerisation der 5-(*N,N*-Dialkylamino)isoprene ist das Polymerisationsverhalten dieser neuen Klasse polarer Monomere eingehend untersucht worden¹⁹. Bei der lithiuminitiierten Polymerisation können analog zum Isopren vier unterschiedliche Mikrostrukturen gebildet werden.

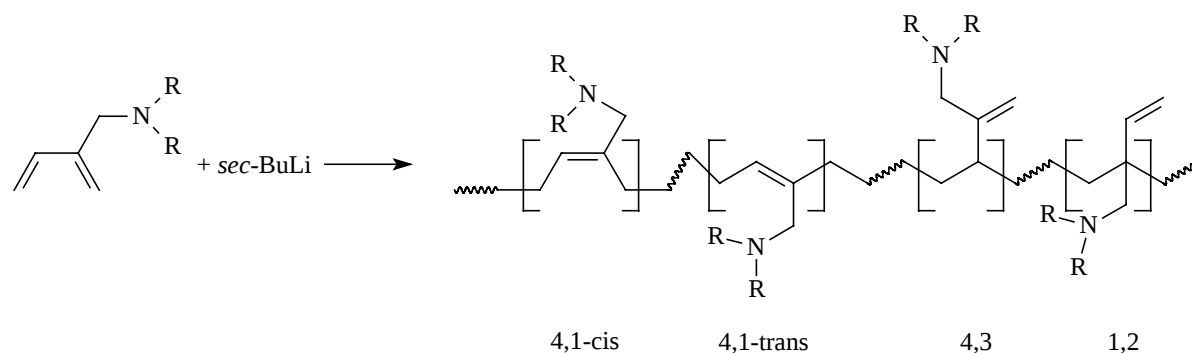


Abb. 4: Mögliche Mikrostrukturen und deren Nomenklatur
bei der Polymerisation der 5-(N,N-Dialkylamino)isoprene

Petzhold¹⁹ konnte zeigen, daß die Stereochemie der erhaltenen Polymere stark von den Alkylsubstituenten am Stickstoff abhängig ist. Durch sperrige Seitengruppen wie im Falle von 5-(N,N-Diisopropylamino)isopren entstehen Polymere mit einer stereoregulären cis-4,1-Mikrostruktur, während bei unverzweigten Alkylseitenketten sowohl cis-4,1- als auch trans-4,1-Einheiten gebildet werden. Auffallend ist der geringe 4,3-Strukturanteil, der um 5 Prozent liegt und das Fehlen von 1,2-Einheiten. Variiert man das Molekulargewicht durch Veränderung des $[M]_0/[I]_0$ -Verhältnisses bei gleicher Monomerkonzentration in unpolaren Lösungsmitteln, so erkennt man, daß sich das Verhältnis von cis- zu trans-4,1-Struktureinheiten zugunsten des trans-4,1-Anteils ändert, während der Anteil an 4,3-Einheiten unverändert bleibt. Das Verhältnis der unterschiedlichen Struktureinheiten bleibt während den Polymerisationen nahezu konstant, woraus zu schließen ist, daß das anfängliche $[M]_0/[I]_0$ -Verhältnis die Mikrostruktur des Polymeren festlegt.

Die Homopolymerisation der 5-(N,N-Dialkylamino)isoprene wurde in n-Hexan eingehend von Morschhäuser¹⁸ untersucht. Er beschrieb, daß die Homopolymerisationen keiner Kinetik erster Ordnung bezüglich der Monomerkonzentration gehorchen, sondern er fand ein außerordentlich ungewöhnliches Verhalten, nämlich eine Kinetik zweiter Ordnung, was bis dahin für eine anionische Dienpolymerisation unbekannt war. Außerdem zeigte er, daß die Alkylsubstituenten keinen Einfluß auf die Polymerisationsgeschwindigkeit ausüben.

Ein polares Monomer wie das 5-(N,N-Dialkylamino)isopren beeinflusst die Mikrostruktur bei der anionischen Polymerisation von 1,3-Butadien¹⁸ und Isopren²⁰. Morschhäuser¹⁸ konnte zeigen, daß mit zunehmender Basizität der 5-(N,N-

Dialkylamino)isoprene der Vinylgehalt bis auf über 50 Prozent heraufgesetzt werden kann. Interessant ist in diesem Zusammenhang der Befund, daß es einen Unterschied zwischen freiem Monomer und kettengebundener Aminfunktion gibt. Bei der Copolymerisation der 5-(*N,N*-Dialkylamino)isoprene und 1,3-Butadien wird bevorzugt das polare 5-(*N,N*-Dialkylamino)isopren in das Copolymer einpolymerisiert, wodurch die Reaktionslösung zunehmend an freiem Amin verarmt. Freies 5-(*N,N*-Dialkylamino)isopren übt einen stärkeren Einfluß auf die Mikrostruktur des Polybutadiens aus, weshalb 1,3-Butadien, was zu Beginn der Copolymerisation eingebaut wird, einen höheren Anteil an 1,2-Mikrostruktur besitzt, als 1,3-Butadien, was erst nach vollständiger Polymerisation des 5-(*N,N*-Dialkylamino)isopren eingebaut wird.

Tabelle 2: 1,2-Anteil der Polybutadienmikrostruktur bei der Copolymerisation der 5-(*N,N*-Dialkylamino)isoprene nach Morschhäuser¹⁸

5-(<i>N,N</i>-Dialkylamino)isopren	AI [mol%]	B [mol%]	B_{1,2}^a [mol%]
5-(<i>N,N</i> -Dimethylamino)isopren	1	99	25
5-(<i>N,N</i> -Dimethylamino)isopren	4	96	50
5-(<i>N,N</i> -Dimethylamino)isopren	10	90	55
5-(<i>N,N</i> -Diethylamino)isopren	4	96	13
5-(<i>N,N</i> -Dipropylamino)isopren	4	96	10

a) molarer Anteil der Polybutadienmikrostruktur ($B_{\text{ges}} = 100$)

An diesem System erfolgten erste rheologische Untersuchungen. Da aber eine exakte Charakterisierung der Copolymere bezüglich des Molekulargewichtes und der Molekulargewichtsverteilung damals nicht möglich war, konnten die erzielten Ergebnisse nicht eindeutig interpretiert werden.²¹

Wie bereits berichtet, können durch den Einbau von polaren Gruppen in ein SBR-Copolymer die Rolleigenschaften eines Profilreifens deutlich verbessert werden. Eine solche polare Gruppe kann durch die Zugabe von polaren Monomeren während der Copolymerisation von Styrol mit 1,3-Butadien eingeführt werden. Morschhäuser konnte zeigen, daß 5-(*N,N*-Dimethylamino)isopren nicht nur mit den beiden anderen Monomeren copolymerisiert, sondern daß es auch als polares Additiv wirkt und damit das Copolymerisationsverhalten von Styrol und 1,3-Butadien beeinflusst.¹⁸

Tabelle 3: Einfluß von 5-(*N,N*-Dimethylamino)isopren auf das Copolymerisationsverhalten von Styrol mit 1,3-Butadien in n-Hexan¹⁸

AI [mol%]	S [mol%]	S _{block.} [mol%]	S _{stat.} [mol%]
0	38	75	25
2	27	13	87
5	24	0	100
10	27	0	100

Es sind demnach circa 5 mol% an 5-(*N,N*-Dimethylamino)isopren in der Reaktionslösung notwendig, um einen vollständigen statistischen Einbau von Styrol zu ermöglichen. Neben der Konzentration an Aminoisopren wird das Copolymerisationsverhalten auch von der Reaktionstemperatur und dem Lösungsmittel bestimmt. So konnte unter analogen Reaktionsbedingungen in Benzol der Blockanteil von Styrol nicht vollständig unterdrückt werden.

Tabelle 4: Einfluß der Reaktionstemperatur auf das Copolymerisationsverhalten von Styrol mit 1,3-Butadien in n-Hexan¹⁸

Temp. [°C]	AI [mol%]	S [mol%]	S _{block.} [mol%]	S _{stat.} [mol%]
10	3.8	24.3	24	76
20	4	26.3	27	73
30	3.5	24.2	23	77
35	4.1	22.2	17	83
40	3.9	19.9	0	100
60	4.5	19	0	100

Bei allen Experimenten, die bei Temperaturen unterhalb von 35°C durchgeführt wurden, ist ein deutlicher Blockstyrol-Anteil erkennbar, während oberhalb dieser Temperatur der Blockanteil auf Null zurückgeht.

Motivation und Ziele der Arbeit

In den letzten Jahren wurden das Polymerisationsverhalten der 5-(*N,N*-Dialkylamino)isoprene bereits eingehend untersucht, jedoch sind viele Fragen und Aspekte offen geblieben, so daß das Verständnis für viele experimentelle Beobachtungen fehlt. Zwar ist die Homopolymerisation dieser neuartigen polaren Monomerkategorie in unpolaren Lösungsmitteln mechanistisch weitgehend verstanden, jedoch treten bei erhöhten Temperaturen Nebenreaktionen auf, deren Art und Mechanismus unbekannt sind. In klassischen polaren Lösungsmitteln wie THF konnten bisher keine hochmolekularen Polymere synthetisiert werden. Dieses Phänomen soll mit kinetischen Experimenten untersucht werden, um weitere Hinweise zum Polymerisationsmechanismus der 5-(*N,N*-Dialkylamino)isoprene zu erhalten.

In einem weiteren Abschnitt soll das Copolymerisationsverhalten der Aminoisoprene untereinander ermittelt werden. In diesem Zusammenhang ist die Fragestellung interessant, ob die Comonomere blockartig oder statistisch im Copolymer verteilt sind. Je nach Copolymerzusammensetzung sollten hierdurch Polymere entstehen, bei denen sich die Basizität entlang der Hauptkette ändert.

Bei Copolymerisationen der 5-(*N,N*-Dialkylamino)isoprene mit 1,3-Butadien beeinflußt die Lewis-Basizität und die Konzentration der unterschiedlichen Aminoisoprene nicht nur die Mikrostruktur des Polybutadiens sondern auch die Polymerisationsgeschwindigkeit des 1,3-Butadiens. Welche Abhängigkeit diesbezüglich besteht und welcher Einfluß das Löslichkeitsverhalten der Aminoisoprene ausübt, soll in kinetischen Experimenten untersucht werden. Interessant sind außerdem die mechanischen Eigenschaften der Copolymere, da zu erwarten ist, daß die Aminoisoprene als Funktion ihres Anteils einen Einfluß auf die rheologischen Eigenschaften der Copolymere ausüben sollten.

Abschließend werden für eine Kooperation mit der Bayer AG in Leverkusen mittels der 5-(*N,N*-Dialkylamino)isoprene polar modifizierte Styrol-Butadien-Kautschuke synthetisiert und diese dem Kooperationspartner zur Verfügung gestellt. Diese sollen auf ihre Materialeigenschaften in Profilreifen untersucht werden.

Literatur

- ¹ Brockhaus - Die Enzyklopädie, 20., überarb. und aktualisierte Aufl., Leipzig, Mannheim, 1998
- ² SM, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **50**, 164 (1997)
- ³ C. Barlow, *The Natural Rubber Industry*, Oxford University Press, Kuala Lumpur (1978)
- ⁴ B.D. Porritt, *International Rubber Journal*, **71**, 1, (1926)
- ⁵ R.W. Parris in P. Schidrowitz and T.R. Dawson, eds., *History of the Rubber Industry*, Institution of the Rubber Industry, London, (1952)
- ⁶ W.A. Tilden, *Chem. News*, **46**, 120 (1882)
- ⁷ I. Kondokow, *J. prakt. Chem.*, **62**, 66 (1900)
- ⁸ J. Thiele, *Ann.*, **319**, 226 (1901)
- ⁹ S.V. Lebedev, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, **42**, 949 (1910)
- ¹⁰ G.S. Whitby, M. Katz, *Ind. Eng. Chem.*, **25**, 1204 (1933)
- ¹¹ E. Tschunkur, W. Bock, U.S. Patent 1.938.731 (1933)
Deutsches Patent 570.980 (1933)
- ¹² E. Konrad, E. Tschunkur, U.S. Patent 1.973.000 (1934)
Deutsches Patent 658.172 (1938)
- ¹³ B.A. Hueda, *Rub. Plast. News*, 27, July 1992
- ¹⁴ J.D. Walter, F.S. Conant, *Tyre Sci. Technol.*, **2**, 235 (1974)
- ¹⁵ T. Tadaki, I. Hattori, F. Tsutsumi, *Polymer Preprints*, **37**, 686 (1996)
- ¹⁶ K. Morita, A. Nakayama, et. al., *Polymer Preprints*, **37**, 700 (1996)
- ¹⁷ R. Quirk, L. Zhu, *Polym. Int.*, **27**, 1 (1992)
- ¹⁸ R. Morschhäuser, *Dissertation* (Mainz, April 1997)
- ¹⁹ C. Petzhold, R. Stadler, H. Frauenrath,
Makromol. Chem., Rapid Commun., **14**, 33 (1993)
- ²⁰ F. Hasche, *Dissertation* (Mainz, November 1996)
- ²¹ S. Stangler, *Diplomarbeit* (Bayreuth, März 1998)

Kapitel 1

Aspekte der Synthese und Homopolymerisation der 5-(*N,N*-Dialkylamino)isoprene

1.1 Darstellung der 5-(*N,N*-Dialkylamino)isoprene

Ausgehend von den Ergebnissen von Yadav suchten R. Morschhäuser und C. Petzhold nach einem neuen Weg zur Darstellung von 2-Brommethyl-1,3-butadien. Ausgangspunkt ihrer Überlegungen war 1-Brom-2-brommethyl-but-2-en, welches als Zwischenprodukt bei der Synthese nach Yadav entsteht.¹ Aus 1-Brom-2-brommethyl-but-2-en wird mittels Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) Bromwasserstoff in einer 1,4-Eliminierung abgespalten.

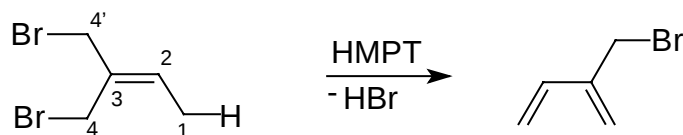


Abb. 1-1: Synthese von 2-Brommethyl-1,3-butadien
aus 1-Brom-2-brommethyl-but-2-en

Bromiert man Isopren in einer elektrophilen Addition², so entsteht als Hauptprodukt trans-1,4-Dibrom-2-methyl-but-2-en.

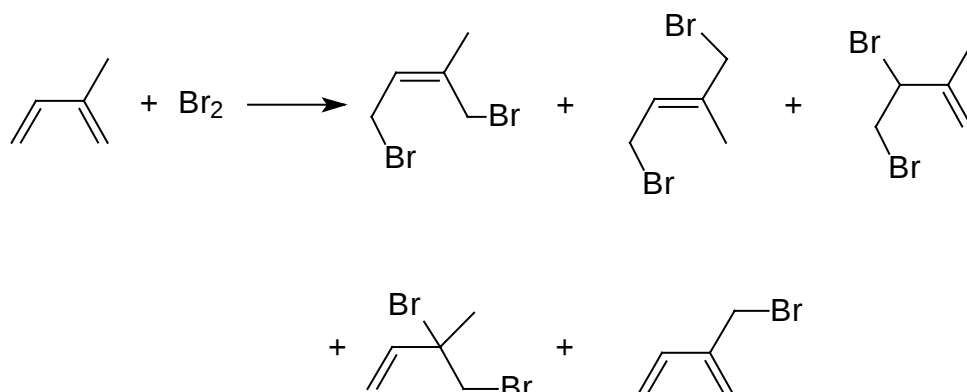


Abb. 1-2: Additionsprodukte bei der Reaktion von Brom mit Isopren

Als Nebenprodukte entstehen cis-1,4-Dibrom-2-methyl-but-2-en, 1,2-Dibrom-2-methyl-but-3-en und zu circa 5% bereits das erwünschte 2-Brommethyl-1,3-butadien. Das durch eine 3,4-Addition ebenfalls zu erwartende 1,2-Dibrom-3-methyl-but-3-en ist nicht nachweisbar.

Sowohl aus trans-1,4-Dibrom-2-methyl-but-2-en als auch aus cis-1,4-Dibrom-2-methyl-but-2-en lässt sich Bromwasserstoff in einer 1,4-Eliminierung abspalten. Diese Verwandtschaft mit 1-Brom-2-Brommethyl-but-2-en ist erforderlich, um als Eliminierungsprodukt 2-Brommethyl-1,3-butadien zu erhalten.

Neben 2-Brommethyl-1,3-butadien müssen durch eine 1',4'-Eliminierung auch vinyliche Bromide (vB) entstehen. Als Eliminierungsmittel wurden Pyridin, DBN, DBU, NMP, DMPU, HMPT, Tetramethylharnstoff, KOH in Ethanol, NaOH in Ethanol und basisches Aluminiumoxid getestet.³ Nur mit HMPT und DMPU wurden befriedigende Ergebnisse erzielt.

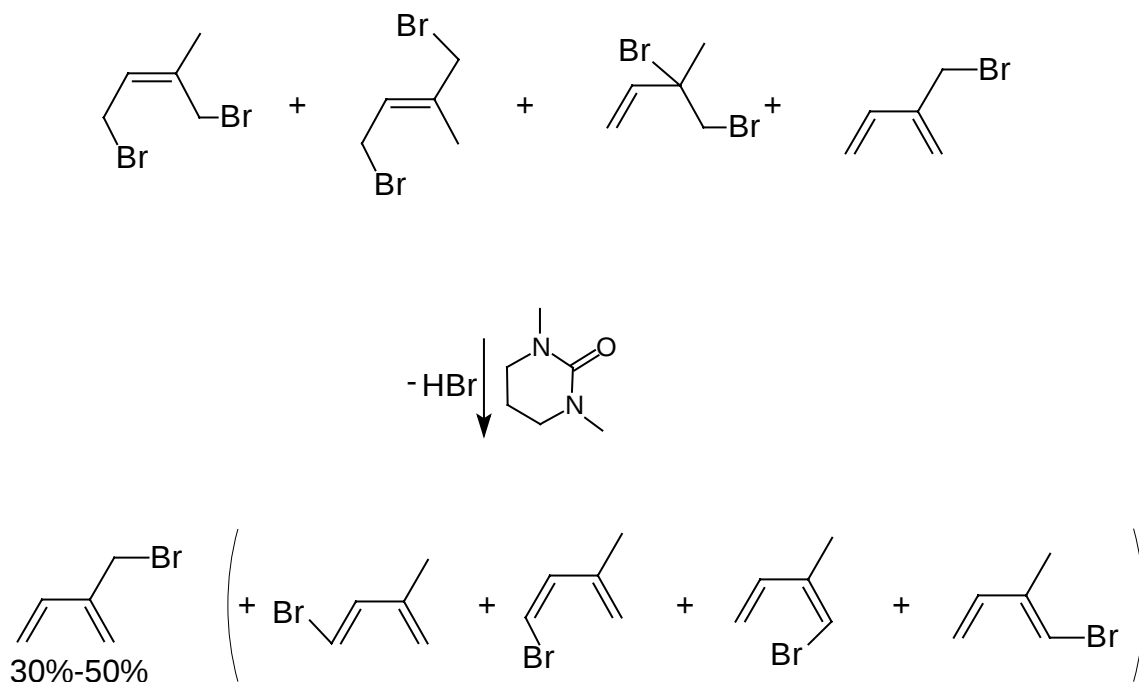


Abb. 1-3: Isomerengemisch bei der Eliminierung von Bromwasserstoff

Als Nebenreaktion kommt es bei der Eliminierung zu Diels-Alder-Dimerisierungen, wodurch die Ausbeute an 2-Brommethyl-1,3-butadien weiter herabgesetzt wird.

Eine einfache Abtrennung der vinyllischen Bromide ist durch Säulenchromatographie mit Pentan als Laufmittel möglich.⁴ Diese zeitaufwendige Methode ist bei der Darstellung von 5-(*N,N*-Dialkylamino)-isoprenen unnötig, da durch die Aminfunktionalisierung die vinyllischen Bromide durch eine einfache Säure-Base-Extraktion abgetrennt werden können.

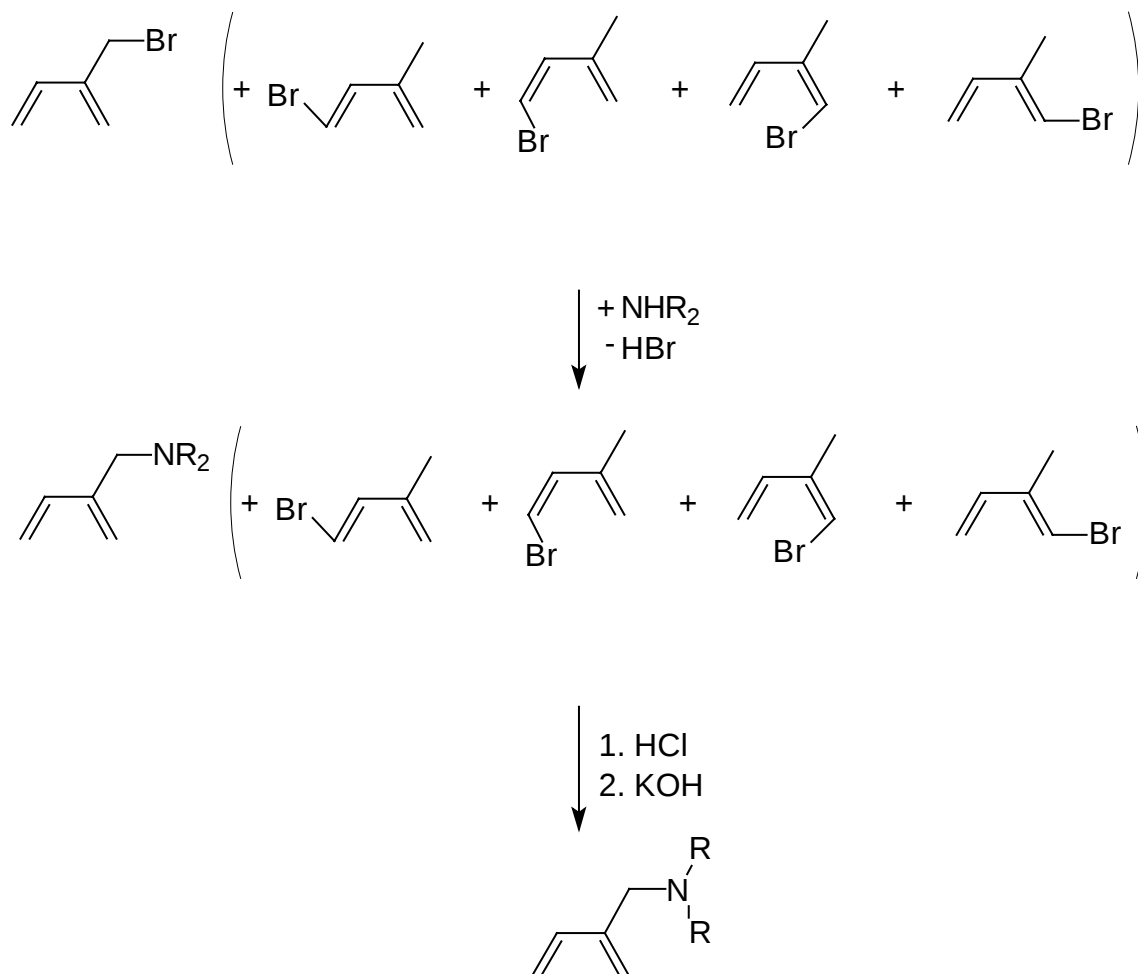


Abb. 1-4: Darstellung von 5-(*N,N*-Dialkylamino)isopren
aus 2-Brommethyl-1,3-butadien

Durch diese Syntheseroute ist eine Vielzahl an 5-(*N,N*-Dialkylamino)isoprenen darstellbar. Die wichtigsten bisher dargestellten Monomere sind:

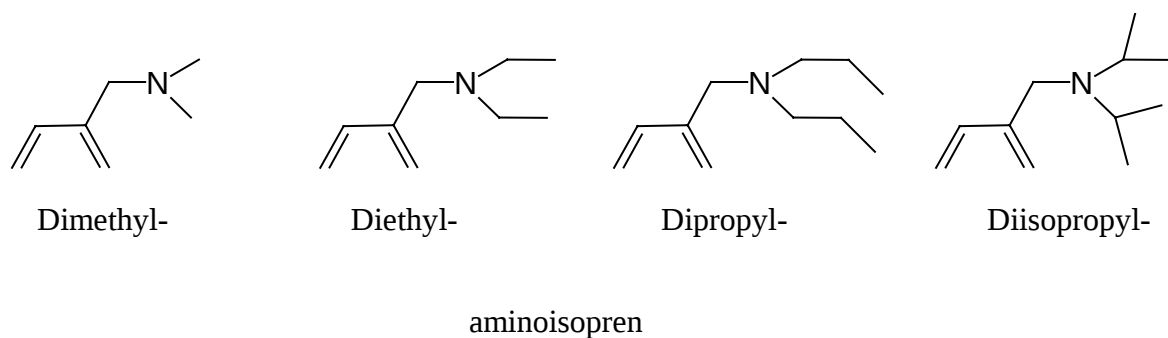


Abb. 1-5: Wichtigste Vertreter der 5-(*N,N*-Dialkylamino)isoprene

1.2 Darstellung eines 5-(*N,N*-Dialkylamino)isoprens mit einer Nitril-Funktion

Neben der Synthese von Polymeren, die tertiäre Amine in der Seitenkette tragen, sind vor allem Polymere interessant, welche primäre Aminfunktionen beinhalten, da an solchen Polymeren eine Vielzahl von polymeranalogen Umsetzungen möglich ist. Der Nachteil solcher Monomere ist jedoch, daß die primäre Aminfunktion während der anionischen Polymerisation maskiert sein muß, da im anderen Fall die carbanionischen Kettenenden mit dem Wasserstoff am Amin reagieren können und dies somit zu einem Abbruch der Polymerisation führt.

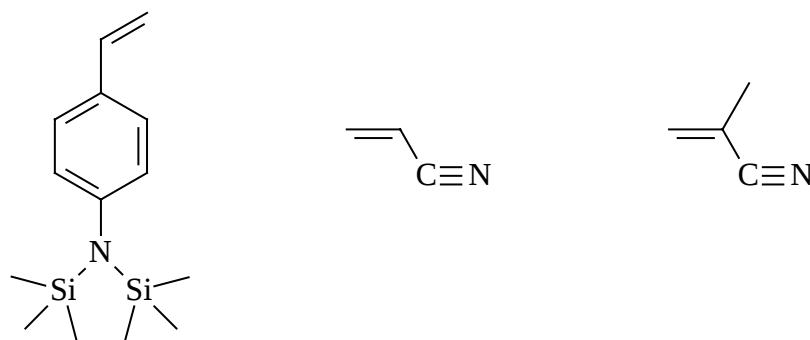


Abb. 1-6: anionisch polymerisierbare Monomere, aus denen Polymere mit primären Aminfunktionen synthetisiert werden können

Die freie Aminfunktion kann entweder durch die Umsetzung mit Trimethylchlorsilan geschützt werden, oder sie wird erst nachträglich durch Hydrierung von Cyaniden freigesetzt. Nitrile haben den Vorteil, daß sich diese auch zur entsprechenden Carbonsäure verseifen lassen. Die anionische Polymerisation von Acrylnitril bzw. von Methacrylnitril ist mit besonders vielen Schwierigkeiten behaftet, da es während der Polymerisation zu nukleophilen Angriffen an die Dreifachbindung kommen kann.⁵ Außerdem ist die Löslichkeit der entstehenden Polymere in THF als Lösungsmittel begrenzt, weshalb Polymere aus Acrylnitril bei einem Molekulargewicht von über 10.000 g/mol aus dem Reaktionsmilieu ausfallen.⁶

Bisher unbekannt sind jedoch 1,3-Diene, die als Seitengruppe eine Nitrilfunktion besitzen. Ausgangspunkt für die Synthese solcher Monomere bildet wieder das bekannte 2-Brommethyl-1,3-butadien. Im einfachsten Fall ist die Umsetzung von

2-Brommethyl-1,3-butadien mit Natriumcyanid gemäß der Finkelstein-Reaktion denkbar.⁷

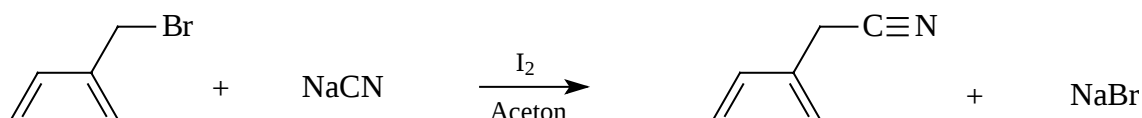


Abb. 1-7: Umsetzung von 5-Brom-isopren mit Natriumcyanid

Nach dem Ende der Reaktion wurde nicht umgesetztes Natriumcyanid abfiltriert und das Aceton am Rotationsverdampfer unter leichtem Vakuum abgezogen. Von der verbleibenden Lösung wurde ein IR-Spektrum aufgenommen, welches bei einer Wellenzahl von 2250 cm^{-1} eine schwache $\text{C}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingung aufwies. Dies ist ein Indiz für das Entstehen des gewünschten Produktes. Bei der anschließenden Vakuumdestillation unter Schutzgas konnte hingegen kein Produkt isoliert werden, da sich dieses vermutlich während der Destillation zersetzte.

Eine interessante Alternative zur Umsetzung mit Natriumcyanid stellt jedoch die Reaktion eines sekundären Amins dar, welches in einer Seitengruppe die Nitrilfunktion trägt. Dieser Reaktionsweg hat den Vorteil, daß man auf die Erfahrungen bei der Synthese der bekannten Aminoisoprene zurückgreifen kann. Außerdem sollte die Basizität der Aminfunktion eine Abtrennung der vinyllischen Bromide durch Säure-Base-Extraktion vereinfachen.

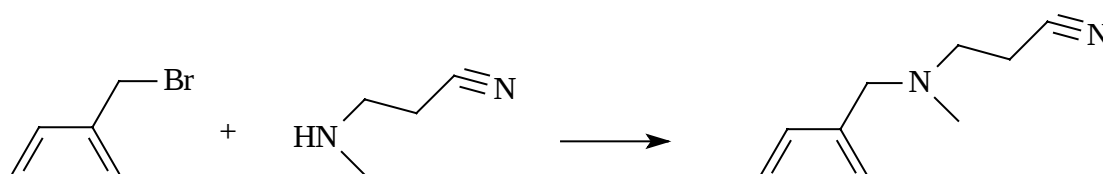


Abb. 1-8: Umsetzung von 5-Brom-isopren mit 3-(Methylamino)-propionsäurenitril

Als geeignetes Derivat gibt es 3-(Methylamino)-propionsäurenitril zu kaufen und dieses setzt sich auch in gewünschter Weise mit 5-Brom-isopren um. Nach anschließender Isolierung und Reinigung des Produktes wurde versucht, dieses sowohl in *n*-Hexan als auch in Toluol anionisch zu polymerisieren. Kurz nach der Zugabe von *sec*-BuLi in *n*-Hexan bei 0°C trübte sich die Reaktionslösung. Die Lösung wurde für 24 Stunden gerührt und dann mit Methanol abgebrochen, wobei die Lösung sofort aufklarte. Diese roch stark nach dem eingesetzten Monomer. Die

erhaltene Lösung wurde vorsichtig am Rotationsverdampfer eingeeengt und dann versucht in Aceton und Methanol auszufällen. Dabei konnte kein Polymer isoliert werden. Daraufhin wurde die Lösung wiederum eingeeengt und schließlich von nicht umgesetztem Monomer im Hochvakuum befreit. Es blieb jedoch kein Polymer im Kolben zurück.

Bei der Initiierung der Polymerisation in Toluol bei -40°C blieb die Lösung klar, jedoch trat spontan eine starke Gelbfärbung auf, die deutlich intensiver war als von den Polymerisationen der Aminoisoprene bekannt. Auch in diesem Fall konnte kein Polymer isoliert werden. Der Grund hierfür ist vermutlich auf die Nitril-Funktion im Monomer zurückzuführen, welche nukleophil von Anionen angegriffen werden kann.

1.3 Einfluß der Reaktionstemperatur auf die Homopolymerisation von 5-(*N,N*-Dialkylamino)isoprenen in unpolaren Lösungsmitteln

In unpolaren Lösungsmitteln wie Benzol und *n*-Hexan ist der Umsatz abhängig von der gewählten Reaktionstemperatur. Bereits Petzhold beschrieb, daß bei der Homopolymerisation von 5-(*N,N*-Diisopropylamino)isopren bei höheren Temperaturen der Monomerumsatz deutlich kleiner als bei entsprechend tieferen Temperaturen ist. Diesen Befund bestätigte Morschhäuser bei seinen Experimenten zur Homopolymerisation der 5-(*N,N*-Dialkylamino)isoprene in *n*-Hexan. Unter analogen Reaktionsbedingungen polymerisierte er z.B. 5-(*N,N*-Dimethylamino)isopren bei 6°C , 25°C und 40°C . Erst bei Temperaturen unterhalb von etwa 6°C konnte ein vollständiger Umsatz erzielt werden. Bei den anderen Experimenten kam es zu einem „Einschlafen“ der Polymerisation bei deutlich niedrigeren Umsätzen, wobei in der Reaktionslösung eine verstärkte Gelbfärbung auftrat. Eine mögliche Erklärung könnte entweder in der Stabilität des lebenden Anions oder in dem Überschreiten der ceiling-Temperatur liegen.

Ein eventuelles Überschreiten der ceiling-Temperatur läßt sich sehr einfach überprüfen, indem man 5-(*N,N*-Diethylamino)isopren in *n*-Hexan bei 0°C polymerisiert. Nach je einer Stunde wurde die Temperatur jeweils um 10°C erhöht und für eine weitere Stunde bei dieser Temperatur konstant gehalten. Die

Initiatormenge wurde so gewählt, daß bei einem vollständigen Umsatz ein mittleres Molekulargewicht von 5.000 g/mol erzielt wurde.

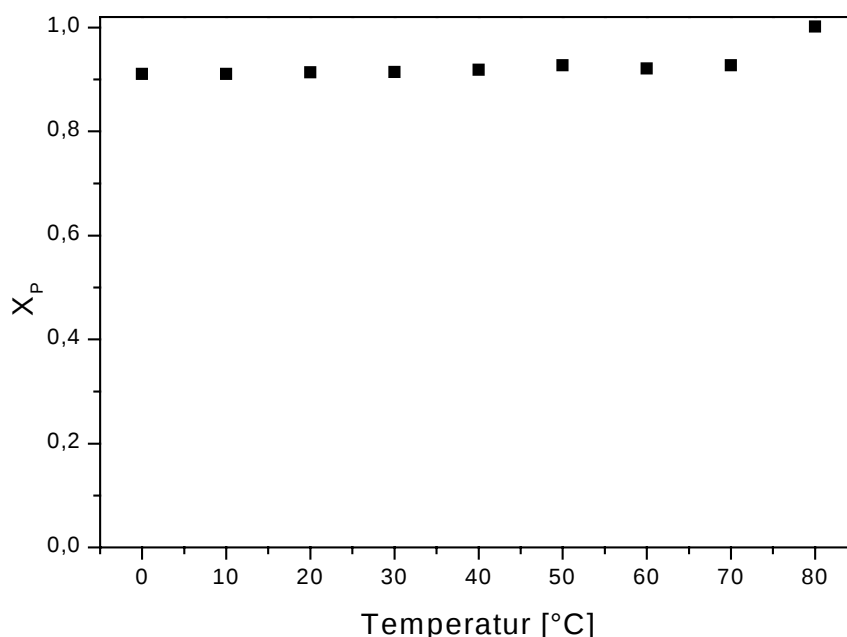


Abb. 1-9: Temperatur-Umsatz-Kurve für die Homopolymerisation von 5-(*N,N*-Diethylamino)isopren

Eine Erhöhung der Temperatur führt nicht zu einer Erniedrigung des Umsatzes, wodurch ausgeschlossen werden kann, daß die von Petzhöld und Morschhäuser beschriebenen experimentelle Befunde durch eine ceiling-Temperatur erklärt werden können. Bei obigem Experiment blieb die Reaktionslösung bis zu einer Temperatur von circa 40°C nahezu farblos. Ab diesem Zeitpunkt konnte man eine zunehmende Gelbfärbung beobachten. Die Lösung wurde nach der letzten Probenentnahme bei einer Temperatur von 80°C weiter über Nacht gerührt. Am nächsten Morgen war sie schließlich orange-braun gefärbt. Diese Farbe verschwand augenblicklich bei der Zugabe einiger Tropfen von Methanol. Dies läßt vermuten, daß die Farbe in irgendeiner Weise mit dem Vorhandensein von Anionen in der Lösung korreliert ist. In der Literatur wird bei der Polymerisation von 1,3-Butadien und Isopren in unpolaren Lösungsmitteln der thermisch induzierte Angriff eines Anions in Allylposition beschrieben^{8,9}. Eine ähnliche Reaktion läßt sich analog bei der anionischen Polymerisation der 5-(*N,N*-Dialkylamino)isoprene formulieren.

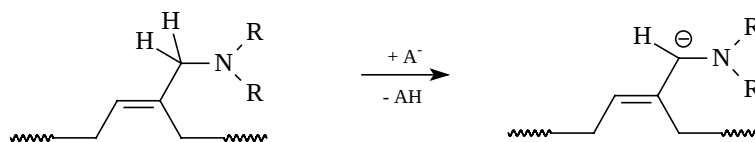
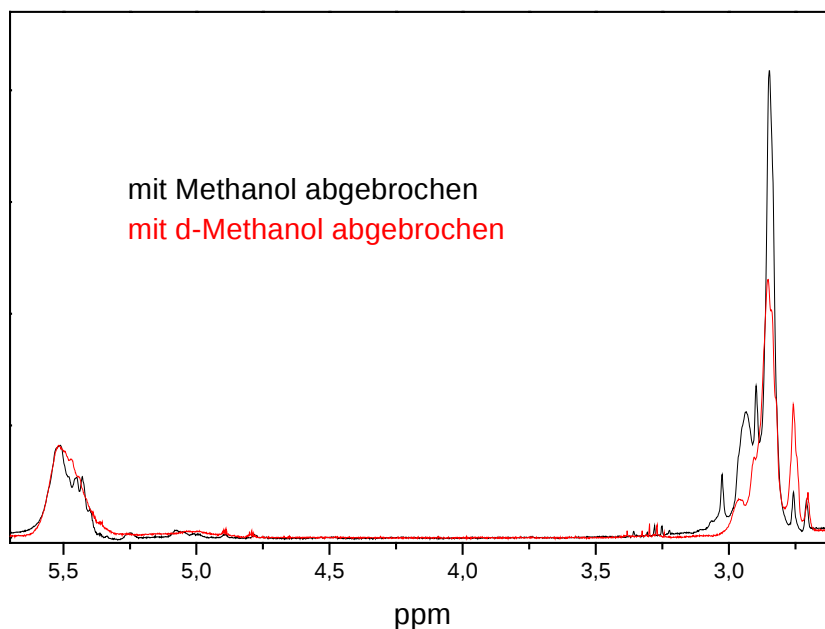


Abb. 1-10: Deprotonierung durch den Angriff eines Anions in Allylposition

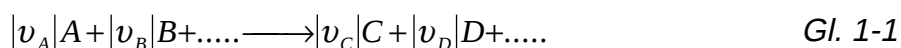
Die Protonenabstraktion ist an den Methylenprotonen am Kohlenstoffatom-5 bevorzugt, da die C-H-Bindung durch den elektronegativen Stickstoff polarisiert ist und die resultierende negative Ladung durch das allylische System stabilisiert wird. Bei „normalen“ anionischen Polymerisationen ist ein Beweis dieser Theorie unmöglich, da nach der Terminierung der Polymerisation mit Methanol am Kohlenstoffatom-5 wieder zwei Protonen gebunden sind. Aus diesem Grund wurde in deuteriertem Benzol ein Oligomer mit vier Wiederholungseinheiten an 5-(*N,N*-Dimethylamino)isopren synthetisiert und die Reaktionslösung in der Glove-Box für einige Tage gerührt. Die Lösung färbte sich innerhalb weniger Minuten orange und war am nächsten Morgen schließlich rotbraun gefärbt. Die Polymerisation wurde schließlich durch die Zugabe einiger Tropfen von deuteriertem Methanol abgebrochen, wobei die rotbraune Farbe augenblicklich verschwand.

Abb. 1-11: ^1H -NMR-Spektren von Poly[(*N,N*-dimethylamino)isopren]

Eine Analyse der erhaltenen ^1H -NMR-Spektren ergibt, daß die Fläche für die Resonanzsignale im Bereich von 3.1-2.7 ppm im Vergleich zu den olefinischen Protonen merklich zurückgegangen ist. Normiert man bei der Integration auf den olefinischen Bereich, so ergibt sich für die Methylenprotonen am Kohlenstoffatom-5 ein Verhältnis von 2.05 : 1.67. Im Rahmen der Meßgenauigkeit hat demnach jedes lebende Kettenende ein Proton abstrahiert. Zu der Reaktionslösung erneut zugesetztes Monomer wird nicht mehr umgesetzt. Dies erklärt, weshalb bei hohen Temperaturen die Polymerisation nicht quantitativ verläuft.

1.4 Kinetische Beschreibung von Reaktionen

In einer chemischen Reaktion werden ein oder mehrere Edukte in ein oder mehrere Produkte umgewandelt. Da solche chemischen Reaktionen in einem geschlossenen System ablaufen, verläuft die Umwandlung nicht willkürlich, sondern die Änderungen der beteiligten Stoffmengen sind gemäß einem Reaktionsmechanismus miteinander verknüpft. Zur Beschreibung einer solchen Reaktion stellt der Chemiker eine Umsatzgleichung auf, in der alle Edukte und Produkte aufgelistet sind. Eine derartige Umsatzgleichung hat die allgemeine Form



wobei ν_i die stöchiometrischen Faktoren sind. Die momentane Geschwindigkeit einer Reaktion äußert sich in der momentanen Konzentrationsänderung einer Komponente. Betrachtet man zum Beispiel die Komponente A, so definiert sich die Reaktionsgeschwindigkeit für A wie folgt

$$\nu_A = - \frac{d[A]}{dt} \quad \text{Gl. 1-2}$$

Die zeitliche Änderung der Konzentration von A ist abhängig von der Konzentration der Reaktanten, da die Reaktionsgeschwindigkeit proportional zur Häufigkeit der Stöße zwischen den Reaktanten ist, und diese wiederum proportional zu den

jeweiligen Konzentrationen. Im Allgemeinen gilt somit für die Geschwindigkeit der Konzentrationsänderung von A

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^a[B]^b \dots \quad \text{Gl. 1-3}$$

Dabei geben die Exponenten a,b,... die Ordnung der Reaktion in Bezug auf die Komponenten A,B,... wieder, und die Summe

$$n = a + b + \dots \quad \text{Gl. 1-4}$$

die Ordnung der gesamten Reaktion. Bei einfachen Reaktionen handelt es sich bei den Exponenten oftmals um natürliche Zahlen. Häufig ergibt sich aber eine komplizierte Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von den Konzentrationen der einzelnen Komponenten, welche zu gebrochenen Exponenten führt.

Die in Gleichung 1-3 auftretende Proportionalitätskonstante k bezeichnet man als Geschwindigkeitskonstante. Sie ist unabhängig von der Konzentration der Reaktionskomponenten.

Bei Reaktionen erster Ordnung ist die Geschwindigkeit mit der die Konzentration [A] eines Stoffes A abnimmt proportional zu [A].

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] \quad \text{Gl. 1-5}$$

Nach Trennung der Variablen und anschließender Integration erhält man

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]_t} = k_1 t \quad \text{Gl. 1-6}$$

Trägt man entsprechend dieser Gleichung die jeweilige Konzentration [A] logarithmisch gegen die Zeit t auf, so erhält man eine Gerade mit der Steigung $-k_1$.

Bei einer Reaktion zweiter Ordnung ist die Abnahme der Konzentration [A] hingegen proportional zu $[A]^2$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_2[A]^2 \quad \text{Gl. 1-7}$$

Die bestimmte Integration von Gleichung 1-7 liefert

$$\frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0} = k_2 t \quad \text{Gl. 1-8}$$

wodurch man bei einer Auftragung von $1/[A]$ gegen die Zeit t eine Gerade mit der Steigung k_2 erhält.

Ideale lebende Polymerisationen weisen weder Abbruch- noch Übertragungsreaktionen auf, so daß nach vollständigem Umsatz bei einer erneuten Zugabe von Monomer die Polymerisation weiter läuft. In diesem Fall ergeben sich für eine Reaktion erster bzw. zweiter Ordnung die folgenden Geschwindigkeitsgesetze

$$-\frac{d[M]}{dt} = \overline{k_p}[P^*][M] \quad \text{Gl. 1-9} \qquad -\frac{d[M]}{dt} = \overline{k_p}[P^*][M]^2 \quad \text{Gl. 1-10}$$

Die Konzentration an lebenden Kettenenden $[P^*]$ ist zeitlich konstant und bei schneller Initiierung der Polymerisation gleich der Konzentration an Initiator $[I]_0$. Ferner ist zu berücksichtigen, daß die Wachstumskonstante $\overline{k_p}$ eine gemittelte Grösse über die Geschwindigkeitskonstanten aller vorliegenden ionischen Spezies ist. Man definiert oftmals eine apparente Geschwindigkeitskonstante k_{app} mit

$$k_{app} = \overline{k_p}[P^*] \quad \text{Gl. 1-11}$$

womit sich Gleichungen 1-9 und 1-10 vereinfachen zu

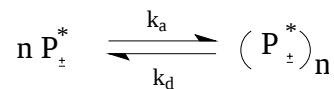
$$-\frac{d[M]}{dt} = k_{app}[M] \quad \text{Gl. 1-12} \qquad -\frac{d[M]}{dt} = k_{app}[M]^2 \quad \text{Gl. 1-13}$$

bzw.

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]_t} = k_{app} t \quad \text{Gl. 1-14}$$

$$\frac{1}{[M]_t} - \frac{1}{[M]_0} = k_{app} t \quad \text{Gl. 1-15}$$

Eine Auftragung der Meßdaten gemäß Gleichung 1-6 oder 1-8 liefert direkt aus der Steigung der resultierenden Gerade die Konstante k_{app} und bei Kenntnis von $[I]_0$ läßt sich die Geschwindigkeitskonstante $\bar{k}_p$ der Polymerisation berechnen.



Bei Gleichgewichten zwischen assoziierten und nicht assoziierten Kettenenden ergibt sich eine komplexe Abhängigkeit für die Geschwindigkeitskonstante¹⁰ $\bar{k}_p$

$$\bar{k}_p = k_p \left(\frac{K_A}{n} \right)^{\frac{1}{n}} [I]_0^{\frac{1}{n}-1} \quad \text{Gl. 1-16}$$

mit

$$K_A = \frac{k_a}{k_d} \quad \text{Gl. 1-17}$$

1.5 Einfluß des Lösungsmittels

Die lithiuminitiierte anionische Polymerisation der 5-(*N,N*-Dialkylamino)isoprene führt nur in unpolaren Lösungsmitteln wie Benzol, *n*-Hexan und Toluol zu Polymeren mit mittleren Molekulargewichten größer als 10.000 g/mol. Petzhold beschreibt, daß bei der Polymerisation in polarem Reaktionsmilieu wie Triethylamin, Diethylether und Tetrahydrofuran lediglich Oligomere isoliert werden können. Morschhäuser versuchte die Homopolymerisation in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur. Wenige Sekunden nach der Initiierung der Polymerisation kam es jedoch zu einer Schwarzfärbung der Reaktionslösung, was auf eine Zersetzung der Monomere unter diesen Reaktionsbedingungen hindeutet.

Es ist aus der Literatur bekannt, daß in der Reaktionslösung die wachsenden Kettenenden in komplexen Gleichgewichten vorliegen.¹⁰

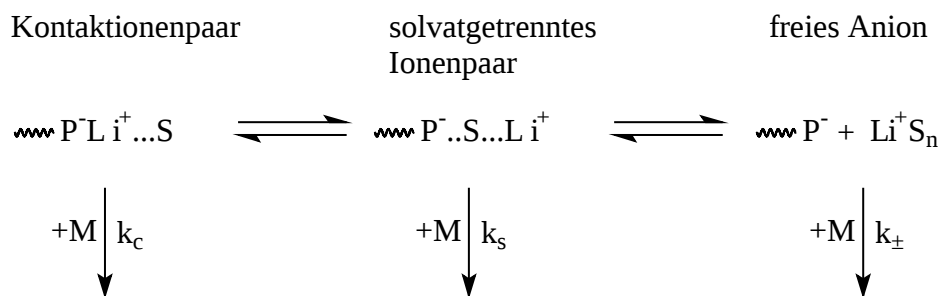


Abb. 1-12: Schematische Darstellung der Gleichgewichte zwischen verschiedenen Spezies bei der anionischen Polymerisation

Die Lage der Gleichgewichte hängt von Lösungsmittel, Temperatur und Konzentration an anionischen Kettenenden ab. Weiterhin ist zu berücksichtigen, daß die verschiedenen Spezies unterschiedliche Wachstumsgeschwindigkeiten besitzen. In polaren Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran liegen mehr solvatgetrennte Ionenpaare vor, weshalb eine kontrollierte Polymerisation bezüglich der Polymerisationsgeschwindigkeit in diesem Lösungsmittel oft nur bei tiefen Temperaturen durchgeführt werden kann. Unter Berücksichtigung dieses Sachverhaltes und den Ergebnissen des letzten Abschnittes über die Nebenreaktion in Allylstellung ist die Zersetzung der Monomere bei Raumtemperatur in THF erklärbar.

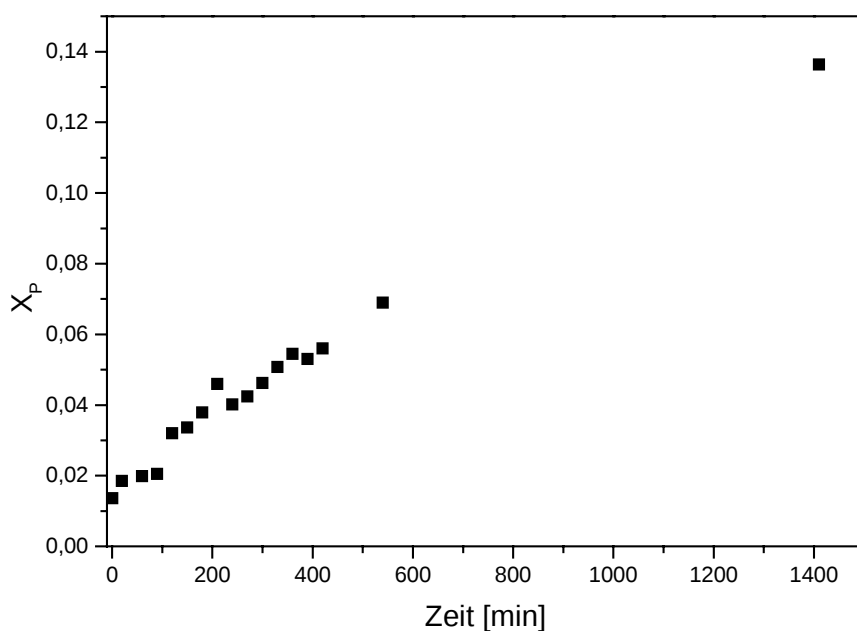


Abb. 1-13: Zeit-Umsatz-Kurven der Homopolymerisation von 5-(N,N-Dimethylamino)isopren in THF

Eine drastische Erniedrigung der Polymerisationstemperatur sollte hingegen die Nebenreaktionen zurückdrängen. Aus diesem Grund wurde versucht, in THF bei -40°C ein Polymer aus 5-(*N,N*-Dimethylamino)isopren mit einem Molekulargewicht von 20.000 g/mol zu synthetisieren. Wenige Sekunden nach der Initiierung trat die für die Aminoisoprenpolymerisation typische fahlgelbe Farbe auf. Während der gesamten Polymerisationsdauer änderte sich diese Farbe nicht. Wie man aus Abbildung 1-13 erkennt, ist die Polymerisationsgeschwindigkeit unter diesen Reaktionsbedingungen deutlich verlangsamt. Nach einer Reaktionszeit von 24 Stunden beträgt der Umsatz lediglich 13.5%. Dies ist deshalb bemerkenswert, weil unter analogen Bedingungen in Toluol die Reaktionsgeschwindigkeit der Homopolymerisation um einige Größenordnungen höher ist.¹¹ Dieses ungewöhnliche Verhalten kann mit dem unterschiedlichen Komplexierungsvermögen des Lösungsmittels gegenüber den Lithium-Gegenionen erklärt werden. Die Affinität zu Lithium ist von Tetrahydrofuran deutlich höher als von Toluol, weshalb am anionischen Kettenende im Falle vom Toluol das Lithium-Gegenion besser freies Monomer vorkomplexieren kann.

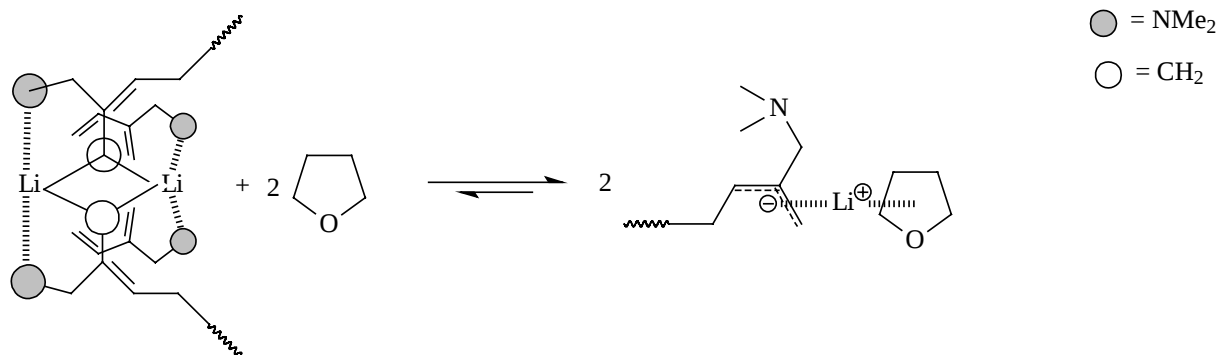


Abb. 1-14: Schematische Darstellung der aktiven Kettenenden von 5-(*N,N*-Dimethylamino)isopren

Falls ein solches Gleichgewicht vorliegt und das anionische Kettenende keine zwei Monomereinheiten vor der Insertion vorkomplexiert, so muß dies einen Einfluß auf den Mechanismus der Polymerisation und damit auch auf die Kinetik der Polymerisation haben.

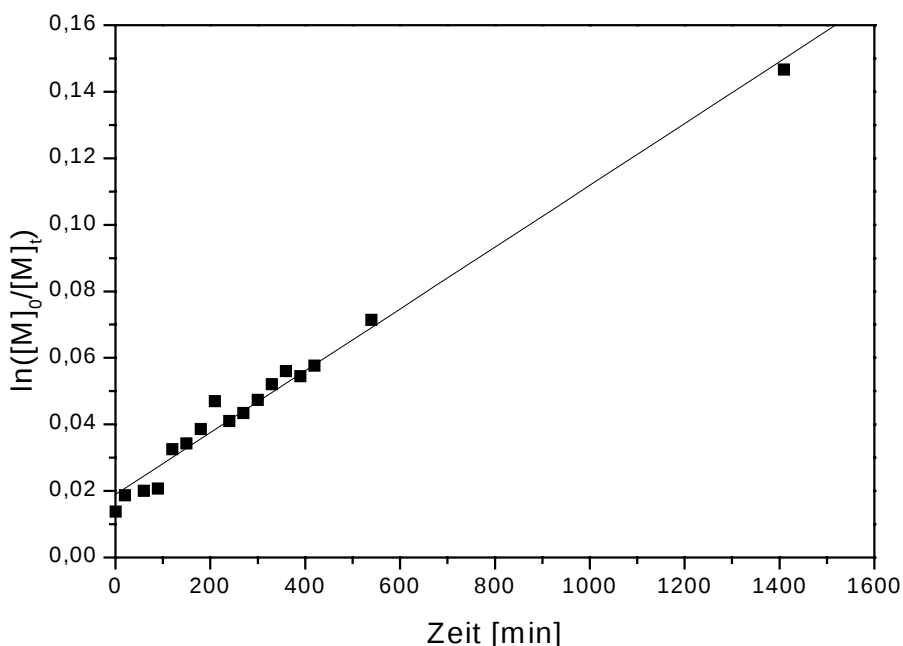


Abb. 1-15: Kinetik erster Ordnung, Auftragung der Homopolymerisation von 5-(*N,N*-Dimethylamino)isopren in THF

Trägt man die Meßpunkte gemäß einer Kinetik erster Ordnung bezüglich der Monomerkonzentration auf, so erhält man eine Gerade. Aus ihr ergeben sich die Geschwindigkeitskonstanten $k_{\text{app}} = 6,68 \text{ [s}^{-1}\text{]}$ und $\bar{k}_p = k_{\text{app}}/[I]_0 = 0,0626 \text{ [l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}\text{]}$.

Dies bedeutet, daß man durch eine geeignete Variation der Versuchsparameter bei der Homopolymerisation der 5-(*N,N*-Dialkylamino)isoprene zwischen einer Kinetik erster bzw. zweiter Ordnung bezüglich der Monomerkonzentration wählen kann. Unter praktischen Gesichtspunkten scheidet aber die Polymerisation in THF aus, da die Geschwindigkeitskonstante der Polymerisation zu niedrig ist.

1.6 Literatur

- ¹ J.S. Yadav, R. Ravinshankar, *Tetrahedron Lett.* **32** [1991] 2629
- ² G. Martinez, J.L.M. Contelles, *Synthesis* [1982] 742
- ³ R. Morschhäuser, *Dissertation* (Mainz, April 1997)
- ⁴ R. Bieringer, Diplomarbeit, Mainz, Dezember 1995
- ⁵ M. Van Beylen, S. Bywater, G. Smets, M. Szwarc, D.J. Worsfold, *J. Adv. Polym. Sci.*, **27**, 1373 (1988)
- ⁶ S. Sivaram, P.H. Dhal, S.P. Kashikar, R.S. Khisti, B.M. Shinde, D. Baskaran, *Macromolecules*, **24**, 1697 (1991)
- ⁷ H. Finkelstein, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **43**, 1528 (1910)
- ⁸ T.A. Antkowiak, *Polym. Prepr: Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.*, **12**, 393 (1971)
- ⁹ W. Nentwig, H. Sinn, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **1**, 59 (1980)
- ¹⁰ A.H.E. Müller, *Compreh. Polym. Sci.*, **3**, 387 (1989)
- ¹¹ R. Bieringer, *Dissertation* (Bayreuth 1999)

Kapitel 2

Anionische Copolymerisation der 5-(*N,N*-Dialkylamino)isoprene

Eine Möglichkeit, für eine technische Anwendung maßgeschneiderte Polymere zu erhalten, besteht darin, daß man verschiedene Monomere copolymerisiert. Je nach Anzahl der beteiligten Monomere unterscheidet man zwischen Bi-, Ter-, Quater- usw. Polymerisationen.¹ In Abhängigkeit von der chemischen Natur der Monomere und den Reaktionsbedingungen sind die verschiedenen Monomere unterschiedlich entlang des Polymeren verteilt. Im folgenden werden nur binäre Copolymerisationen betrachtet. Bei der binären Copolymerisation unterscheidet man zwischen vier möglichen Copolymeren: statistische, alternierende, Gradienten- und Propfcopolymere.²

Die Copolymerzusammensetzung läßt sich im Idealfall mit Hilfe der Copolymerisationsgleichung nach Mayo und Lewis³ auswerten. Das lebende Kettenende kann aus zwei unterschiedlichen Spezies bestehen $P-M_1^*$ oder $P-M_2^*$, je nach dem welches Monomer als letztes an die Kette addiert wurde. Dabei wird angenommen, daß nur das letzte Monomer am aktiven Kettenende die Reaktivität beeinflußt. Dieses lebende Kettenende kann nun wiederum im nächsten Polymerisationsschritt eines der beiden Monomere M_1 oder M_2 addieren, wodurch es zu vier verschiedenen Wachstumsschritten kommt.



Der Einbau von Monomer M_1 wird von den beiden Reaktionsgeschwindigkeiten v_{11} und v_{21} bestimmt, der Einbau von M_2 durch v_{12} und v_{22} .

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11}[P-M_1^*][M_1] + k_{21}[P-M_2^*][M_1] \quad \text{Gl. 2-5}$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{12}[P-M_1^*][M_2] + k_{22}[P-M_2^*][M_2] \quad \text{Gl. 2-6}$$

Durch Division der beiden Gleichungen und Einführung der beiden Parameter r_1 und r_2

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}, \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad \text{Gl. 2-7}$$

erhält man die Copolymerisationsgleichung

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1](r_1[M_1] + [M_2])}{[M_2]([M_1] + r_2[M_2])} \quad \text{Gl. 2-8}$$

Mit dieser ist es möglich, die momentane Zusammensetzung des Copolymers als Funktion der momentanen Konzentration der beiden Monomere in der Reaktionslösung auszudrücken. Sie gilt jedoch nur für kleine Umsatzintervalle, da vorausgesetzt wird, daß innerhalb des betrachteten Zeitintervalls die Monomerkonzentration konstant bleibt. Durch Linearisierung der Copolymerisationsgleichung nach Mayo und Lewis³, Fineman und Ross⁴ oder Kelen und Tüdös⁵ können die Copolymerisationsparameter r_1 und r_2 bestimmt werden.

Einen anderen Ansatz wählte Skeist⁶, der die Änderung der Konzentration der Monomere während der Copolymerisation berücksichtigte, wodurch es gelingt die Copolymerisationsparameter auch bei großen Umsatzintervallen zu bestimmen. Man

geht von einer Reaktionslösung mit insgesamt M Mol Monomeren M_1 und M_2 aus, wobei das gebildete Copolymer reicher an M_1 als die Reaktionslösung ist ($F_1 > f_1$). Werden dM Mol copolymerisiert, so enthält das entstehende Copolymer $F_1 dM$ Mol an Monomer M_1 und die Reaktionslösung $(M - dM)(f_1 - df_1)$ Mol an M_1 . Das Massenerhaltungsgesetz verlangt, daß die Menge an polymerisiertem Monomer M_1 gleich dem Verbrauch an Monomer M_1 in der Reaktionslösung ist.

$$Mf_1 - (M - dM)(f_1 - df_1) = F_1 dM \quad \text{Gl. 2-9}$$

Unter Vernachlässigung des Termes $dMdf_1$ von Gl. 9 erhält man

$$\int_{M_0}^M \frac{dM}{M} = \ln \frac{M}{M_0} = \int_{(f_1)_0}^{f_1} \frac{df_1}{F_1 - f_1} \quad \text{Gl. 2-10}$$

wobei M_0 und $(f_1)_0$ die Ausgangswerte an M und f_1 darstellen. Mit dieser integralen Copolymerisationsgleichung und ihrer integrierten Lösung nach Meyer et al.^{7,8,9}

$$1 - \frac{M}{M_0} = 1 - \left[\frac{f_1}{(f_1)_0} \right]^{\frac{r_2}{1-r_2}} \left[\frac{f_2}{(f_2)_0} \right]^{\frac{r_1}{1-r_1}} \left[\frac{(f_1)_0 - \frac{1-r_2}{2-r_1-r_2}}{f_1 - \frac{1-r_2}{2-r_1-r_2}} \right]^{\frac{1-r_1r_2}{(1-r_1)(1-r_2)}} \quad \text{Gl. 2-11}$$

können die Copolymerisationsparameter r_1 und r_2 numerisch bestimmt werden. Das Copolymerisationsverhalten der 5-(*N,N*-Dialkylamino)isoprene mit den unpolaren Monomeren 1,3-Butadien, Isopren und Styrol wurde in den letzten Jahren untersucht.^{10,11,12} Dabei konnten Petzhold und Hasche teilweise die Copolymerisationsparameter bestimmen.

Tabelle 2-1: Copolymerisationsparameter^{10,11} einiger 5-(*N,N*-Dialkylamino)isoprene mit Styrol und Isopren

Monomer 1	Monomer 2	r_1	r_2
5-(<i>N,N</i> -Dimethylamino)isopren	Styrol	27	0.04
5-(<i>N,N</i> -Diethylamino)isopren	Isopren	400	0.006
5-(<i>N,N</i> -Diisopropylamino)isopren	Isopren	7.5	0.27

Es zeigte sich, daß mit unpolaren Monomeren die 5-(*N,N*-Dialkylamino)isoprene jeweils das reaktivere Monomer bilden und bevorzugt in das Polymer eingebaut werden. Interessant ist nun das Copolymerisationsverhalten der 5-(*N,N*-

Dialkylamino)isoprene untereinander zu untersuchen, da hierdurch polare Polymere synthetisiert werden können, deren Monomere sich hinsichtlich ihrer Basizität unterscheiden. Der basische Charakter der 5-(*N,N*-Dialkylamino)isoprene fällt in der Reihe: Methyl > Ethyl > Propyl $\approx$ Isopropyl. Entstehen bei der Copolymerisation blockartige Copolymere, so gibt es einen relativ scharfen Bereich, in dem sich die Basizität des Polymers ändert. Weit interessanter erscheint jedoch die Ausbildung von Gradientencopolymeren, da es bei ihnen zu einem graduellen Abfall der Basizität entlang des Polymerrückgrats kommen würde. Solche Polymere eröffnen neuartige Anwendungsgebiete, denn je nach pH-Wert bilden sich teilweise oder ganz geladene Polyelektrolyte, welche z.B. als Ionenaustauscher bei der Wasseraufbereitung oder als Flockungsmittel bei der Papierherstellung eingesetzt werden können.

2.1 Versuche

Zur Bestimmung der Copolymerisationsparameter wurden jeweils zwei 5-(*N,N*-Dialkylamino)isoprene in ungefähr äquimolarem Verhältnis in *n*-Hexan bei 0°C durch die Zugabe von *sec*-Butyllithium als Initiator anionisch polymerisiert. Es wurde bei den Polymerisationen darauf geachtet, möglichst alle Parameter konstant zu lassen, um die Ergebnisse besser vergleichen zu können. Die Initiatormenge wurde so gewählt, daß bei einem vollständigen Umsatz ein Molekulargewicht von 5.000 g/mol erreicht werden sollte. Dieses Molekulargewicht liegt deutlich unterhalb der Löslichkeitsgrenze der Poly[5-(*N,N*-dialkylamino)isoprene] in *n*-Hexan. Wie bereits von Petzhold¹⁰ und Morschhäuser¹² berichtet, kommt es bei höher angezielten Molekulargewichten in unpolaren Lösungsmitteln nach kurzer Zeit zu einer Trübung der Reaktionsmischung und die Polymerisation kommt zum Stillstand. In regelmäßigen Abständen wurden dem Reaktor kleine definierte Probenmengen entnommen. Anschließend wurde nicht umgesetztes Monomer und Lösungsmittel entfernt und die Probe unter Hochvakuum getrocknet. Durch Feinwägung konnte der Umsatz gravimetrisch und durch ¹H-NMR-Analyse die Copolymerzusammensetzung bestimmt werden. Bei dieser Untersuchung des Reaktionsverlaufs liegt der Fehler bei etwa 5 Prozent, was darauf zurückzuführen ist, daß zum einen Fehler bei der exakten Bestimmung der Menge an Lösungsmittel und zum anderen bei der

quantitativen Auswertung der ^1H -NMR-Spektren bezüglich der Copolymerzusammensetzung entstehen.

Tabelle 2-2: Reaktionsbedingungen der Copolymerisationen von 5-(*N,N*-Dialkylamino)isoprenen in n-Hexan bei 0°C und einem theoretischen Molekulargewicht von 5.000 g/mol

Polymer	Monomer 1		Monomer 2	
	mol%	wt%	mol%	wt%
DMAI-co-DEAI	51.6	46.0	48.4	54.0
DMAI-co-DPAI	48.4	38.4	51.6	61.6
DMAI-co-DiPAI	51.2	41.1	48.8	58.9
DEAI-co-DPAI	49.6	45.1	50.4	54.9
DEAI-co-DiPAI	49.5	45.0	50.5	55.0
DPAI-co-DiPAI	50.6	50.6	49.4	49.4

Tabelle 2-3: Analysedaten der Copolymerisationen der 5-(*N,N*-Dialkylamino)isoprene in n-Hexan

Polymer	Monomer 1		$[\text{M}]_0$ [mol/l]	$[\text{I}]_0 \cdot 10^3$ [mol/l]	$\text{M}_n\text{-GPC}$ [g/mol]	M_w/M_n	W_p [%]
	[mol%]	[wt%]					
DMAI-co-DEAI	58.4	52.8	0.101	2.53	8.500	1.43	82
DMAI-co-DPAI	47.0	37.1	0.228	6.27	6.200	1.38	85
DMAI-co-DiPAI	59.9	49.8	0.202	5.61	9.300	1.33	74
DEAI-co-DPAI	42.4	38.0	0.169	5.19	6.600	1.24	89
DEAI-co-DiPAI	52.1	47.5	0.168	5.14	12.200	1.41	89
DPAI-co-DiPAI	57.0	57.0	0.150	5.01	8.700	1.39	91

2.2 Copolymere mit 5-(*N,N*-Dimethylamino)isopren

Aus den Experimenten zur Copolymerisation der 5-(*N,N*-Dialkylamino)isoprene mit 1,3-Butadien¹² und Isopren¹¹ ist bekannt, daß unter den Aminoisoprenen das 5-(*N,N*-Dimethylamino)isopren eine Sonderrolle einnimmt, da bei diesem Monomer die Alkylseitenketten die geringste sterische Raumerfüllung aufweisen, weshalb dieses Monomer eine höhere Reaktivität besitzt und schneller als die anderen Aminoisoprenderivate in die Copolymere eingebaut wird. Interessant erscheint nun, ob sich dieser Reaktivitätsunterschied auch bei den Copolymerisationen der 5-(*N,N*-Dialkylamino)isoprene bemerkbar macht.

Während aller Experimente blieb die Reaktionslösung stets klar und wies die für die Polymerisation der Aminoisoprene typische leicht gelbe Farbe auf, welche bei der Zugabe einiger Tropfen von Methanol sofort verschwindet.

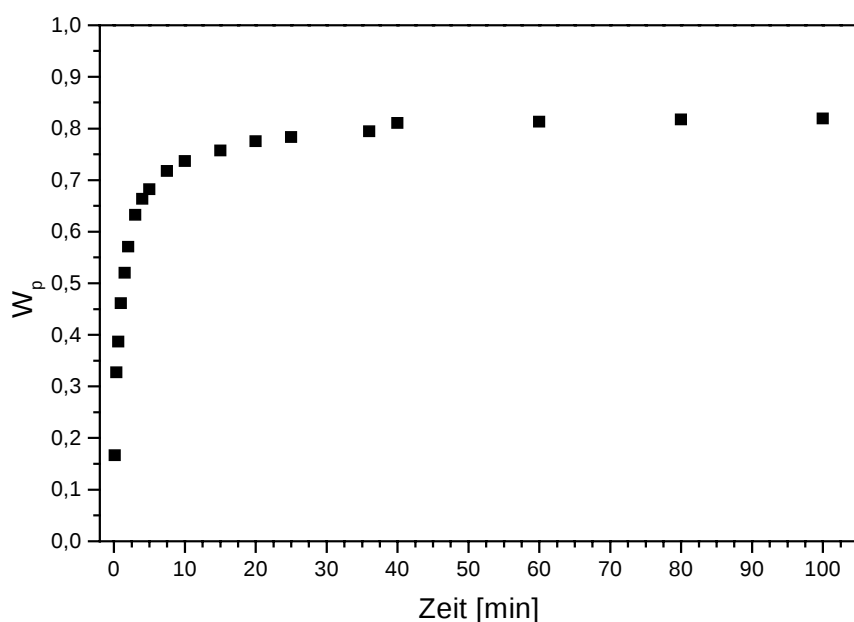


Abb. 2-1: Zeit-Umsatz-Kurve der Copolymerisation von
5-(*N,N*-Dimethylamino)- mit 5-(*N,N*-Diethylamino)isopren

Die Zeit-Umsatz-Kurve für die Copolymerisation DMAI-co-DEAI zeigt einen typischen Verlauf, wie er von der Homopolymerisation bekannt ist. Der Umsatz nimmt in den ersten Minuten der Polymerisation rasch zu. Ein Umsatz von circa 75 Prozent ist bereits nach 10 Minuten erreicht. Danach flacht die Kurve zunehmend ab und der Umsatz erreicht einen Maximalwert von 82 Prozent. Das Vorliegen von zwei

unterschiedlich schnellen Wachstumsperioden, wie es für eine Blockcopolymerisation mit unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten zu erwarten wäre, ist nicht zu beobachten.

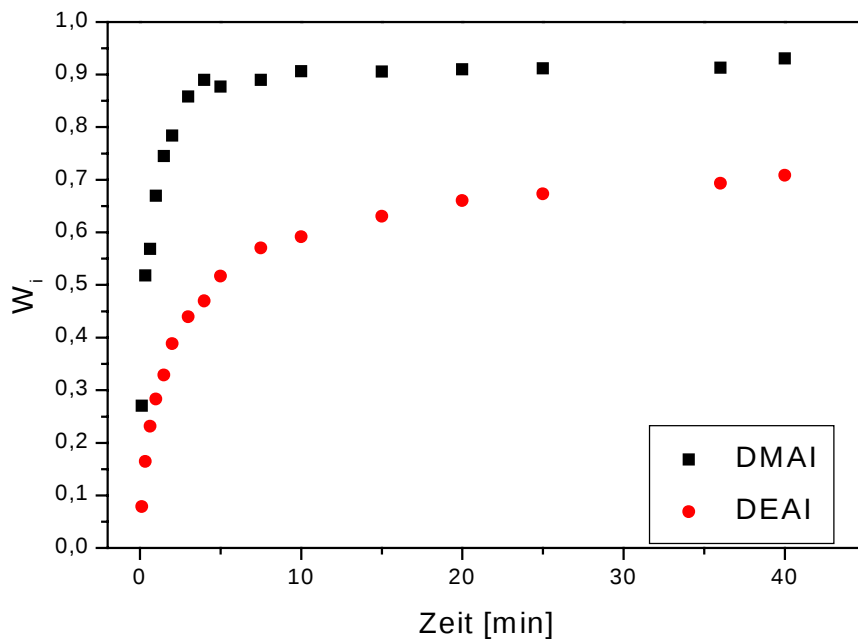


Abb. 2-2: Umsatz der einzelnen Monomere in Abhängigkeit von der Reaktionszeit bei der Copolymerisation von 5-(*N,N*-Dimethylamino)- mit 5-(*N,N*-Diethylamino)isopren

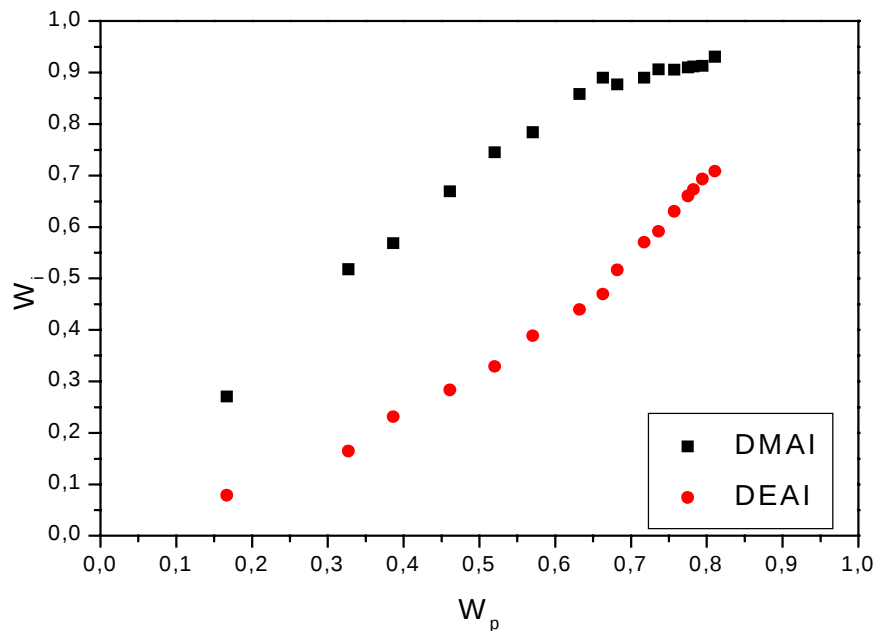


Abb. 2-3: Umsatz der einzelnen Monomere in Abhängigkeit vom Gesamtumsatz bei der Copolymerisation von 5-(*N,N*-Dimethylamino)- mit 5-(*N,N*-Diethylamino)isopren

Betrachtet man den Monomerverbrauch der beiden Comonomere in Abhängigkeit von der Reaktionszeit bzw. vom Gesamtumsatz, so zeigt sich, daß die Monomere unterschiedlich schnell in das Copolymer eingebaut werden, jedoch kein Blockcopolymer gebildet wird. Des weiteren bestätigt sich erneut, daß die unterschiedliche Reaktivität der 5-(*N,N*-Dialkylamino)isoprene von dem sterischen Einfluß der Alkylseitenketten abhängt. Aus diesem Grund wird auch das kleinere 5-(*N,N*-Dimethylamino)isopren bevorzugt in das Copolymer einpolymerisiert.

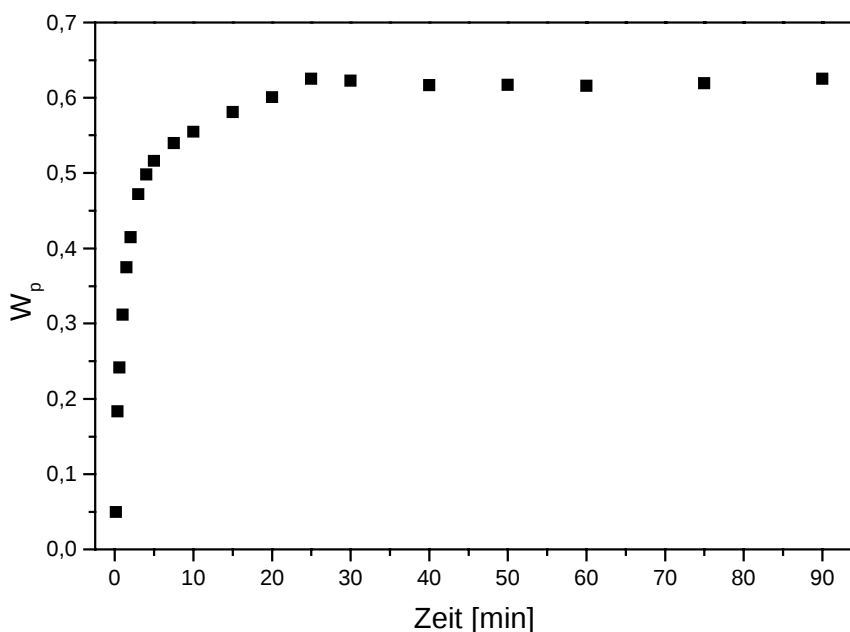


Abb. 2-4: Zeit-Umsatz-Kurve der Copolymerisation von
5-(*N,N*-Dimethylamino)- mit 5-(*N,N*-Dipropylamino)isopren

Ein analoges Verhalten findet man bei der Copolymerisation von 5-(*N,N*-Dimethylamino)- mit 5-(*N,N*-Dipropylamino)isopren. Auch hier zeigt sich in der Zeit-Umsatz-Kurve kein Indiz für zwei unterschiedliche Wachstumsperioden.

Untersucht man jedoch das Copolymerisationsverhalten der beiden Comonomere etwas genauer, so tritt ein deutlicher Unterschied zutage. Bei einem Gesamtumsatz von circa 40 Prozent sind bei dem Experiment DMAI-co-DEAI etwa 25 Prozent an 5-(*N,N*-Diethylamino)isopren verbraucht. Bei etwa dem gleichen Umsatz sind bei der Copolymerisation DMAI-co-DPAI nur etwa 15 Prozent 5-(*N,N*-Dipropylamino)isopren umgesetzt. Das bedeutet, daß hier durch den größeren Unterschied in der Reaktivität der beiden Monomere das polarere 5-(*N,N*-Dimethylamino)isopren zu Beginn der Copolymerisation schneller eingebaut wird.

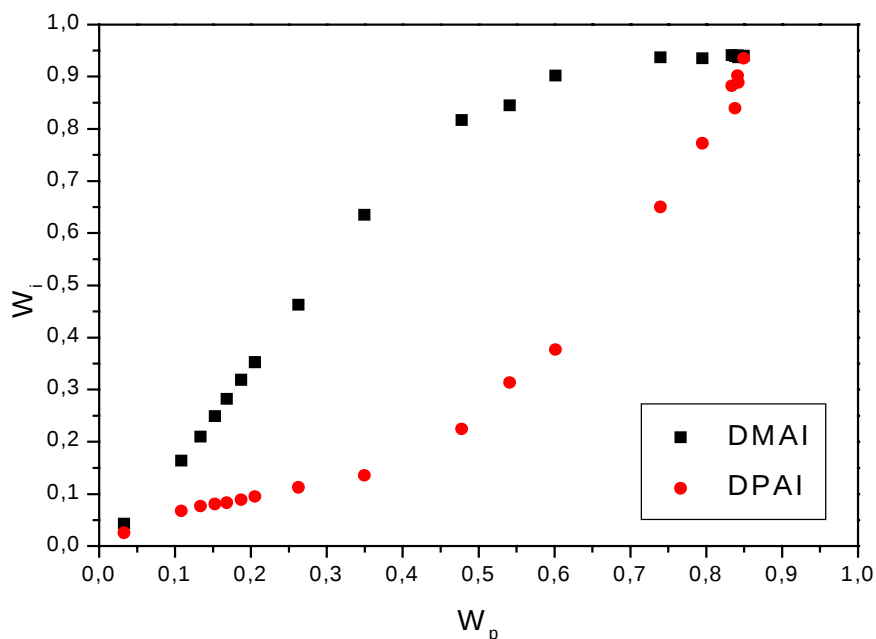


Abb. 2-5: Umsatz der einzelnen Monomere in Abhängigkeit vom Gesamtumsatz bei der Copolymerisation von 5-(*N,N*-Dimethylamino)- mit 5-(*N,N*-Dipropylamino)isopren

Dieses Verhalten legt die Vermutung nahe, daß durch voluminösere Alkylseitenketten die Tendenz der Copolymerisation hin zur Seite einer Blockcopolymerisation gedrängt wird. Dementsprechend sollte beim Übergang von 5-(*N,N*-Dipropylamino)isopren zu 5-(*N,N*-Diisopropylamino)isopren diese Tendenz noch verstärkt werden.

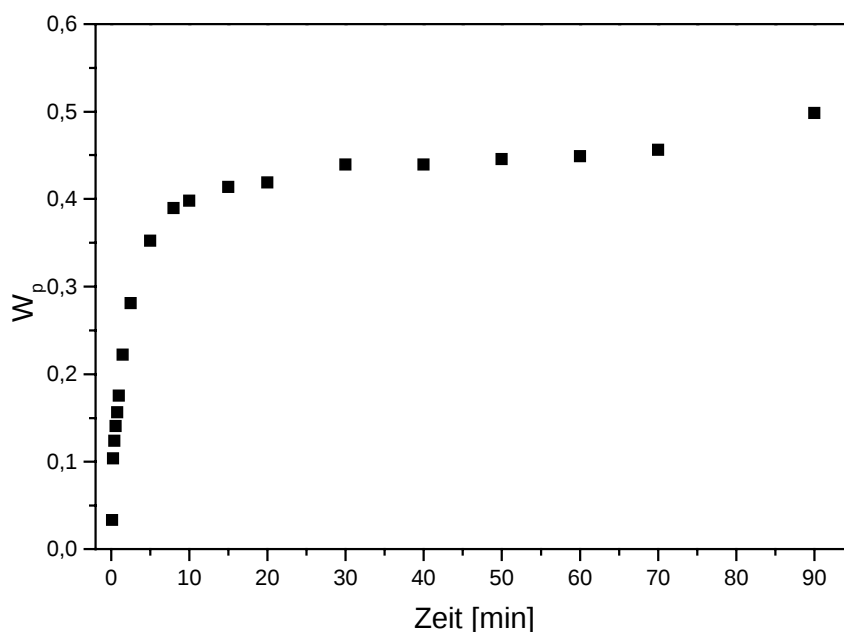


Abb. 2-6: Zeit-Umsatz-Kurve der Copolymerisation von 5-(*N,N*-Dimethylamino)- mit 5-(*N,N*-Diisopropylamino)isopren

Bereits die Zeit-Umsatz-Kurve unterscheidet sich deutlich von den beiden weiter oben beschriebenen, da hier das Abflachen der Kurve früher beginnt und ein Plateau bei einem Umsatz von circa 45 Prozent erreicht. Nach 70 Minuten beschleunigt sich die Reaktion wieder. Leider wurden bei diesem Experiment nur in den ersten 1.5 Stunden Proben entnommen und dann die Reaktionslösung über Nacht weiter gerührt. Da man aber den Gesamtumsatz und die Zusammensetzung des Copolymers kennt, weiß man, wieviel von jedem Monomer in dieser Zeit verbraucht wurde.

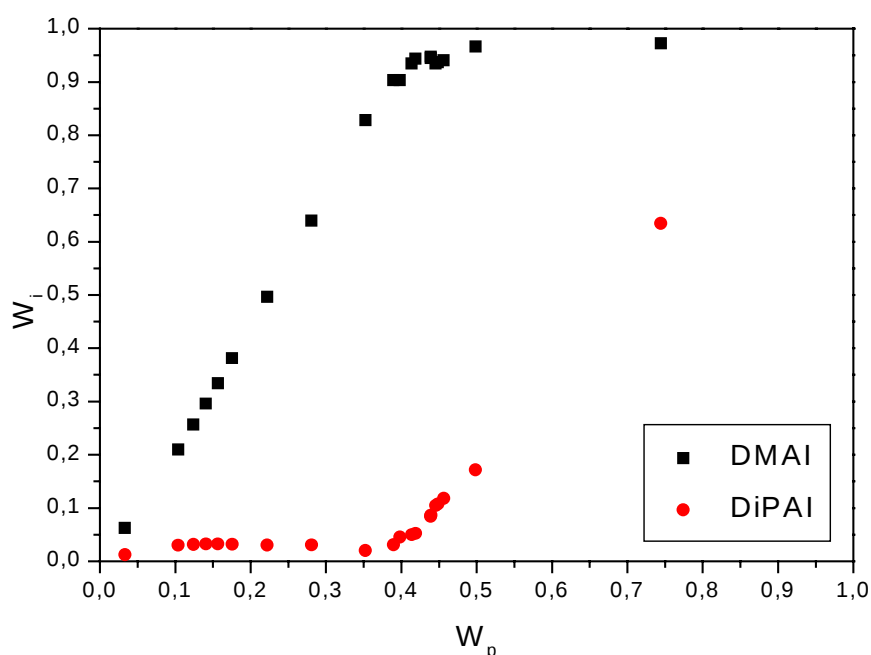


Abb. 2-7: Umsatz der einzelnen Monomere in Abhängigkeit vom Gesamtumsatz bei der Copolymerisation von 5-(*N,N*-Dimethylamino)- mit 5-(*N,N*-Diisopropylamino)isopren

Den Einfluß der Isopropyl-Seitenketten auf das Copolymerisationsverhalten wird besonders signifikant, wenn man den Monomerverbrauch in Abhängigkeit vom Gesamtumsatz betrachtet. Zu Beginn der Copolymerisation findet man einen kleinen Anteil an 5-(*N,N*-Diisopropylamino)isopren im Copolymer, welcher dann aber schnell abnimmt. Dies ist darauf zurückzuführen, daß bei der Initiierung durch *sec*-BuLi nicht ausschließlich 5-(*N,N*-Dimethylamino)isopren gestartet wird. Im weiteren Verlauf der Copolymerisation wird hingegen nur 5-(*N,N*-Dimethylamino)isopren einpolymerisiert, bis dieses fast vollständig verbraucht ist. Erst dann beginnt die Polymerisation von 5-(*N,N*-Diisopropylamino)isopren. Das resultierende Copolymer ist demnach ein nahezu perfektes Blockcopolymer mit einem kleinen Übergangsbereich in der Mitte.

Es ist festzuhalten, daß es bei der Copolymerisation von 5-(*N,N*-Dimethylamino)isopren mit den anderen Aminoisoprenen eine Tendenz zur Blockcopolymerisation mit steigender Raumerfüllung der Alkylseitenketten des Comonomeren gibt.

2.3 Copolymere mit 5-(*N,N*-Diethylamino)isopren

Bei den oben beschriebenen Experimenten war jeweils 5-(*N,N*-Dimethylamino)isopren das Comonomer, welches bevorzugt in das Copolymer eingebaut wurde. Interessant erscheint nun das Copolymerisationsverhalten des 5-(*N,N*-Diethylamino)isoprens mit 5-(*N,N*-Dipropylamino)- bzw. 5-(*N,N*-Diisopropylamino)isopren zu untersuchen, da in diesen Fällen das Diethylaminoisopren nun das Monomer mit den kleinsten Alkylseitenketten ist und dementsprechend schneller als die beiden anderen Monomere umgesetzt werden sollte.

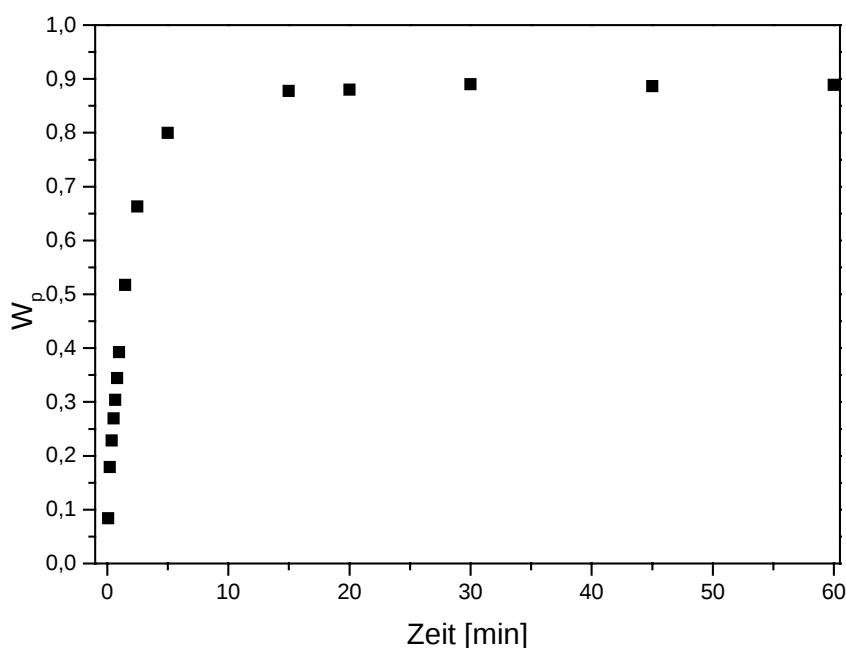


Abb. 2-8: Zeit-Umsatz-Kurve der Copolymerisation von 5-(*N,N*-Diethylamino)- mit 5-(*N,N*-Dipropylamino)isopren

Aus der Zeit-Umsatz-Kurve erkennt man, daß 5-(*N,N*-Diethylamino)isopren mit 5-(*N,N*-Dipropylamino)isopren wohl kein Blockcopolymer bildet, da keine unterschiedlichen Wachstumsperioden zu beobachten sind. Diese Vermutung

bestätigt sich, wenn man den Verbrauch der einzelnen Monomere in Abhängigkeit vom Gesamtumsatz auswertet.

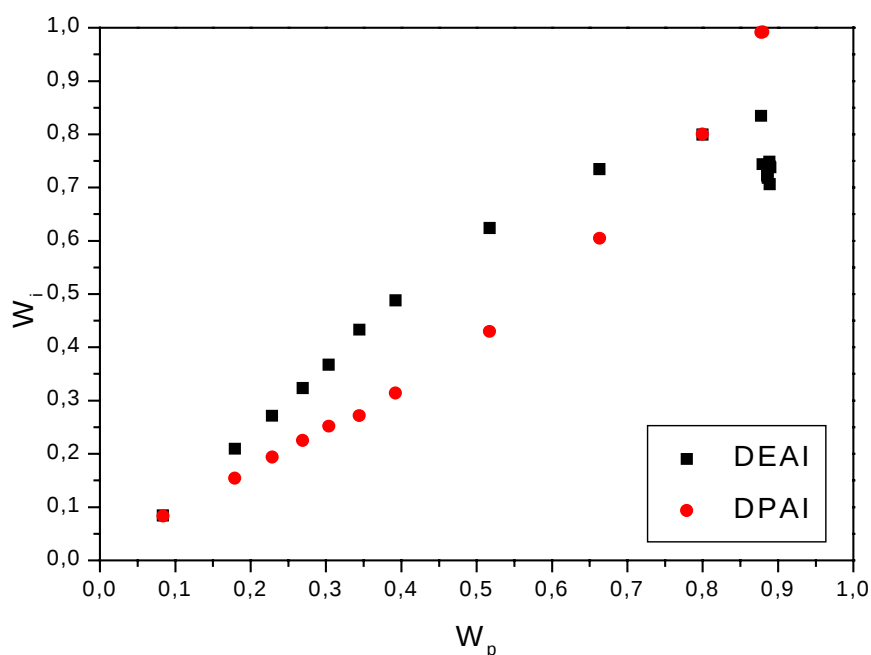


Abb. 2-9: Umsatz der einzelnen Monomere in Abhängigkeit vom Gesamtumsatz bei der Copolymerisation von 5-(*N,N*-Diethylamino)- mit 5-(*N,N*-Dipropylamino)isopren

Aus Abbildung 2-9 kann man erkennen, daß sich das Copolymerisationsverhalten deutlich von den bisher beschriebenen Experimenten unterscheidet. Das Einbauverhältnis der beiden Monomere in das Copolymer unterscheidet sich nur gering, weshalb es zur Ausbildung eines statistischen Copolymers kommt. Somit scheint der Einfluß der beiden zusätzlichen Methylen-Gruppen beim 5-(*N,N*-Dipropylamino)isopren im Vergleich zum 5-(*N,N*-Diethylamino)isopren nur gering zu sein. In diesem Zusammenhang ist aber zu beachten, daß die Alkylseitenketten der beiden Aminoisoprene in diesem Fall unverzweigt sind. Folglich sollte man durch das Einbringen einer Verzweigung das Copolymerisationsverhalten ändern können.

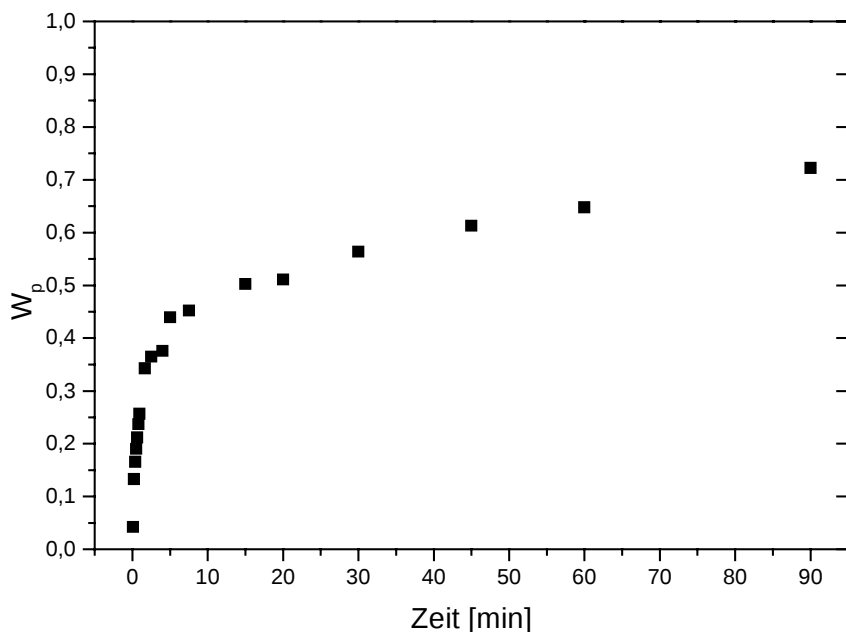


Abb. 2-10: Zeit-Umsatz-Kurve der Copolymerisation von 5-(*N,N*-Diethylamino)- mit 5-(*N,N*-Diisopropylamino)isopren

Die resultierende Zeit-Umsatz-Kurve ähnelt sehr stark der Kurve für die Copolymerisation DMAI-co-DiPAI. Sie flacht bereits bei einem Umsatz von circa 50 Prozent ab um mit einer deutlich geringeren Steigung fortzufahren. Dieses Verhalten deutet, wie bereits beschrieben, auf zwei unterschiedlich schnelle Wachstumsperioden hin, was typisch für eine Blockcopolymerisation ist.

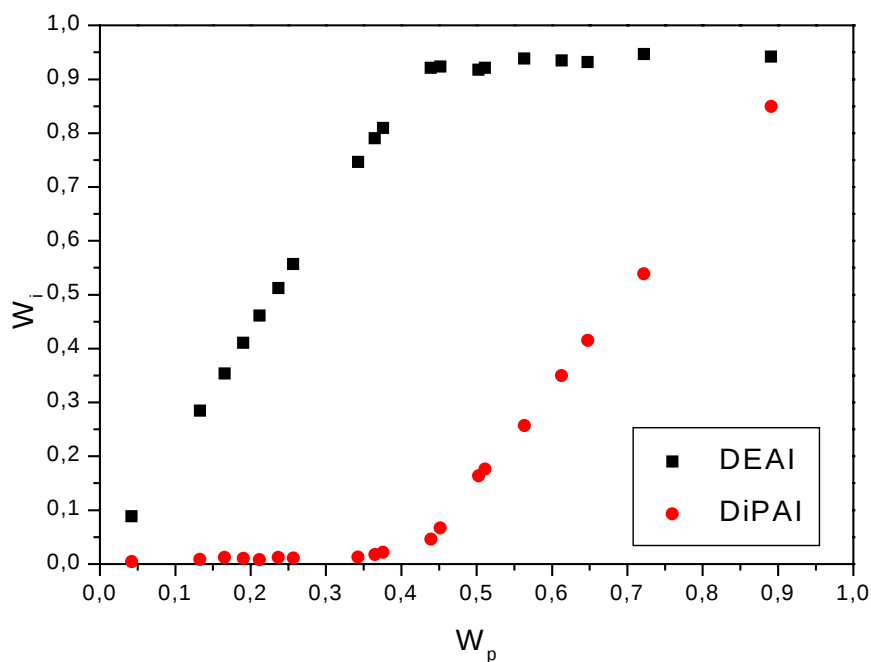


Abb. 2-11: Umsatz der einzelnen Monomere in Abhängigkeit vom Gesamtumsatz bei der Copolymerisation von 5-(*N,N*-Diethylamino)- mit 5-(*N,N*-Diisopropylamino)isopren

Ein Vergleich der Abbildungen 2-9 und 2-11 zeigt eindrucksvoll auf welchen Einfluß der Übergang von 5-(*N,N*-Dipropylamino)- zu 5-(*N,N*-Diisopropylamino)isopren bei der Copolymerisation mit 5-(*N,N*-Diethylamino)isopren ausüben kann. Durch die Verzweigung in der Alkylseitenkette entsteht nun ein Blockcopolymer, bei dem der Anfangsblock aus dem unverzweigten 5-(*N,N*-Diethylamino)isopren gebildet wird.

2.4 Copolymer mit 5-(*N,N*-Dipropylamino)isopren

Bei der Copolymerisation von 5-(*N,N*-Diisopropylamino)isopren mit 5-(*N,N*-Dimethylamino)- bzw. 5-(*N,N*-Diethylamino)isopren entstehen Blockcopolymere, da die jeweiligen Unterschiede in der Reaktivität zu groß sind, und somit das sperrige Diisopropylaminoisopren in größeren Mengen bereits zu Beginn der Copolymerisation eingebaut werden kann. Interessant ist nun die Frage, ob sich dieser experimentelle Befund auch auf die Copolymerisation mit 5-(*N,N*-Dipropylamino)isopren übertragen läßt.

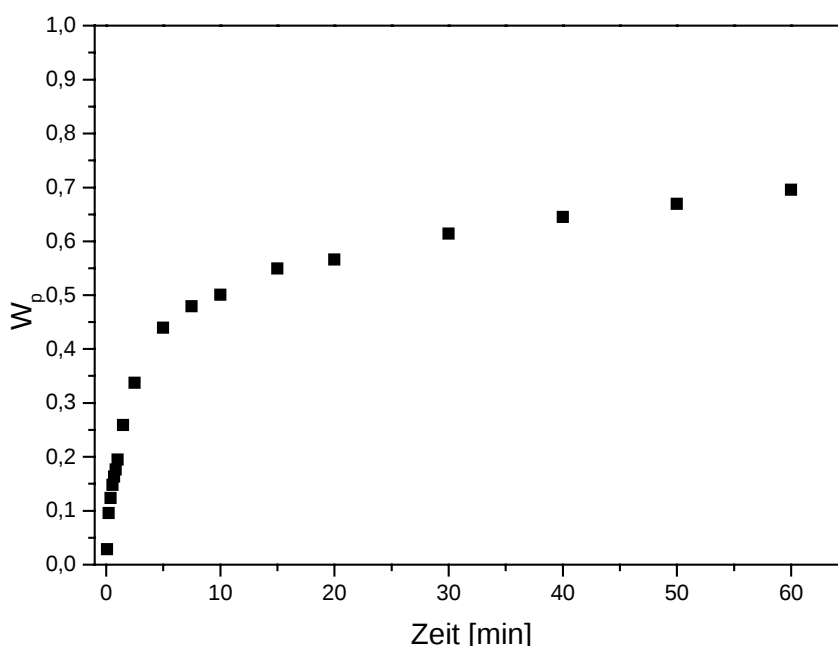


Abb. 2-12: Zeit-Umsatz-Kurve der Copolymerisation von 5-(*N,N*-Dipropylamino)- mit 5-(*N,N*-Diisopropylamino)isopren

Die Zeit-Umsatz-Kurve der Copolymerisation läßt wieder eine Blockcopolymerisation vermuten, da deutlich zwei unterschiedlich schnelle Wachstumsperioden zu erkennen sind.

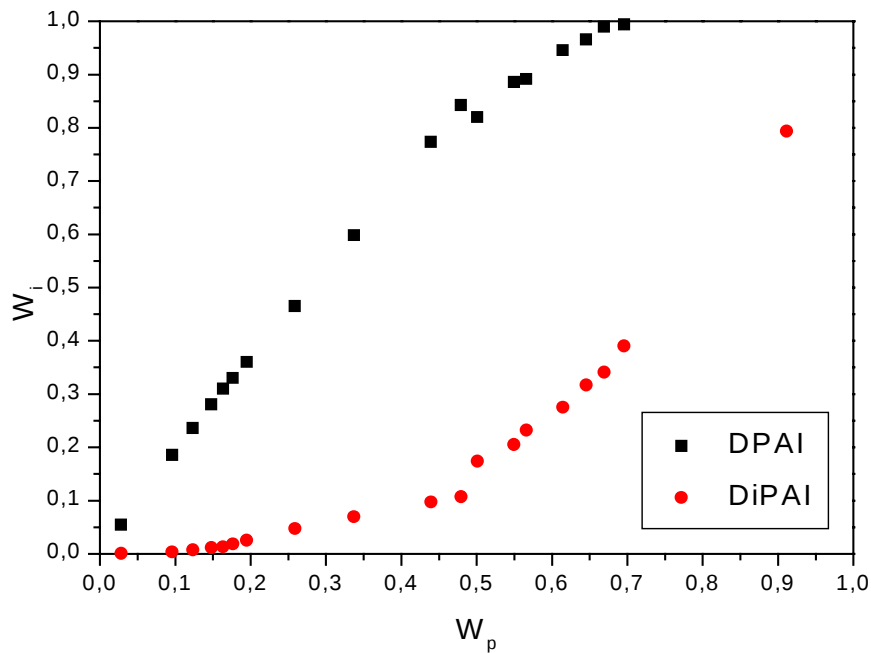


Abb. 2-13: Umsatz der einzelnen Monomere in Abhängigkeit vom Gesamtumsatz bei der Copolymerisation von 5-(*N,N*-Dipropylamino)- mit 5-(*N,N*-Diisopropylamino)isopren

Die genauere Analyse der Copolymerisation ergibt jedoch, daß es sich um ein Gradientencopolymer handelt, was am Anfang nahezu ausschließlich aus 5-(*N,N*-Dipropylamino)isopren besteht, dann einen relativ breiten Übergangsbereich besitzt und am Ende einen Block aus 5-(*N,N*-Diisopropylamino)isopren besitzt.

Man kann also zusammenfassen, daß die aus den Copolymerisationen mit unpolaren Monomeren bekannten Unterschiede in der Reaktivität der Aminoisoprene auch auf das Copolymerisationsverhalten der Aminoisoprene untereinander einen Einfluß ausüben. In der Reihenfolge:

5-(*N,N*-Dimethylamino)-, 5-(*N,N*-Diethylamino)-, 5-(*N,N*-Dipropylamino)-,
5-(*N,N*-Diisopropylamino)isopren

wird das weiter vorne stehende Aminoisopren jeweils schneller in das Copolymer eingebaut. Besonders deutlich sind die Unterschiede mit 5-(*N,N*-Diisopropylamino)isopren, da durch die sperrigen Alkylsubstituenten die Reaktivität im Vergleich zu den anderen Monomeren stark reduziert wird.

2.5 Kinetik der Copolymerisationen

Die ersten kinetischen Untersuchungen zur Homopolymerisation der 5-(*N,N*-Dialkylamino)isoprene gehen auf Morschhäuser zurück.¹² Es stellt sich nun die Frage, ob bei den Copolymerisationen der 5-(*N,N*-Dialkylamino)isoprene ebenfalls eine Kinetik zweiter Ordnung bezüglich der Monomerkonzentration gefunden wird.

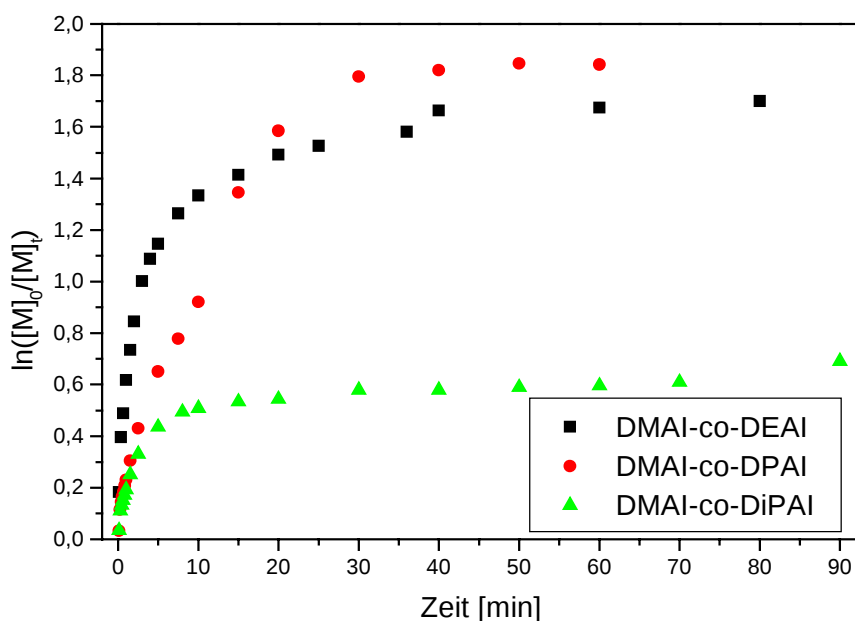


Abb. 2-14: Zeit-Umsatz-Kurve der Copolymerisationen DMAI-co-DEAI, DMAI-co-DPAI und DMAI-co-DiPAI nach einer Kinetik erster Ordnung

In Abbildung 2-14 sind die kinetischen Daten für die Copolymerisationen mit 5-(*N,N*-Dimethylamino)isopren gemäß einer Kinetik erster Ordnung bezüglich der Monomerkonzentration wiedergegeben. Man erkennt, daß zu keinem Zeitpunkt die Copolymerisation einer solchen Kinetik folgt, da die erhaltenen Kurven stets gekrümmt sind.

Ein überraschendes Bild liefert jedoch die Auftragung gemäß einer Kinetik zweiter Ordnung. Es zeigt sich, daß sich die Copolymerisation der 5-(*N,N*-Dialkylamino)isoprene auch nicht mit einem solchen Ansatz beschreiben läßt. Dies ist besonders für die Copolymerisation von 5-(*N,N*-Dimethylamino)- mit 5-(*N,N*-Diisopropylamino)isopren verwunderlich, da ja in diesem Fall, wie bereits oben beschrieben, es zu Beginn der Copolymerisation zu einer reinen Homopolymerisation von 5-(*N,N*-Dimethylamino)isopren kommt.

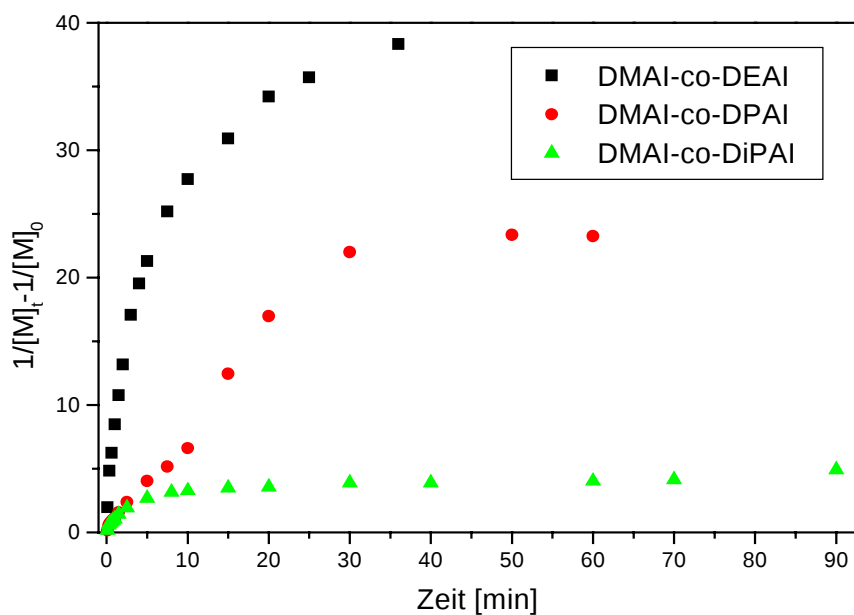


Abb. 2-15: Zeit-Umsatz-Kurve der Copolymerisationen DMAI-co-DEAI, DMAI-co-DPAI und DMAI-co-DiPAI nach einer Kinetik zweiter Ordnung

Auch dieser Abschnitt der Polymerisation lässt sich nicht mit einer Kinetik zweiter Ordnung beschreiben. Dieses von den Ergebnissen nach Morschhäuser abweichende Polymerisationsverhalten lässt sich nicht erklären.

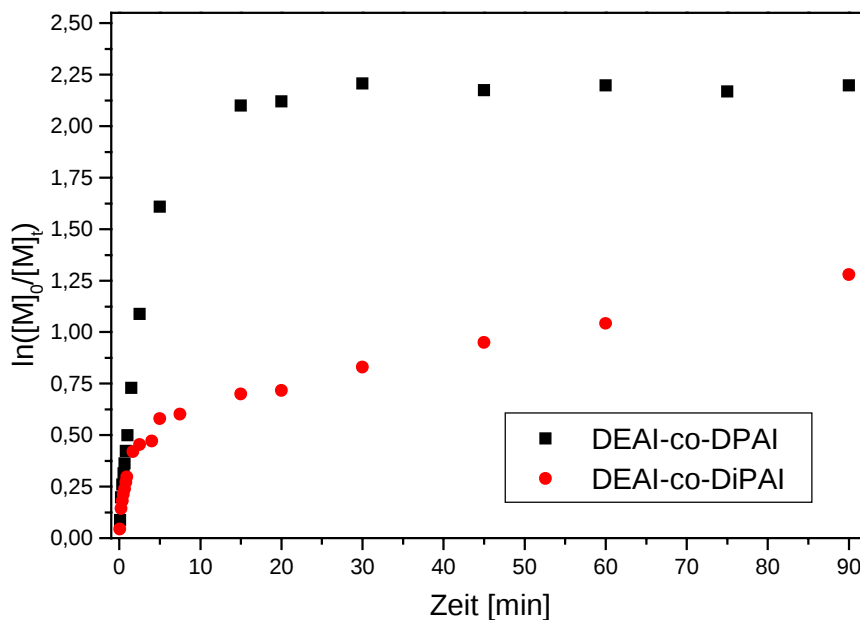


Abb. 2-16: Zeit-Umsatz-Kurve der Copolymerisationen DEAI-co-DPAI, und DEAI-co-DiPAI nach einer Kinetik erster Ordnung

Ob bei den anderen Copolymerisationen ein unterschiedliches Verhalten gefunden wird, soll nun im folgenden diskutiert werden.

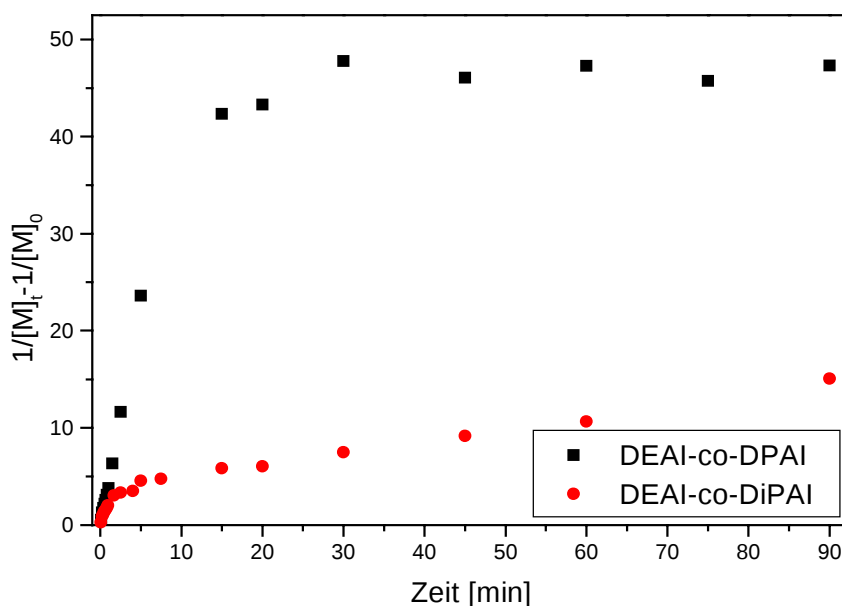


Abb. 2-17: Zeit-Umsatz-Kurve der Copolymerisationen DEAI-co-DPAI, und DEAI-co-DiPAI nach einer Kinetik zweiter Ordnung

Für die Copolymerisationen mit 5-(*N,N*-Diethylamino)isopren findet man die selben experimentellen Befunde. Zu keinem Zeitpunkt der Copolymerisationen lassen sich diese weder nach einer Kinetik erster noch nach einer Kinetik zweiter Ordnung beschreiben. Dies ist vor allem interessant für die Copolymerisation DEAI-co-DPAI, da hier die beiden Comonomere fast statistisch einpolymerisiert werden. Wenn sich, wie von Morschhäuser postuliert, die beiden Geschwindigkeiten für die Homopolymerisation der beiden Monomere nicht unterscheiden, so sollte auch die Copolymerisation ein ähnliches Verhalten zeigen wie die Homopolymerisationen.

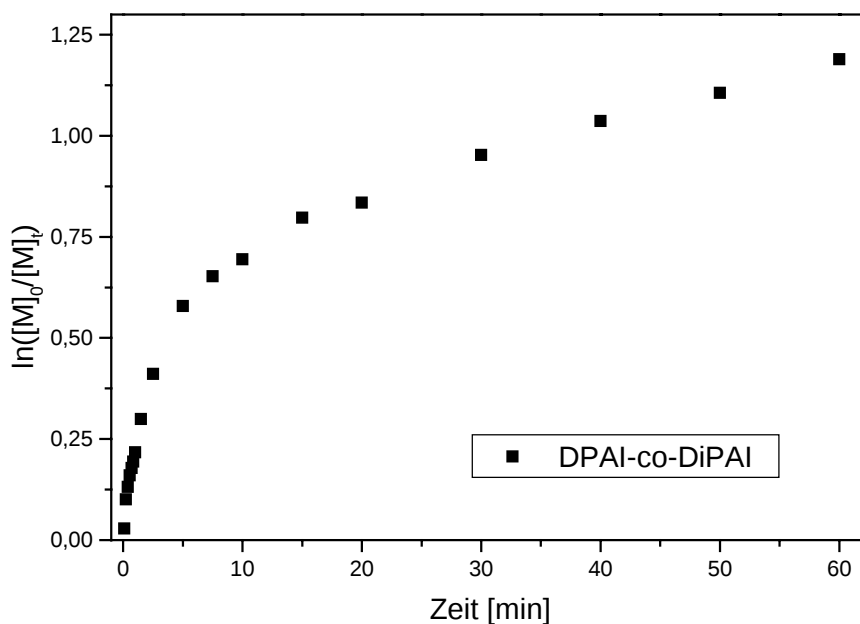


Abb. 2-18: Zeit-Umsatz-Kurve der Copolymerisationen DPAl-co-DiPAI nach einer Kinetik erster Ordnung

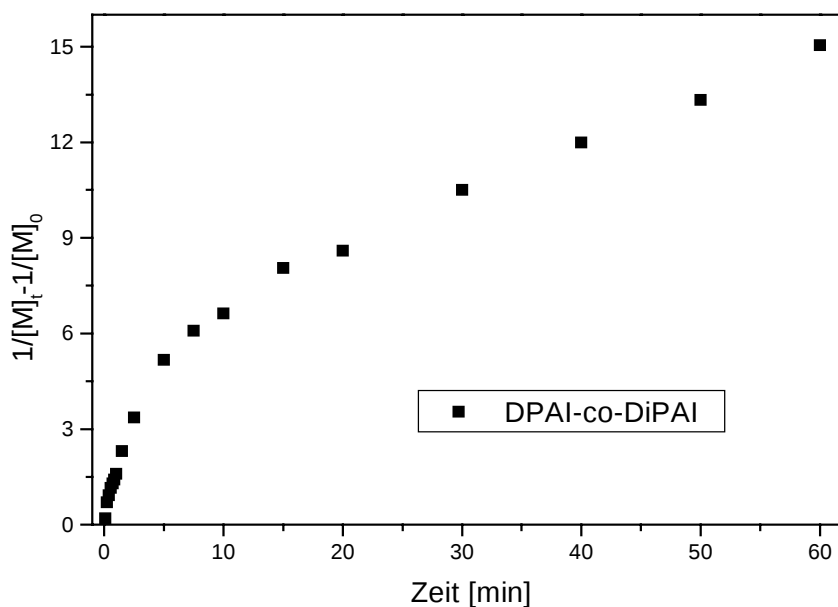


Abb. 2-19: Zeit-Umsatz-Kurve der Copolymerisationen DPAl-co-DiPAI nach einer Kinetik zweiter Ordnung

Zu den gleichen Ergebnissen führt die kinetische Auswertung der Copolymerisation von 5-(*N,N*-Dipropylamino)- mit 5-(*N,N*-Diisopropylamino)isopren. Die Copolymerisation läßt sich nicht mit einfachen kinetischen Gesetzen beschreiben. Aus diesem Grund kann man für die Copolymerisationen auch keine Geschwindigkeitskonstanten ermitteln. Man erkennt jedoch in den Abbildungen 2-16 und 2-17 einen

Trend. Je voluminöser die Alkylseitenkette des Aminoisoprens wird desto ausgeprägter ist die Krümmung der Kurve, woraus man grob abschätzen kann, daß in dieser Reihe die apparente Geschwindigkeitskonstante kleiner wird. Auch dieser experimentelle Befund widerspricht den Arbeiten von Morschhäuser.

2.6 Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung mittels Gelpermeationschromatographie

Die Bestimmung der Molekulargewichte und Molekulargewichtsverteilungen von Homo- und Copolymeren mit 5-(*N,N*-Dialkylamino)isopren mittels GPC-Analyse war in den letzten Jahren nicht möglich, da die basischen Aminogruppen auf handelsüblichen Polystyrol-Säulen adsorbieren, was zu einer starken Verbreiterung des Meßsignals führt. Diese Adsorption kann durch die Verwendung neuartiger polarer Polyester-Säulen (GRAM-Säulen, Firma Pss) mit THF als Laufmittel zurückgedrängt werden.

Die so erhaltenen Molekulargewichtsverteilungen sind in Tabelle 2-3 aufgelistet und besitzen Polydispersitäten zwischen 1.2 und 1.5. In der Literatur werden für eine Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilung unter anderem eine langsame Initiierung oder ein gegenüber der Wachstumsreaktion langsames Gleichgewicht zwischen verschiedenen stark assoziierten Spezies diskutiert. Für das Vorliegen einer langsamen Initiierung wurden jedoch bei allen durchgeführten kinetischen Experimente keine Hinweise gefunden. Das komplexe kinetische Verhalten der Copolymerisationen, das weder durch eine Kinetik erster bzw. zweiter Ordnung bezüglich der Monomerkonzentrationen beschrieben werden kann, ist jedoch ein Indiz, daß ein langsames Gleichgewicht zwischen unterschiedlichen Assoziaten vorliegt.

2.7 Bestimmung der Copolymerisationsparameter

Zur Beschreibung einer Copolymerisation dienen die Copolymerisationsparameter, welche aus dem Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der Homopolymerisationschritte k_{11} und k_{22} zu denen der Heteropolymerisationsschritte k_{12} und k_{21} gebildet werden. Eine elegante Methode zur Bestimmung der Copolymerisations-

parameter liefert eine von Meyer et al.^{7,8} abgeleitete Gleichung (2-11). Für diese Gleichung benötigt man zu verschiedenen Umsätzen die aktuellen Molenbrüche der Monomere in der Reaktionslösung. Aus diesen Datensätzen lassen sich anschließend die Copolymerisationsparameter anfiten.

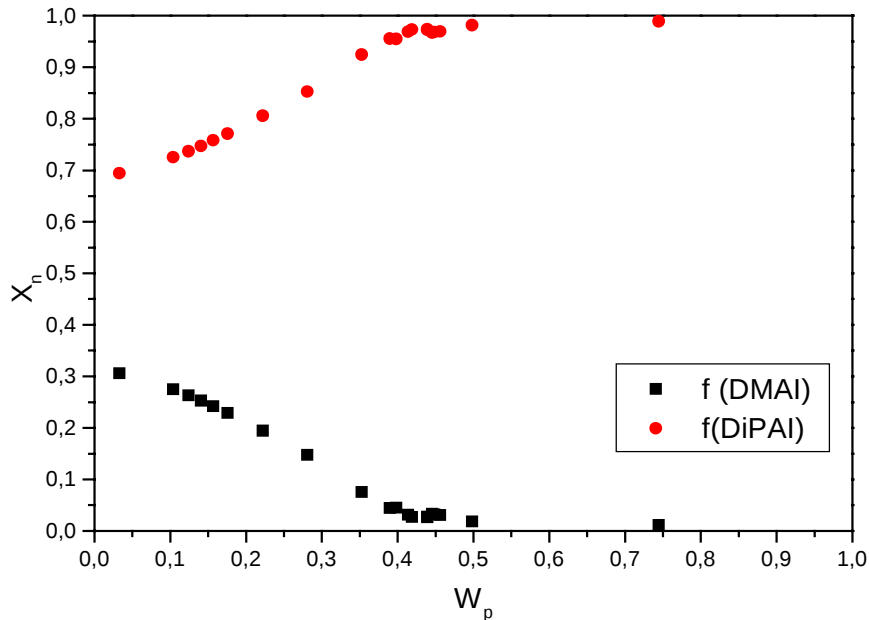


Abb. 2-20: Abhängigkeit der molaren Monomerzusammensetzung in der Reaktionslösung vom Umsatz bei der Copolymerisation DMAI-co-DiPAI

In Abbildung 2-20 ist exemplarisch für das Experiment DMAI-co-DiPAI die Zusammensetzung der Reaktionslösung in Abhängigkeit vom Gesamtumsatz dargestellt. Man erkennt, daß die Änderung der Zusammensetzung in der Reaktionslösung sehr gut mit dem Ergebnis korreliert, wonach zuerst nur 5-(*N,N*-Dimethylamino)isopren in das Copolymer eingebaut wird. Aus diesem Grund verarmt die Lösung mit fortschreitender Reaktionsdauer an 5-(*N,N*-Dimethylamino)isopren, bis dieses vollständig verbraucht ist. Ab diesem Zeitpunkt kommt es dann zu einer Homopolymerisation von 5-(*N,N*-Diisopropylamino)isopren.

Versucht man jedoch aus den untersuchten Experimenten die Copolymerisationsparameter zu berechnen, so erhält man als Ergebnis Werte, welche in der Größenordnung von 10^5 und darüber liegen. Demnach ist es nicht möglich die Copolymerisationen der 5-(*N,N*-Dialkylamino)isoprene mit einer einfachen Copolymerisationsgleichung zu beschreiben. Zwei Gründe können dafür diskutiert werden. Das terminale Modell von Mayo und Lewis berücksichtigt nicht einen möglichen Einfluß der vorletzten Monomereinheit im Copolymer (penultimate Effect)

auf das Copolymerisationsverhalten. Außerdem ist von den kinetischen Untersuchungen bekannt, daß die Copolymerisation nicht mittels einer Kinetik erster Ordnung beschrieben werden kann. Basierend auf diesen Ansatz wurden jedoch die Copolymerisationsgleichungen hergeleitet. Ein Versuch die Copolymerisationsparameter nach einer Kinetik zweiter Ordnung zu ermitteln, führte allerdings zu keinem Erfolg.

2.8 Zusammenfassung

Die Copolymerisation der 5-(*N,N*-Dialkylamino)isoprene in *n*-Hexan ergibt, daß die Reaktivität der Monomere und damit ihr Copolymerisationsverhalten stark von den Alkylseitenketten am Stickstoff beeinflusst wird. Bei relativ kleinen Unterschieden wie bei 5-(*N,N*-Diethylamino)- und 5-(*N,N*-Dipropylamino)isopren, entsteht ein fast statistisches Copolymer. Unterscheidet sich die Raumerfüllung der Seitengruppen jedoch stark, so entstehen Gradienten- bis hin zu Blockcopolymeren. Durch geeignete Wahl der Monomere kann man demnach ein Gefälle in der Basizität entlang der Polymerhauptkette einstellen.

Der Versuch, die Kinetik der Copolymerisationen nach einer ersten bzw. zweiten Ordnung bezüglich der Monomerkonzentration zu beschreiben, schlug fehl. Diese Ergebnisse stehen im krassen Widerspruch zu den Arbeiten von Morschhäuser. Dieses abweichende Verhalten kann nicht erklärt werden. Schließlich wurde noch versucht, aus den Meßdaten die Copolymerisationsparameter zu ermitteln. Die auf dem Ansatz von Mayo und Lewis basierenden Gleichungen können jedoch das Copolymerisationsverhalten der 5-(*N,N*-Dialkylamino)isoprene nicht beschreiben. Auch ein Ansatz nach einer Kinetik zweiter Ordnung liefert keine besseren Ergebnisse. Durch inter- und intramolekulare Wechselwirkungen von kettengebundenen Aminfunktionen wird vermutlich eine theoretische Beschreibung der Copolymerisation beträchtlich erschwert.

2.8 Literatur

- ¹ Hans-Georg Elias, *Polymere*, Hüthig & Wepf Verlag, 1996, S.88f.
- ² M.D. Lechner, K. Gehrke, E.H. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie*, Birkhäuser Verlag, S. 19f.
- ³ F.R. Mayo, F.M. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1594 (1944)
- ⁴ M. Fineman, S.D. Ross, *J. Polym. Sci.*, **5**, 269 (1950)
- ⁵ T. Kelen, F. Tüdös, B. Turcsanyi, J.P. Kennessy, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **15**, 3047 (1977)
- ⁶ I. Skeist, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 1781 (1946)
- ⁷ V.E. Meyer, G.G. Lowry, *J. Polym. Sci.*, **A3**, 2843 (1965)
- ⁸ V.E. Meyer, R.K.S. Chan, *J. Polym. Sci.*, **C25**, 11 (1968)
- ⁹ J.M. Dionisio, K.F. O'Driscoll, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **17**, 701, (1979)
- ¹⁰ C. Petzhold, *Dissertation* (Mainz, Oktober 1994)
- ¹¹ F. Hasche, *Dissertation* (Mainz, November 1996)
- ¹² R. Morschhäuser, *Dissertation* (Mainz, April 1997)

Kapitel 3

Anionische Copolymerisation der 5-(N,N-Dialkylamino)isoprene mit 1,3-Butadien und deren Eigenschaften

Die Anwesenheit polarer Additive in unpolaren Lösungsmitteln bei der anionischen Polymerisation von 1,3-Butadien und Isopren ist bereits von vielen Arbeitsgruppen untersucht worden. Diese beiden konjugierten 1,3-Diene als auch ihre Derivate können in vier unterschiedlichen Mikrostrukturen in das Polymer eingebaut werden.

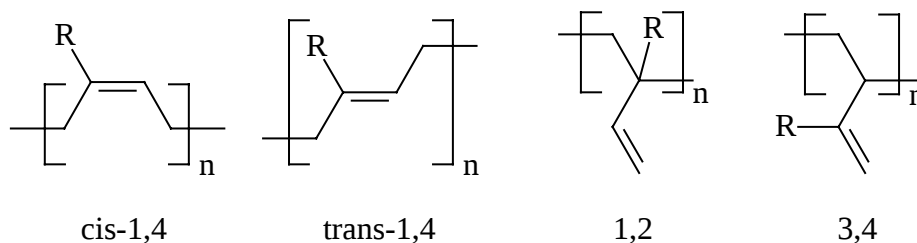


Abb. 3-1: Mikrostruktur von Polydienen

Im Falle des 1,3-Butadiens ($R = H$) sind die 1,2- und 3,4-Struktureinheiten äquivalent. Je nach Reaktionsbedingung können die Anteile der einzelnen Mikrostrukturen sehr stark variieren. Neben Reaktionstemperatur und Gegenion hat vor allem die Wahl des Lösungsmittels bzw. von Lösungsmittelzusätzen einen entscheidenden Einfluß auf die resultierende Mikrostruktur.

Tabelle 3-1: Einfluß des Lösungsmittels und des Gegenions auf die Butadien-Mikrostruktur

Lösungsmittel	Temperatur [°C]	Gegenion	Mikrostruktur [%]		
			1,4-cis	1,4-trans	1,2
Benzol ¹	20	Li	52	36	12
Cyclohexan ¹	20	Li	68	28	4
Hexan ¹	20	Li	56	37	7
THF ²	-78	Li	≈ 0	8	92
THF ²	-78	K	5	28	67
Et ₂ O ²	0	Li	8	17	75
Dioxan ³	15	Li	-	13	87

Tabelle 3-2: Einfluß von Temperatur und Konzentration an Lewis-Base
auf die Butadien-Mikrostruktur in n-Hexan

Lewis-Base	[Base]/[Li]	1,2 Mikrostruktur [%]			
		5°C	30°C	50°C	70°C
Triethylamin ⁴	30	-	21	18	14
Triethylamin ⁴	270	-	37	33	25
Et ₂ O ⁴	12	-	22	16	14
Et ₂ O ⁴	180	-	38	29	27
THF ⁴	5	-	44	25	20
THF ⁴	85	-	73	49	46
TMEDA ^{4,a}	0.6	-	73	47	30
DIIP ^{5,b}	0.5	91	50	44	21
DIIP ⁵	1	99.99	99	68	31

a) N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin

b) Bispiperidinoethan

Tabelle 3-2 verdeutlicht, daß bereits die Zugabe geringer Mengen an Lewis-Base einen dramatischen Einfluß auf den Vinylgehalt des Polybutadiens ausüben kann. Man erkennt aber, daß die einzelnen polaren Additive unterschiedlich stark den 1,2-Anteil erhöhen und daß die Erhöhung der Konzentration an Lewis-Base ab einer

bestimmten Menge kaum mehr die Mikrostruktur verändert. Die höchsten Vinylgehalte erzielt man mit Additiven, welche besonders starke koordinative Bindungen mit dem Li-Gegenion eingehen. Typische Beispiele für solche „starken Additive“ sind N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin (TMEDA) und Bispiperidinoethan (DIPIP). Diese Verbindungen bilden Chelatkomplexe mit dem Li-Gegenion, wodurch der polare Charakter der C-Li-Bindung erhöht wird. Die daraus resultierende Erhöhung des ionischen Charakters der C-Li-Bindung führt bei der anionischen Polymerisation von 1,3-Butadien zu einem Anstieg des 1,2-Gehaltes im Polymer.^{6,7,8,9}

Tetrahydrofuran, Diethylether und Triethylamin sind hingegen „schwache Additive“. Um mit diesen Additiven die Mikrostruktur deutlich zu verändern, muß das Verhältnis zwischen Lewis-Base und Initiator deutlich größer als 1 sein. Im Falle von Triethylamin erzielt man beispielsweise selbst mit einem molaren Verhältnis von 270:1 lediglich einen 1,2-Anteil von 37 Prozent bei einer Temperatur von 30°C.

Neben dem oben beschriebenen Einfluß auf die Mikrostruktur ändert sich bei der Zugabe von Lewis-Basen auch die Reaktionsgeschwindigkeit bei der lithium-initiierten anionischen Polymerisation. In diesem Zusammenhang berichtet Welch¹⁰, daß die Anwesenheit kleiner Mengen an Triethylamin, Diethylether und Tetrahydrofuran die Polymerisationsgeschwindigkeit erhöht. So steigt die Wachstumsgeschwindigkeit der Isopren- und Styrolpolymerisation in unpolaren Lösungsmitteln mit der Konzentration an Tetrahydrofuran¹¹ oder Dioxan¹², durchläuft ein Maximum und sinkt dann wieder ab. In unpolaren Lösungsmitteln kommt es bei der anionischen Polymerisation durch Assoziation zur Aggregation der lebenden Poly(butadienyl)¹³-, Poly(isoprenyl)¹⁴- und Poly(styryl)lithium¹⁵-Kettenenden. Diese Aggregation wird durch Zusatz von Lewis-Basen verringert, was durch sinkende Viskosität¹⁵ der Reaktionslösung nachgewiesen wurde. Die dadurch gebildeten nicht assoziierten Enden sind reaktiver als die Assoziate.

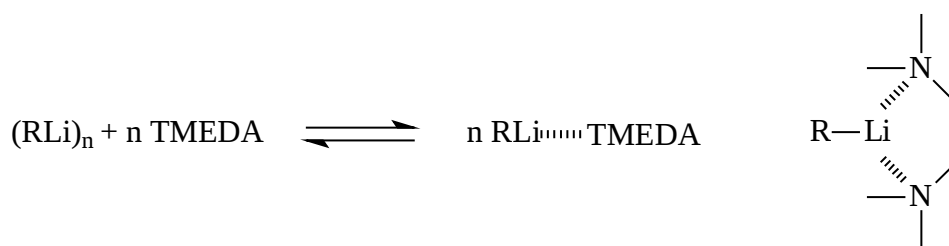


Abb. 3-2: Komplexierung anionischer Kettenenden durch TMEDA

Bei höheren Konzentrationen wird vermutet, daß die nicht assoziierten Kettenenden von der Lewis-Base komplexiert werden¹⁶, so daß das Monomer die Base erst vom Kettenende verdrängen muß, bevor es zur Polymerisation der Monomereinheit kommen kann.

Diese Beobachtung wird durch Hasche¹⁷ unterstützt, die zeigen konnte, daß bei der anionischen Copolymerisation der 5-(N,N-Dialkylamino)isoprene mit Isopren das polare Amin gleichfalls eine beschleunigende Wirkung auf die Polymerisationsgeschwindigkeit des Isoprens ausübt.

3.1 Versuche

In diesem Zusammenhang soll untersucht werden, welchen Einfluß die 5-(N,N-Dialkylamino)isoprene auf die Kinetik der anionischen Polymerisation von 1,3-Butadien haben. Es ist bekannt, daß bei der Copolymerisation mit 1,3-Butadien die unverzweigten aliphatischen 5-(N,N-Dialkylamino)isoprene bevorzugt in das Copolymer eingebaut werden, so daß nach deren vollständigem Umsatz 1,3-Butadien homopolymerisiert wird.

Es wurden Copolymere aus 1,3-Butadien mit 5-(N,N-Dimethylamino)-, 5-(N,N-Diethylamino)-, 5-(N,N-Dipropylamino)- und 5-(N,N-Diisopropylamino)isopren synthetisiert, wobei der Aminoisoprengehalt jeweils 1 mol%, 4 mol% und 10 mol% betrug. Bei allen Polymerisationen wurde n-Hexan als Lösungsmittel verwendet. Als Initiator diente *sec*-BuLi, dessen Menge in der Regel so gewählt wurde, daß bei einem vollständigen Umsatz ein Molekulargewicht von ca. 50.000 g/mol erreicht

werden sollte. Die Reaktionstemperatur betrug 40°C und wurde mittels eines Thermostaten während der gesamten Polymerisationsdauer konstant gehalten.

Tabelle 3-3: Reaktionsbedingungen der Polymerisationen in n-Hexan
bei einer konstanten Reaktionstemperatur von 40° C

Polymer	5-(<i>N,N</i> -Dialkylamino)isopren	AI [mol%]	AI [wt%]	[M] ₀ [mol/l]	[I] ₀ ·10 ³ [mol/l]
B ₁₀₀	-	0	0	0.75	0.81
DMAI ₁ -B ₉₉	5-(<i>N,N</i> -Dimethylamino)isopren	1	2.0	0.98	1.07
DMAI ₄ -B ₉₆	5-(<i>N,N</i> -Dimethylamino)isopren	4	7.9	0.89	1.00
DMAI ₁₀ -B ₉₀	5-(<i>N,N</i> -Dimethylamino)isopren	10	18.6	0.77	0.93
DEAI ₁ -B ₉₉	5-(<i>N,N</i> -Diethylamino)isopren	1	2.5	0.79	0.88
DEAI ₄ -B ₉₆	5-(<i>N,N</i> -Diethylamino)isopren	4	9.7	0.98	1.13
DEAI ₁₀ -B ₉₀	5-(<i>N,N</i> -Diethylamino)isopren	10	22.2	0.72	0.89
DEAI ₄ -B ₉₆ ¹²⁰	5-(<i>N,N</i> -Diethylamino)isopren	4	9.7	0.69	0.44
DPAI ₁ -B ₉₉	5-(<i>N,N</i> -Dipropylamino)isopren	1	3.0	0.73	0.79
DPAI ₄ -B ₉₆	5-(<i>N,N</i> -Dipropylamino)isopren	4	11.5	0.91	1.08
DPAI ₁₀ -B ₉₀	5-(<i>N,N</i> -Dipropylamino)isopren	10	25.6	0.66	0.87
DiPAI ₁ -B ₉₉	5-(<i>N,N</i> -Diisopropylamino)isopren	1	3.0	0.95	1.05
DiPAI ₄ -B ₉₆	5-(<i>N,N</i> -Diisopropylamino)isopren	4	11.5	0.55	0.65
DiPAI ₁₀ -B ₉₀	5-(<i>N,N</i> -Diisopropylamino)isopren	10	25.6	0.84	1.11

Während der Polymerisation wurden in unterschiedlichen Intervallen kleine, definierte Probenmengen entnommen und anschließend im Hochvakuum vom Lösungsmittel und nicht umgesetztem Monomer befreit. Bei den so getrockneten Proben wurde der Umsatz jeweils durch Feinwägung und die Copolymerzusammensetzung durch ¹H-NMR bestimmt.

Tabelle 3-4: Analysedaten der Copolymere in n-Hexan

Polymer	AI [mol%]	B _{1,2} [mol%]	M _n -GPC ^a [g/mol]	M _w /M _n	W _p [%]
B ₁₀₀	0	8	80.000	1.02	>95
DMAI ₁ -B ₉₉	0.8	14	100.000	1.22	89
DMAI ₄ -B ₉₆	3.3	34	130.000	2.25	>95
DMAI ₁₀ -B ₉₀	11	49	80.000	4.21	95
DEAI ₁ -B ₉₉	1.3	9	90.000	1.08	88
DEAI ₄ -B ₉₆	4.4	12	70.000	1.25	>95
DEAI ₁₀ -B ₉₀	11	14	80.000	2.03	93
DEAI ₄ -B ₉₆ ¹²⁰	19	13	-	-	27
DPAI ₁ -B ₉₉	1.1	9	90.000	1.08	>95
DPAI ₄ -B ₉₆	4.3	10	70.000	1.37	>95
DPAI ₁₀ -B ₉₀	12	12	60.000	2.34	81
DiPAI ₁ -B ₉₉	1.2	9	90.000	1.08	94
DiPAI ₄ -B ₉₆	4.3	9	90.000	1.26	90
DiPAI ₁₀ -B ₉₀	13	11	90.000	1.37	90

a) Polystyroleichung

Aus den daraus gewonnenen Daten wurden die Reaktionsgeschwindigkeiten und die Copolymerisationsparameter berechnet.

Als Referenz wurde unter analogen Bedingungen 1,3-Butadien homopolymerisiert und die Geschwindigkeitskonstanten bestimmt. Die Homopolymerisation zeigt das literaturbekannte Verhalten, nach dem die Reaktionskinetik erster Ordnung bezüglich der Monomerkonzentration ist. Als apparente Steigung erhält man nach der linearen Regression $k_{app} = 6,95 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Bei der Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante $\bar{k}_p$ müssen in unpolaren Lösungsmitteln das Vorliegen von Assoziationsgleichgewichten bei der lithiuminitiierten anionischen Polymerisation berücksichtigt werden.

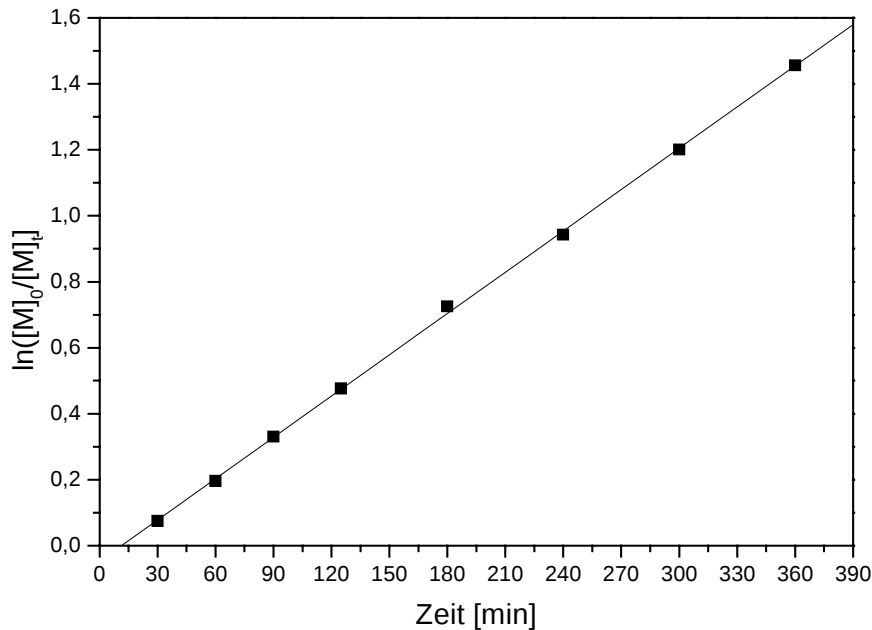


Abb. 3-3: Zeit-Umsatz-Kurve der Homopolymerisation von 1,3-Butadien nach einer Kinetik erster Ordnung

Für die Polymerisation von 1,3-Butadien werden je nach Konzentration dimere, tetramere und hexamere Assoziate diskutiert. Unter Vernachlässigung solcher Assoziate (vgl. Gl. 1-16) berechnet sich $\bar{k}_p$ einfach aus der Division von k_{app} durch $[I]_0$ und man erhält $\bar{k}_p = 0.0858 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ für die Homopolymerisation von 1,3-Butadien.

Wie bereits oben beschrieben, wird die Assoziation der lebenden Kettenenden durch den Zusatz von Lewisbasen zurückgedrängt. Überträgt man dies auf die Copolymerisation der 5-(N,N-Dialkylamino)isoprene mit 1,3-Butadien, so kann man vereinfacht annehmen, daß die Kettenenden als Unimere vorliegen.

3.2 Copolymerisation von 5-(N,N-Dimethylamino)isopren mit 1,3-Butadien

Die in Abbildung 3-4 dargestellten Zeit-Umsatz-Kurven zeigen das typische Copolymerisationsverhalten von 5-(N,N-Dimethylamino)isopren mit 1,3-Butadien. Man erkennt deutlich zwei unterschiedlich schnelle Wachstumsperioden. Innerhalb der ersten 10 bis 20 Minuten der Copolymerisation kommt es zu einem schnellen

Umsatzanstieg, dem sich eine merklich langsamere Reaktionsphase anschließt. Das von Morschhäuser¹⁸ beschriebene Vorliegen einer dritten Periode, die zwischen den beiden oben beschriebenen Intervallen liegen soll, konnte nicht beobachtet werden. Die Analyse der ¹H-NMR-Spektren ergibt, daß während der ersten Periode ausschließlich 5-(N,N-Dimethylamino)isopren in das Copolymer eingebaut wird. Unter analogen Bedingungen folgt die Homopolymerisation der 5-(N,N-Dialkylamino)isoprene einer Kinetik zweiter Ordnung bezüglich der Monomerkonzentration.¹⁸

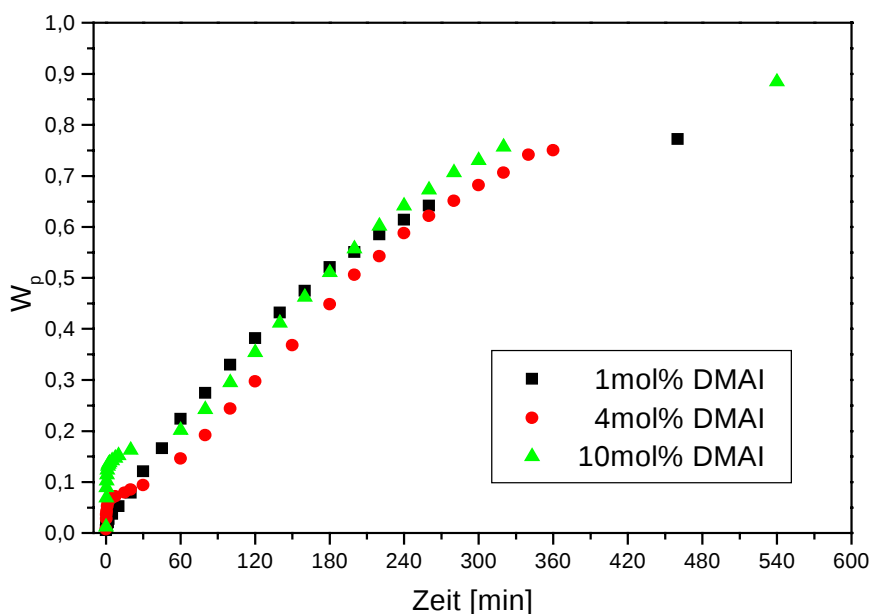


Abb. 3-4: Zeit-Umsatz-Kurven der Copolymere
DMAI₁-B₉₉, DMAI₄-B₉₆ und DMAI₁₀-B₉₀

Eine Auftragung gemäß einer Reaktionskinetik zweiter Ordnung für die ersten drei Minuten der Copolymerisationen DMAI₄-B₉₆ und DMAI₁₀-B₉₀ zeigt hingegen, daß zu keinem Zeitpunkt eine solche Reaktionsordnung vorliegt.

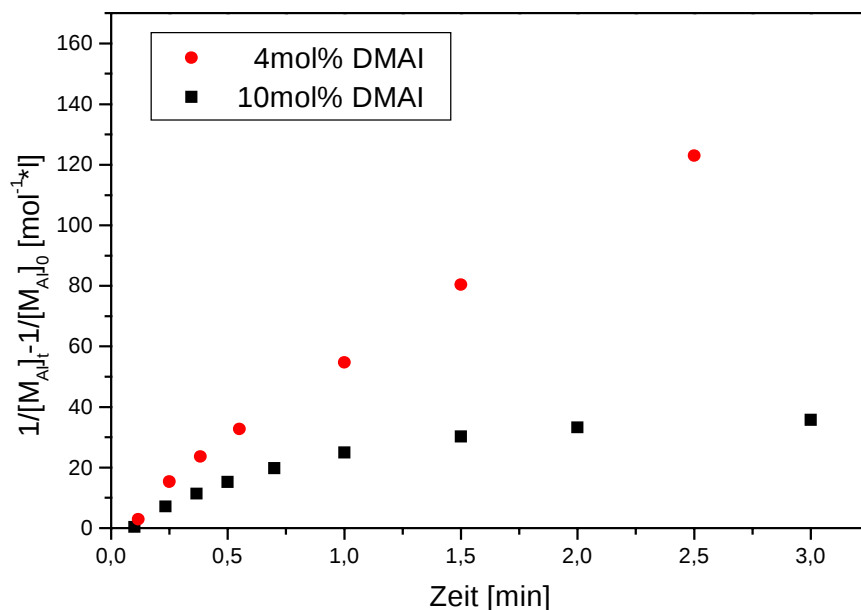


Abb. 3-5: Zeit-Umsatz-Kurve der Copolymerisationen
DMAI₄-B₉₆ und DMAI₁₀-B₉₀ nach einer Kinetik zweiter Ordnung

Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß durch die hohe Konzentration an 1,3-Butadien die anionischen Aminoisoprenyl-Kettenenden teilweise von 1,3-Butadien komplexiert werden. Der von Morschhäuser¹⁸ vorgeschlagene Mechanismus für die Homopolymerisation der 5-(*N,N*-Dialkylamino)isoprene, welcher sich auf Ergebnisse von Moene et al.¹⁹ stützt, postuliert zwei Monommoleküle am anionischen Kettenende.

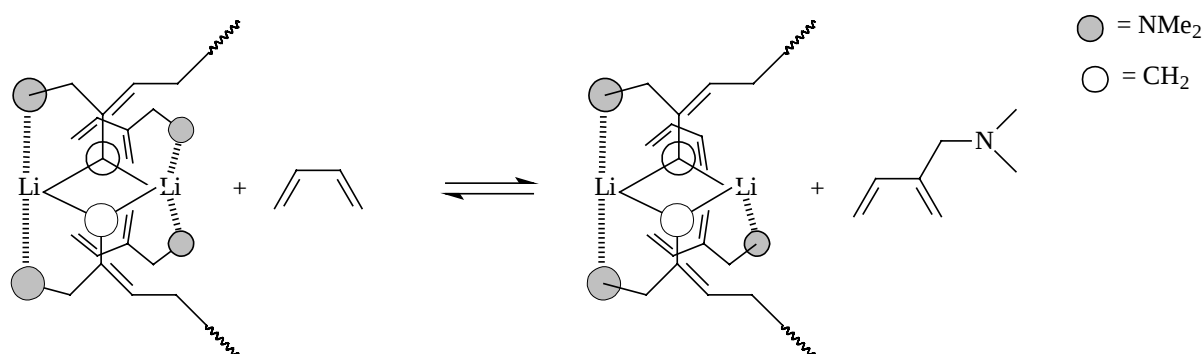


Abb. 3-6: Postuliertes anionisches Kettenende bei der Copolymerisation
von 5-(*N,N*-Dialkylamino)isopren mit 1,3-Butadien

Wird nun ein 5-(*N,N*-Dimethylamino)isoprenmolekül aus diesem polymerisations-aktiven Komplex durch 1,3-Butadien verdrängt, so verändert dies vermutlich den

Mechanismus der Reaktion. Die Polymerisation des 1,3-Butadiens beginnt aber stets erst nach vollständigem Umsatz des Aminoisoprens. Ein Vergleich mit den ermittelten Geschwindigkeitskonstanten für die Homopolymerisation von 5-(N,N-Dimethylamino)isopren ist aus diesen Gründen nicht möglich.

Während der zweiten Phase der Copolymerisation kommt es zu einer Homopolymerisation von 1,3-Butadien. Diese Wachstumsperiode lässt sich mit einer Kinetik erster Ordnung beschreiben. In Abbildung 3-7 sind die Meßpunkte für die Copolymerisationen mit drei unterschiedlichen Konzentrationen an 5-(N,N-Dimethylamino)isopren zusammengefasst. Aus den Steigungen der Geraden erhält man die apparenten Geschwindigkeitskonstanten k_{app} , aus denen sich die Konstante $\bar{k}_p$ berechnen lässt.

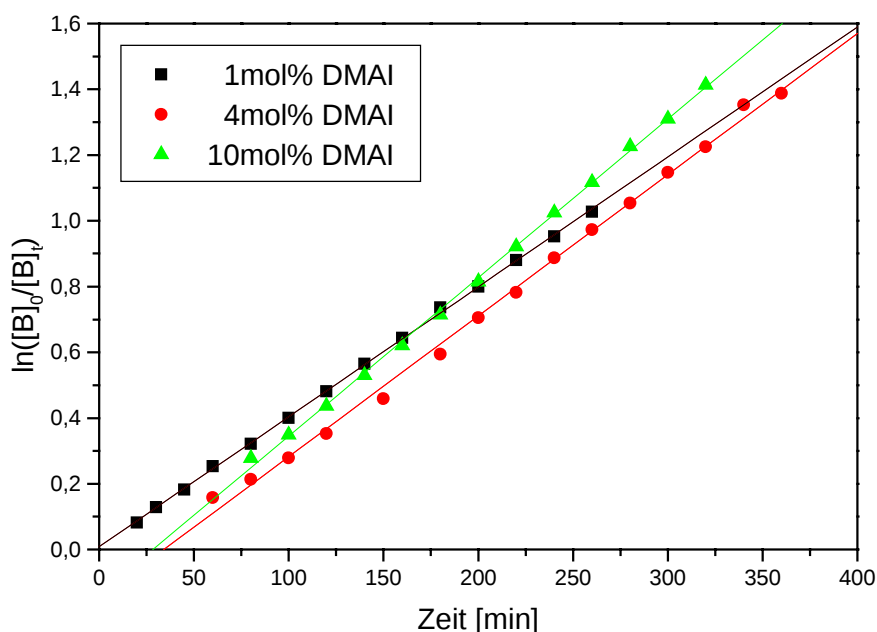


Abb. 3-7: Zeit-Umsatz-Kurve der Copolymerisationen
DMAI₁-B₉₀, DMAI₄-B₉₆ und DMAI₁₀-B₉₀ nach einer Kinetik erster Ordnung

Die apparenten Geschwindigkeitskonstanten zeigen dabei eine deutliche Abhängigkeit von der Konzentration an einpolymerisiertem 5-(N,N-Dimethylamino)isopren. Mit steigender Konzentration an eingebautem 5-(N,N-Dimethylamino)isopren nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit zu. Bereits Petzhold²⁰ postulierte eine Koordination der kettengebundenen Aminfunktionen mit den Li-Gegenionen der lebenden Kettenenden, wobei eine solche Koordinierung sowohl intra- als auch intermolekular angenommen wurde.

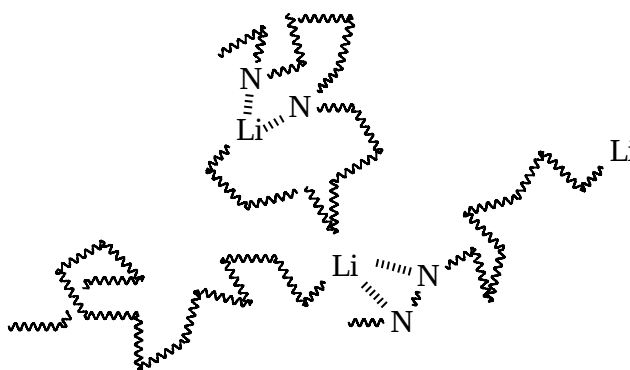


Abb. 3-8: Intra- und intermolekulare Komplexbildung der lebenden Kettenenden

Nur mit dem Vorliegen einer solchen Koordination kann man erklären, daß sowohl die Reaktionsgeschwindigkeit als auch die Mikrostruktur des Butadiens von der Konzentration an 5-(*N,N*-Dimethylamino)isopren beeinflusst wird.

Die erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten k_{app} und $\bar{k}_p$ sind in Tabelle 3-5 zusammengefaßt.

Tabelle 3-5: Geschwindigkeitskonstanten der Polymerisation von 1,3-Butadien
in der Copolymerisation mit 5-(*N,N*-Dimethylamino)isopren

Polymer	AI [mol%]	$[I]_0 \cdot 10^3$ [mol/l]	$k_{app} \cdot 10^5$ [s ⁻¹]	$k_p (=k_{app}/[I]_0)$ [l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹]
B ₁₀₀	0	0.81	6.95	(0.0858)
DMAI ₁ -B ₉₉	1	1.07	6.58	0.0616
DMAI ₄ -B ₉₆	4	1.00	7.15	0.0716
DMAI ₁₀ -B ₉₀	10	0.93	8.03	0.0868

Eine Konzentrationserhöhung an 5-(*N,N*-Dimethylamino)isopren führt demnach zu einer Beschleunigung der Polymerisation von 1,3-Butadien. Durch die Zunahme an Amingruppen steigt die Anzahl der möglichen Wechselwirkungen mit den Li-Gegenionen, wodurch die Polarität der C-Li-Bindung zunimmt. Unter den gegebenen Reaktionsbedingungen kann das Vorliegen von freien Ionenpaaren ausgeschlossen werden, da die Aminoisoprene lediglich den „schwachen Additiven“ zugeordnet werden können. Demnach läßt sich vermuten, daß sowohl die

Reaktionsgeschwindigkeit als auch der Vinylgehalt durch weitere Erhöhung der Aminoisopren-Konzentration gesteigert werden kann.

3.3 Copolymerisation von

5-(N,N-Diethylamino)isopren mit 1,3-Butadien

Das Copolymerisationsverhalten von 5-(N,N-Diethylamino)isopren mit 1,3-Butadien unterscheidet sich grundlegend von dem des 5-(N,N-Dimethylamino)isoprens. Bereits zu Beginn der Copolymerisation kommt es zu einem Einbau von Butadien-Einheiten in das Copolymer. Dieses geänderte Verhalten ist dadurch erklärbar, daß die Basizität der Aminogruppe mit längeren Alkylketten abnimmt. Hierdurch sinkt auch der Vinylgehalt in der Mikrostruktur des Polybutadiens. Der mit 10 mol% an 5-(N,N-Diethylamino)isopren erzielte 1,2-Anteil beträgt nur 14%, während er im analogen Experiment mit 5-(N,N-Dimethylamino)isopren bei 49% liegt.

In den Zeit-Umsatz-Kurven der Copolymere DEAl₁-B₉₉, DEAl₄-B₉₆ und DEAl₁₀-B₉₀ erkennt man eine extreme Veränderung beim Übergang von 4 mol% zu 10 mol% Aminoisopren. Bei der Copolymerisation von DEAl₁₀-B₉₀ sinkt nach etwa 10 Minuten die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich und beschleunigt sich wieder nach etwa 200 Minuten. Mit dieser Verlangsamung der Reaktion geht eine plötzlich auftretende Trübung der Reaktionslösung einher. Diese Trübung klart innerhalb der nächsten 3 Stunden langsam auf, bis sie schließlich wieder vollständig verschwunden ist. Ein ähnliches Verhalten ist bereits von den Homopolymerisationen der Aminoisoprene bekannt²⁰. Dort kommt die Polymerisation zum Stillstand, da die Polymere in n-Hexan zu diesem Zeitpunkt nicht mehr löslich sind. Im Falle der Copolymerisation von 5-(N,N-Diethylamino)isopren mit 1,3-Butadien wird hingegen durch den langsamen Einbau von Butadieneinheiten die Löslichkeit des Copolymers stetig verbessert. Bricht man die Copolymerisation beim ersten Auftreten der Trübung durch die Zugabe einiger Tropfen von Methanol ab, so verschwindet die Trübung augenblicklich. Dies bedeutet aber nichts anderes, als daß durch intermolekulare Komplexbildung mit den lebenden Kettenenden hochmolekulare Assoziate entstehen, welche in n-Hexan unlöslich sind und deswegen in der Lösung ausfallen. Durch die Zugabe von Methanol werden die Assoziate aufgebrochen und die Polymere lösen sich wieder in n-Hexan.

Solche assoziativen Netzwerke wurden auch bei der Polymerisation von MMA in Toluol in Gegenwart von AlR_3 beobachtet.²¹

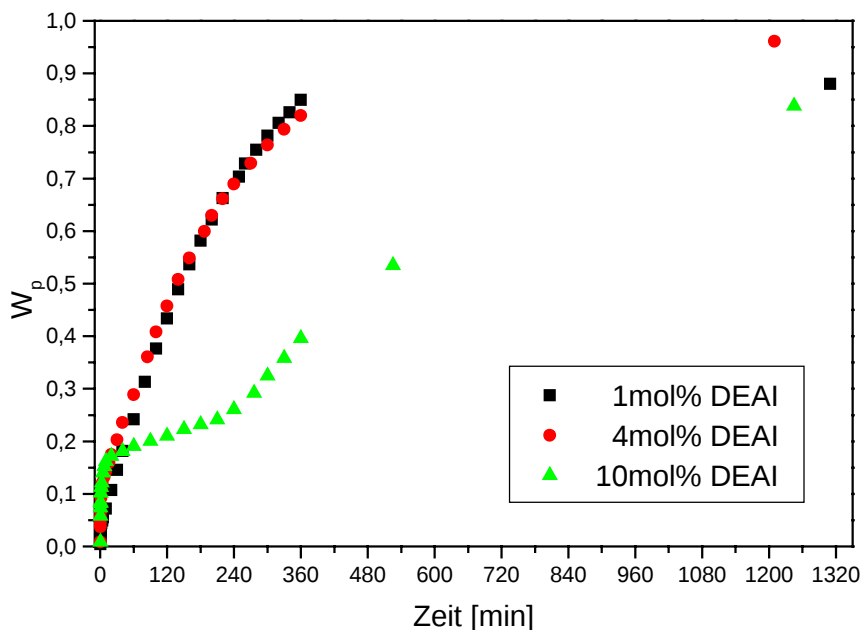


Abb. 3-9: Zeit-Umsatz-Kurven der Copolymere
DEAI₁-B₉₉, DEAI₄-B₉₆ und DEAI₁₀-B₉₀

Erniedrigt man die Konzentration an lebenden Kettenenden und behält die Konzentration an Monomer konstant, so wird der aminoisoprenreiche Anfangsblock länger und die Löslichkeitsgrenze der Assoziate sollte früher überschritten werden. Folglich könnte eine Copolymerisation mit nur 4 mol% an Aminoisopren aber höher angestrebtem Molekulargewicht ein ähnliches Verhalten zeigen wie das Experiment DEAI₁₀B₉₀.

In Abbildung 3-10 sind zwei Copolymerisationen gegenübergestellt, die sich lediglich durch die zum Starten der Reaktion zugegebenen Menge an Initiator unterscheiden. Bei einem angestrebten Molekulargewicht von 50.000 g/mol geht die erste Periode, welche durch einen sehr schnellen Umsatzanstieg geprägt ist, kontinuierlich über in eine zweite Periode, in der es zu einer reinen Homopolymerisation von 1,3-Butadien kommt.

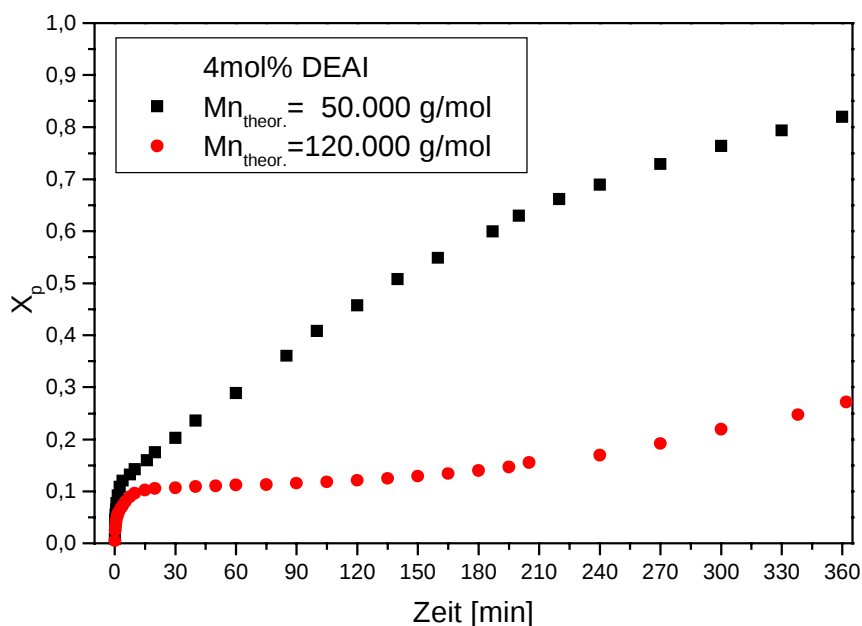


Abb. 3-10: Zeit-Umsatz-Kurven der Copolymere

DEAI₄-B₉₆, und DEAI₄-B₉₆¹²⁰

Wird hingegen das angestrebte Molekulargewicht auf 120.000 g/mol erhöht, so kommt es ebenfalls zu der oben beschriebenen Trübung der Reaktionslösung und zum zeitweisen „Einschlafen“ der Copolymerisation. In dem Zeitintervall von 30 bis 120 Minuten findet nahezu kein Umsatz statt. Danach steigt die Polymerisationsgeschwindigkeit langsam wieder an, wobei die Reaktionslösung aufklart. Man erkennt, daß durch das Molekulargewicht des Aminoisopren-anfangblockes die zeitliche Dauer der Copolymerisation bestimmt wird. Während bei der Synthese DEAI₄-B₉₆ nach 6 Stunden ein Umsatz von über 80% erreicht wird, liegt er bei Versuch DEAI₄-B₉₆¹²⁰ lediglich bei knapp über 20%. Ob neben der molaren Zusammensetzung des Copolymers auch das Molekulargewicht des Aminoisoprens die Geschwindigkeitskonstanten für die Polymerisation von 1,3-Butadien beeinflussen, wird weiter unten diskutiert.

Die Auswertung der ¹H-NMR-Spektren ergibt, daß bereits zu Beginn der Copolymerisation 1,3-Butadien in kleinen Mengen eingebaut wird, was sich im kinetischen Verhalten der Polymerisation von 5-(N,N-Diethylamino)isopren widerspiegeln sollte.

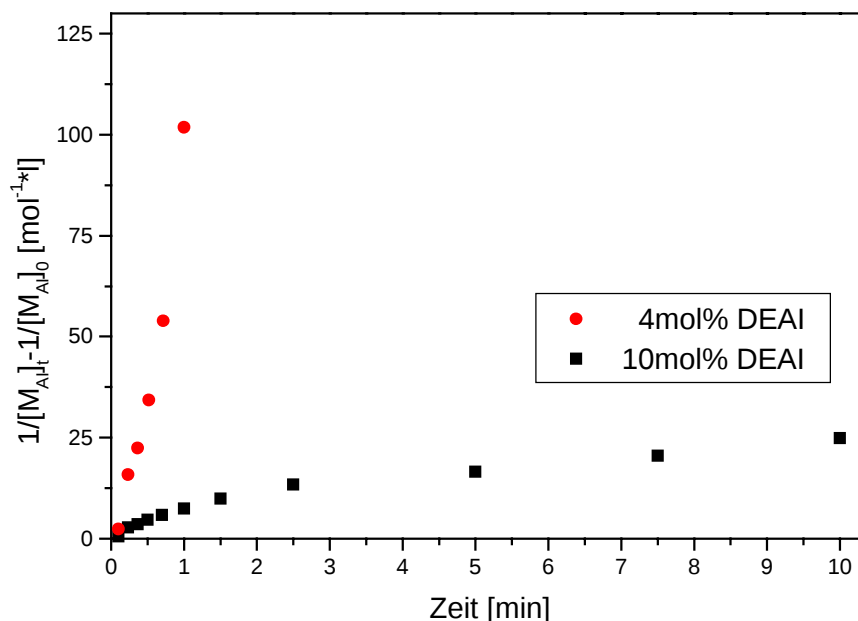


Abb. 3-11: Zeit-Umsatz-Kurven der Copolymerisationen
DEAI₄-B₉₆ und DEAI₁₀-B₉₀ nach einer Kinetik zweiter Ordnung

Das Copolymerisationsverhalten in den ersten Minuten lässt sich ebenfalls nicht mittels einer Kinetik zweiter Ordnung bezüglich der Monomerkonzentration beschreiben. Dies ist sehr leicht nachvollziehbar, da es während dieser ersten Periode der Copolymerisation ständig zu einem Wechsel zwischen Poly(butadienyl)- und Poly(aminoisoprenyl)lithium-Kettenenden und umgekehrt kommt. Die Kinetik dieser Wechselschritte sollte deutlich langsamer als die Homopolymerisation von 5-(N,N-Diethylamino)isopren sein. Außerdem ist zu beachten, daß es ebenso zu einer kurzen Sequenz von Butadieneinheiten im Copolymer kommen kann. Von der Homopolymerisation von 1,3-Butadien ist bekannt, daß sie viel langsamer als die Homopolymerisation der 5-(N,N-Dialkylamino)isoprene ist und nach einer Kinetik erster Ordnung bezüglich der Monomerkonzentration verläuft. Der Versuch das Copolymerisationsverhalten der ersten Periode durch eine Kinetik erster Ordnung zu beschreiben schlägt aus obigen Gründen ebenso fehl. Es lässt sich aber abschätzen, daß es durch die Anwesenheit von 1,3-Butadien die Reaktionszeit bis zum vollständigem Umsatz des 5-(N,N-Diethylamino)isoprens deutlich erhöht wird. In der zweiten Periode der Copolymerisation ist das 5-(N,N-Diethylamino)isopren vollständig verbraucht und das verbleibende 1,3-Butadien homopolymerisiert nach einer Kinetik erster Ordnung.

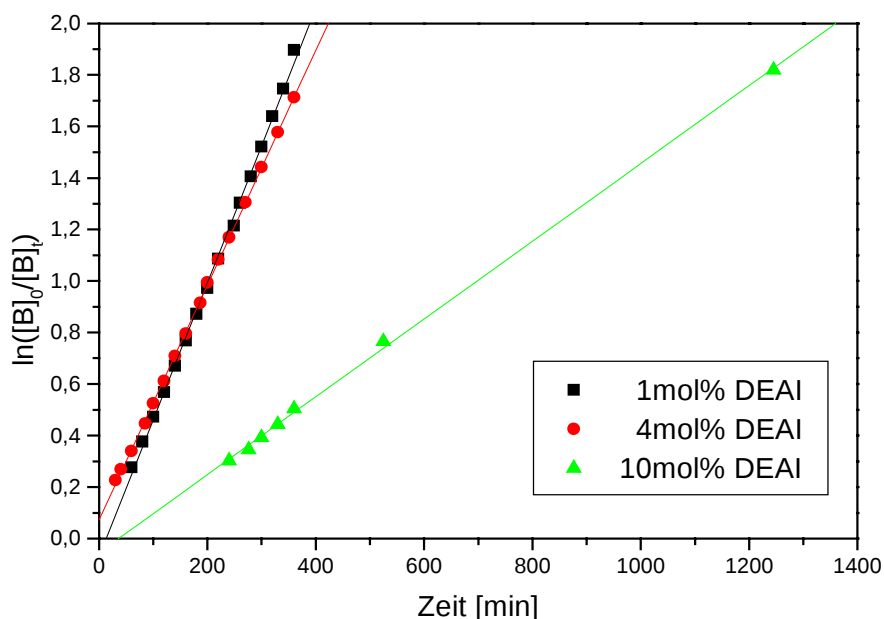


Abb. 3-12: Zeit-Umsatz-Kurve der Copolymerisationen
DEAI₁-B₉₀, DEAI₄-B₉₆ und DEAI₁₀-B₉₀ nach einer Kinetik erster Ordnung

Es zeigt sich, daß der Einfluß von 5-(N,N-Diethylamino)isopren auf die Reaktionsgeschwindigkeit des 1,3-Butadiens deutlich abweicht von dem Einfluß des 5-(N,N-Dimethylamino)isoprens. Die Steigungen der Regressionsgeraden und damit die Werte für die apparenten Geschwindigkeitskonstanten nehmen mit wachsender Konzentration an 5-(N,N-Diethylamino)isopren ab. Dieser experimentelle Befund bestätigt sich, wenn man aus den apparenten Konstanten k_{app} und der Initiatorkonzentration die Geschwindigkeitskonstanten $\bar{k}_p$ für die Polymerisationen berechnet; diese nehmen ebenfalls mit der Konzentration an 5-(N,N-Diethylamino)isopren ab.

Tabelle 3-6: Geschwindigkeitskonstanten der Polymerisation von 1,3-Butadien
in der Copolymerisation mit 5-(N,N-Diethylamino)isopren

Polymer	AI [mol%]	$[I]_0 \cdot 10^3$ [mol/l]	$k_{app} \cdot 10^5$ [s ⁻¹]	$k_p (= k_{app}/[I]_0)$ [l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹]
B ₁₀₀	0	0.81	6.95	(0.0858)
DEAI ₁ -B ₉₉	1	0.88	8.87	0.1000
DEAI ₄ -B ₉₆	4	1.13	7.58	0.0674
DEAI ₁₀ -B ₉₀	10	0.89	2.52	0.0282

Besonders auffällig ist der drastische Rückgang der Geschwindigkeit zwischen den Experimenten $\text{DEAl}_4\text{-B}_{96}$ und $\text{DEAl}_{10}\text{-B}_{90}$. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten liegt in der Löslichkeit der Copolymere in n-Hexan begründet. Wie bereits oben berichtet, trübte sich die Reaktionslösung bei Versuch $\text{DEAl}_{10}\text{-B}_{90}$ nach kurzer Zeit, was bedeutet, daß das anfänglich entstehende Copolymer ohne den Butadienendblock unlöslich ist im Reaktionsmedium. Dieser Aminoisopren-„Block“ geht trotz seiner schlechten Löslichkeit starke Wechselwirkungen mit den Poly(butadienyl)lithium-Kettenenden ein, da mit steigender Konzentration an 5-(N,N-Diethylamino)isopren der Vinylgehalt im Polybutadien zunimmt. Bei einer Komplexierung der Kettenenden gemäß Abbildung 3-8 wäre es denkbar, daß die Koordinierung und damit die Polymerisation von weiteren 1,3-Butadien-Einheiten drastisch erschwert wird. Bei der Bildung von koordinativen Netzwerken ist innerhalb des Netzwerkes die Konzentration an Kettenenden viel höher als die stöchiometrische Konzentration. Dadurch kommt es zu einer höheren Assoziation, wodurch die Zahl an aktiven Kettenenden und damit auch k_{app} abnimmt.

Um die Richtigkeit dieser Annahme zu bestätigen wäre es erforderlich, daß bei zwei Copolymeren mit gleichem Gehalt an 5-(N,N-Diethylamino)isopren aber deutlich unterschiedlicher Kettenlänge, die Geschwindigkeitskonstante $\bar{k}_p$ mit wachsender Kettenlänge sinkt.

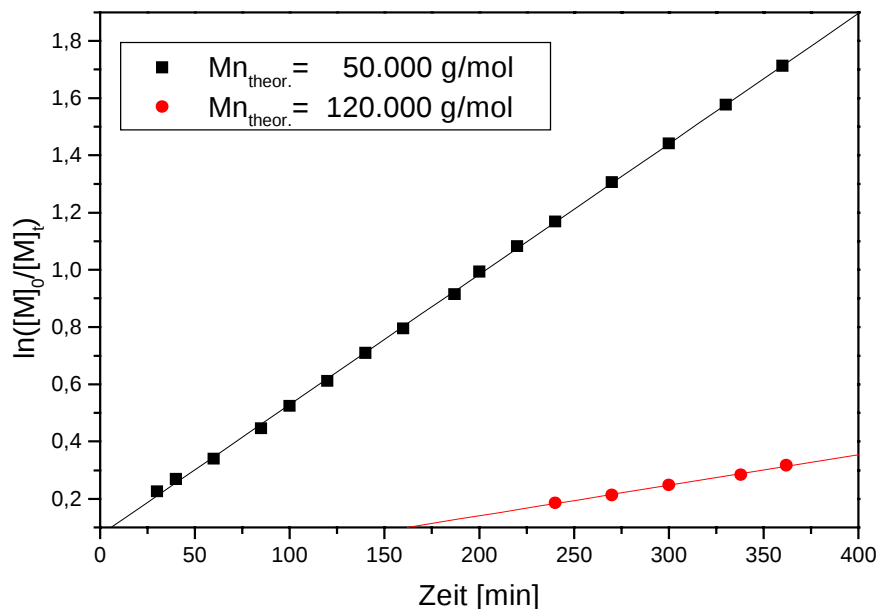


Abb. 3-13: Zeit-Umsatz-Kurve der Copolymerisationen $\text{DEAl}_4\text{-B}_{96}$ und $\text{DEAl}_4\text{-B}_{96}^{120}$ nach einer Kinetik erster Ordnung

In Abbildung 3-13 sind die Meßpunkte für die Copolymerisation mit jeweils 4 mol% 5-(N,N-Diethylamino)isopren und einem angestrebten Molekulargewicht von 50.000 bzw. 120.000 g/mol dargestellt. Bei der Copolymerisation von DEAl₄-B₉₆¹²⁰ kam es zu der bereits beschriebenen Trübung der Reaktionslösung zu Beginn der Polymerisation. Die aus der Auftragung ermittelten Geschwindigkeitskonstanten sind in Tabelle 2-8 zusammengefaßt.

Tabelle 3-7: Geschwindigkeitskonstanten der Polymerisation von 1,3-Butadien
in der Copolymerisation mit 5-(N,N-Diethylamino)isopren

Polymer	AI [mol%]	[I] ₀ ·10 ³ [mol/l]	k _{app} ·10 ⁵ [s ⁻¹]	k _p (=k _{app} /[I] ₀) [l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹]
B ₁₀₀	0	0.81	6.95	(0.0858)
DEAl ₄ -B ₉₆ ⁵⁰	4	1.13	7.78	0.0674
DEAl ₄ -B ₉₆ ¹²⁰	4	0.44	1.78	0.0409

Durch die Erhöhung des Molekulargewichtes wird die Reaktionsgeschwindigkeit und damit die Geschwindigkeitskonstante $\bar{k}_p$ tatsächlich verringert. Da beide Polymerisationen ansonsten unter äquivalenten Bedingungen durchgeführt wurden, kann diese Reduzierung der Geschwindigkeitskonstanten $\bar{k}_p$ ausschließlich der schlechteren Löslichkeit des Anfangsblockes zugeordnet werden. Diese Beobachtung wurde bei den Copolymeren mit 5-(N,N-Dimethylamino)isopren nicht gemacht, weil die Homopolymere¹⁸ dieses Derivates in n-Hexan eine viel bessere Löslichkeit besitzen.

Bei genauer Analyse der Abbildungen 3-12 und 3-13 fällt auf, daß neben den unterschiedlichen Steigungen die resultierenden Regressionsgeraden auch einen unterschiedlichen Achsenabschnitt aufweisen. Während der Polymerisation von 5-(N,N-Diethylamino)isopren wird wie bereits beschrieben auch 1,3-Butadien in die Polymerkette eingebaut. Dieser Verbrauch an Monomer wird nicht bei der Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit berücksichtigt, da er keinen Einfluß auf die Steigung der Regressionsgeraden, sondern nur auf ihren Achsenabschnitt hat.

3.4 Copolymerisation von 5-(*N,N*-Dipropylamino)isopren mit 1,3-Butadien

Aus den Ergebnissen der Homopolymerisationen¹⁸ der 5-(*N,N*-Dialkylamino)isoprene ist bekannt, daß die Löslichkeit von Poly[5-(*N,N*-dipropylamino)isopren] in unpolaren Lösungsmitteln wie *n*-Hexan oder Benzol deutlich schlechter ist wie die von Poly[5-(*N,N*-dimethylamino)isopren]. Im vorangehenden Abschnitt wurde gezeigt, daß die Löslichkeit der Poly[5-(*N,N*-dialkylamino)isoprene] die Polymerisationsgeschwindigkeit der Copolymerisation mit 1,3-Butadien entscheidend beeinflusst. Es ist nun zu erwarten, daß im Falle von 5-(*N,N*-Dipropylamino)isopren die experimentellen Ergebnisse ähnlich denen von 5-(*N,N*-Diethylamino)isopren sind.

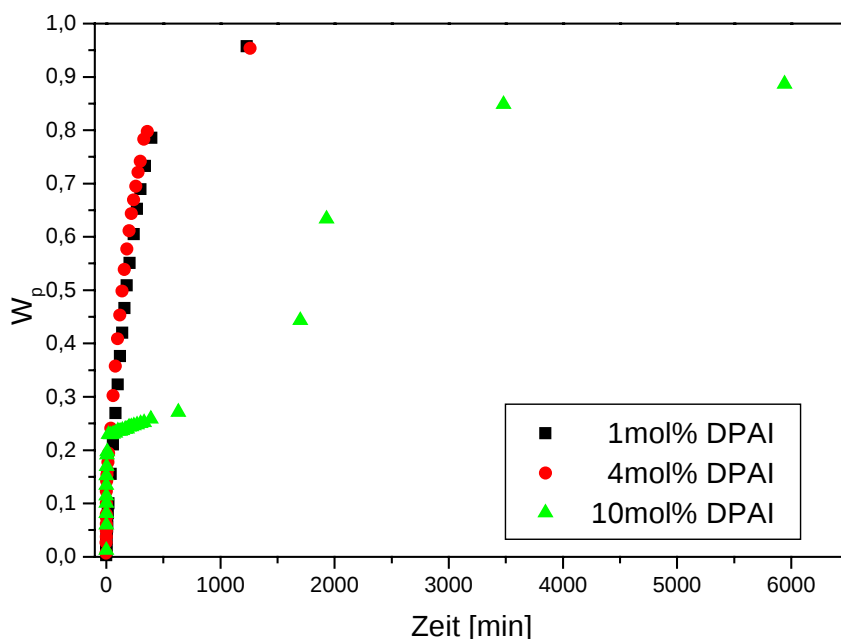


Abb. 3-14: Zeit-Umsatz-Kurven der Copolymere
DPAl₁-B₉₉, DPAl₄-B₉₆ und DPAl₁₀-B₉₀

Bei den Experimenten DPAl₁-B₉₉ und DPAl₄-B₉₆ kann man das Copolymerisationsverhalten wieder in zwei Intervalle untergliedern. Die erste Phase der Copolymerisation ist durch einen raschen Umsatzanstieg gekennzeichnet, in der vor allem 5-(*N,N*-Dipropylamino)isopren polymerisiert und nur einige Einheiten von 1,3-Butadien in das Copolymer eingebaut werden. Nach vollständigem Umsatz von 5-(*N,N*-Dipropylamino)isopren kommt es zur Homopolymerisation von 1,3-Butadien.

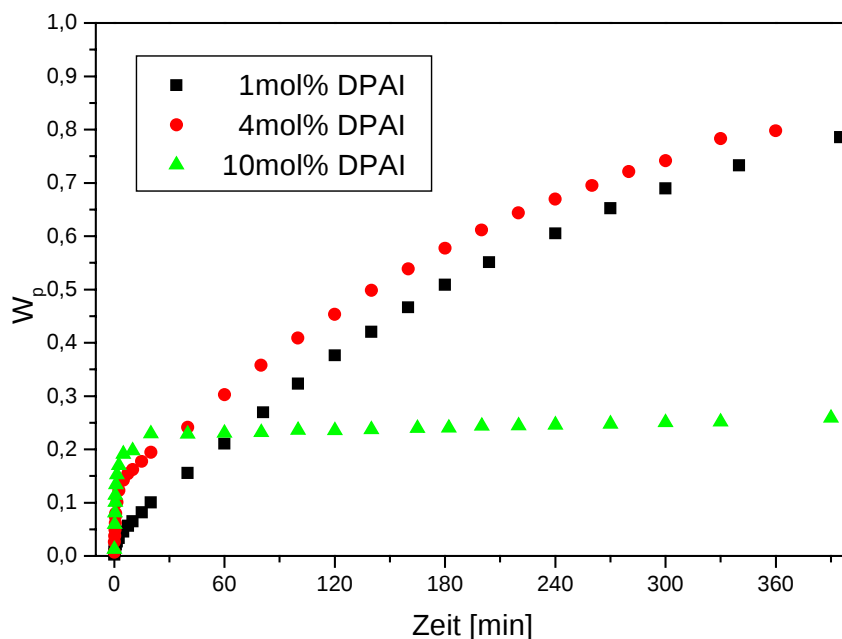


Abb. 3-15: Ausschnittsvergrößerung der Zeit-Umsatz-Kurven von
DPAI₁-B₉₉, DPAI₄-B₉₆ und DPAI₁₀-B₉₀

Während des Copolymerisationsexperimentes DPAI₁₀-B₉₀ trübte sich die Reaktionslösung nach etwa 20 Minuten. Wie man aus Abbildung 3-15 entnehmen kann, steigt der Umsatz in den folgenden 6 Stunden kaum. Unterdessen verschwindet allmählich über diesen Zeitraum die Trübung der Reaktionslösung. Bemerkenswert bei diesem Experiment ist die extrem lange Zeitspanne, die vergeht bis die Trübung vollständig verschwunden ist. Dies könnte bedeuten, daß unter diesen Reaktionsbedingungen ein an 5-(N,N-Dipropylamino)isopren reiches Copolymer außergewöhnlich schlecht löslich in n-Hexan ist oder die Wechselschritte zwischen Poly(butadienyl)- und Poly(aminoisoprenyl)lithium-Kettenenden besonders langsam erfolgen. Falls das anfänglich gebildete Copolymer besonders schlecht löslich im Reaktionsmedium ist, so sollte auch die Reaktionsgeschwindigkeit für die anschließende Homopolymerisation des 1,3-Butadiens im Vergleich zu den anderen Copolymerisationen von 5-(N,N-Dipropylamino)isopren mit 1,3-Butadien stark abfallen.

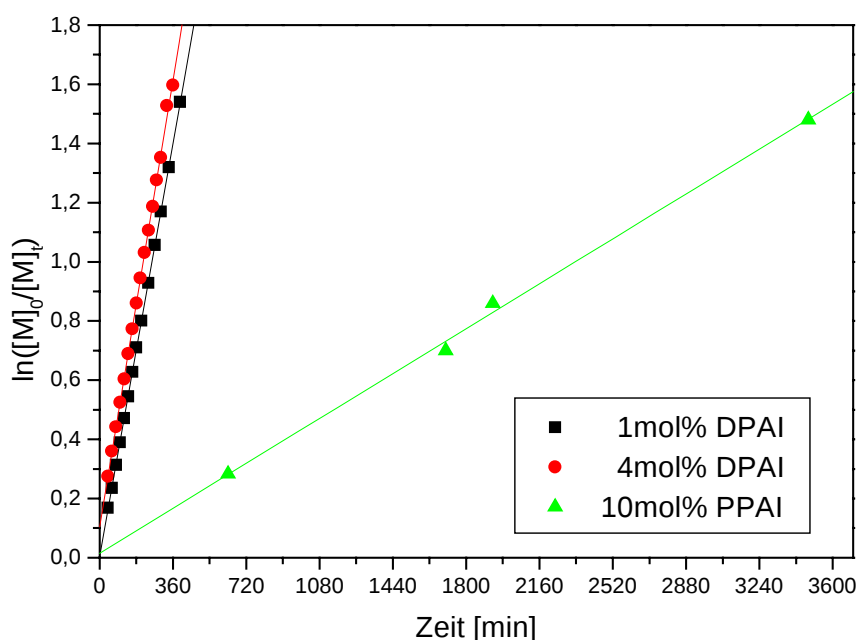


Abb. 3-16: Zeit-Umsatz-Kurve der Copolymerisationen
DPAI₁-B₉₀, DPAI₄-B₉₆ und DPAI₁₀-B₉₀ nach einer Kinetik erster Ordnung

Die aus Abbildung 3-16 ermittelten Geschwindigkeitskonstanten k_{app} und $\bar{k}_p$ betätigen diese Vermutung. Ähnlich wie bei den Copolymerisationen von 5-(N,N-Diethylamino)isopren mit 1,3-Butadien sinkt mit steigender Konzentration an 5-(N,N-Dipropylamino)isopren die Geschwindigkeitskonstante $\bar{k}_p$.

Tabelle 3-8: Geschwindigkeitskonstanten der Polymerisation von 1,3-Butadien
in der Copolymerisation mit 5-(N,N-Dipropylamino)isopren

Polymer	AI [mol%]	$[I]_0 \cdot 10^3$ [mol/l]	$k_{app} \cdot 10^5$ [s ⁻¹]	$k_p (= k_{app}/[I]_0)$ [l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹]
B ₁₀₀	0	0.81	6.95	(0.0858)
DPAI ₁ -B ₉₉	1	0.79	6.47	0.0998
DPAI ₄ -B ₉₆	4	1.08	6.98	0.0646
DPAI ₁₀ -B ₉₀	10	0.87	0.703	0.0081

Diese Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit ist besonders ausgeprägt für den Versuch DPAI₁₀-B₉₀. Für die unverzweigten 5-(N,N-Dialkylamino)isoprene lässt sich resümieren, daß neben der Basizität der Aminfunktion vor allem das Löslichkeitsverhalten der lebenden Aminoisoprene in n-Hexan für die Reaktions-

geschwindigkeit der anschließenden Polymerisation von 1,3-Butadien verantwortlich ist.

3.5 Copolymerisation von 5-(N,N-Diisopropylamino)isopren mit 1,3-Butadien

Im folgenden Abschnitt wird untersucht, ob sich das Copolymerisationsverhalten und die Polymerisationsgeschwindigkeiten mit der Einführung von verzweigten Alkylketten bei den 5-(N,N-Dialkylamino)isoprenen ändern. Durch sterische Hinderung wird die Wechselwirkung zwischen Lithium-Gegenion und Aminfunktion verringert, weshalb auch hohe Konzentrationen an 5-(N,N-Diisopropylamino)isoprenen nur einen geringen Einfluß auf die Mikrostruktur des Polybutadiens ausüben sollten.

Im Gegensatz zu den Versuchen mit 5-(N,N-Dipropylamino)isopren blieb die Reaktionslösung auch bei einer Ausgangsmischung mit 10 mol% an 5-(N,N-Diisopropylamino)isopren während der gesamten Polymerisation klar. Diese Beobachtung spiegelt sich in den gefundenen Zeit-Umsatz-Kurven wider.

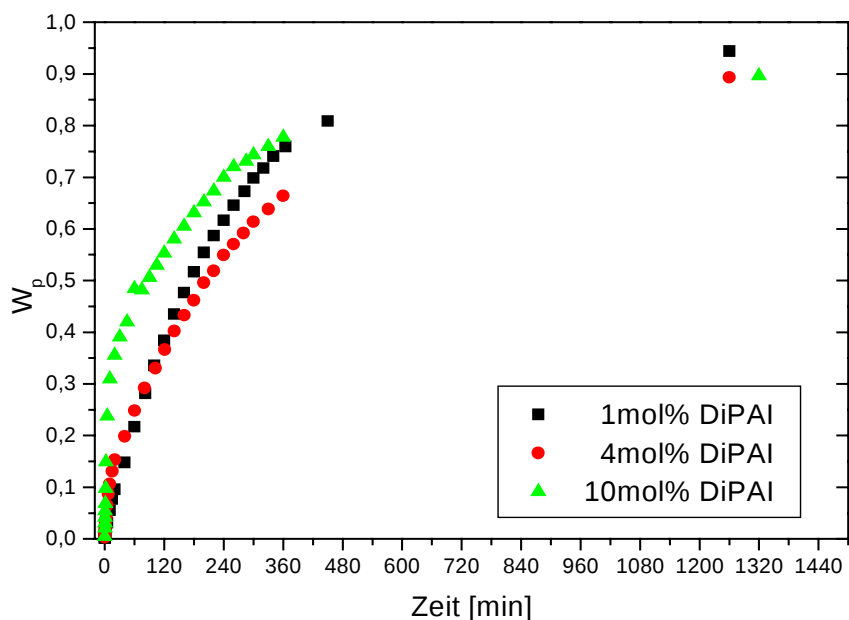


Abb. 3-17: Zeit-Umsatz-Kurven der Copolymere
DiPAI₁-B₉₉, DiPAI₄-B₉₆ und DiPAI₁₀-B₉₀

Man erkennt einen stetigen Umsatzanstieg über die gesamte Reaktionsdauer. Auch eine Ausschnittsvergrößerung der ersten 120 Reaktionsminuten zeigt, daß bei allen drei Experimenten nach einer kurzen Anfangsphase mit raschem Umsatzanstieg, die nur wenige Minuten andauert, sich die Polymerisationsgeschwindigkeit merklich verlangsamt. Ein „Einschlafen“ der Polymerisation kann hingegen nicht gefunden werden.

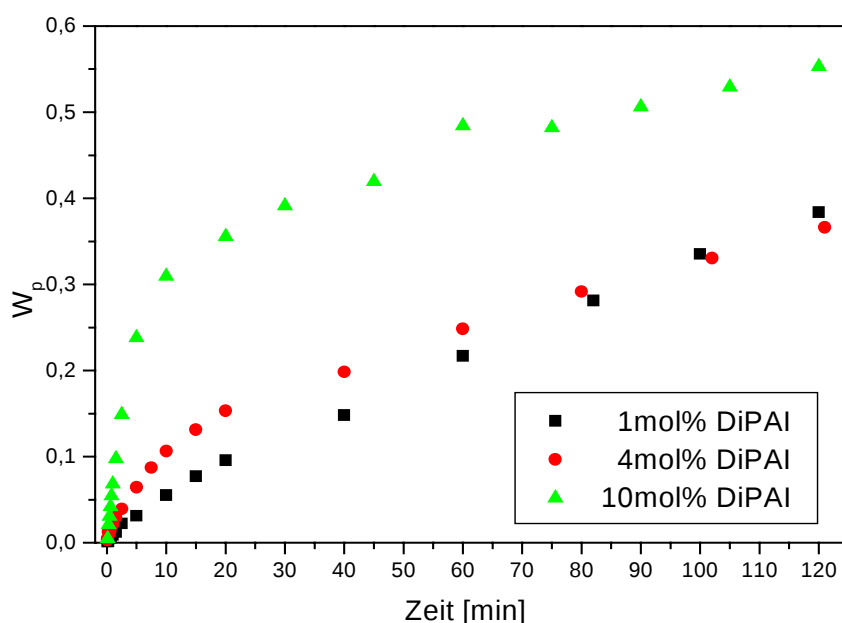


Abb. 3-18: Ausschnittsvergrößerung der Zeit-Umsatz-Kurven von DiPAI₁-B₉₉, DiPAI₄-B₉₆ und DiPAI₁₀-B₉₀

Dieses Verhalten kann entweder durch eine bessere Löslichkeit von Poly[5-(*N,N*-diisopropylamino)isopren] in *n*-Hexan oder durch einen stärkeren Einbau von 1,3-Butadien zu Beginn der Copolymerisation erklärt werden. Die Untersuchungen zur Homopolymerisation der 5-(*N,N*-Diisopropylamino)isoprene von Petzhold²⁰ in Benzol sprechen gegen eine deutlich bessere Löslichkeit der Homopolymere in unpolaren Lösungsmitteln. Eine genaue Analyse der ¹H-NMR-Spektren von Versuch DiPAI₁₀-B₉₀ ergibt, daß bereits zu Beginn der Polymerisation 1,3-Butadien in größeren Mengen in das Copolymer eingebaut werden.

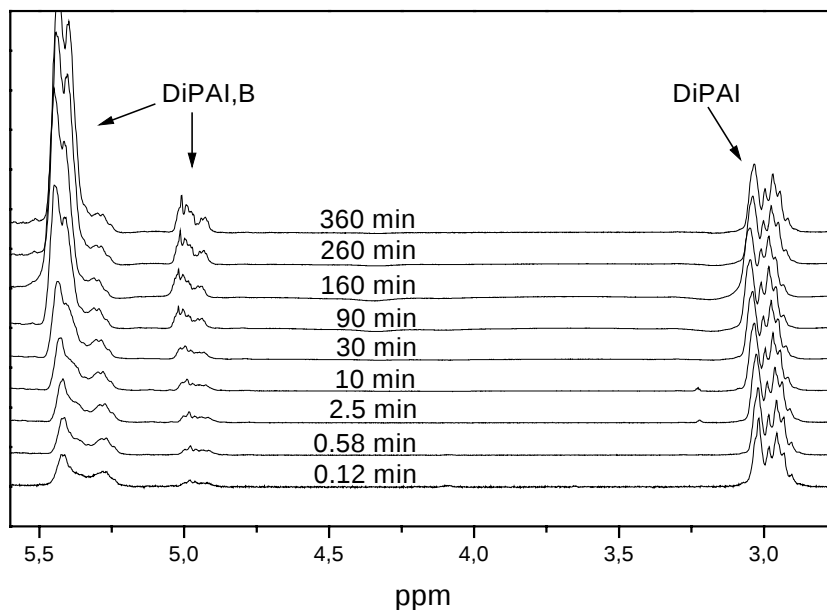


Abb. 3-19: Ausschnitt von ^1H -NMR-Spektren von $\text{DiPAI}_{10}\text{-B}_{90}$
(250 MHz, CDCl_3)

Bei vollständigem Umsatz von 5-(N,N-Diisopropylamino)isopren, sind bereits 18% von 1,3-Butadien umgesetzt.

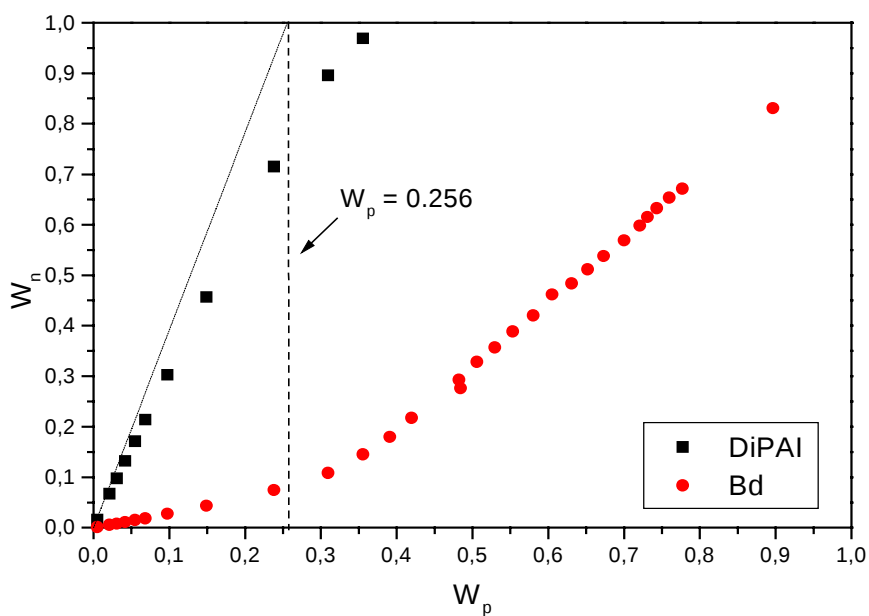


Abb. 3-20: Monomerverbrauch in Abhängigkeit vom Gesamtumsatz
bei Copolymer $\text{DiPAI}_{10}\text{-B}_{90}$

Die ^1H -NMR-Analyse der ersten Probe nach einer Reaktionszeit von 7 Sekunden, was einem Umsatz von circa 0.5% entspricht, ergibt, daß zu diesem Zeitpunkt das

Copolymer zu 40 mol% aus Butadien besteht. Im weiteren Polymerisationsverlauf nimmt der Anteil an Butadien im Copolymer stetig zu. Dieser Prozentsatz an Butadien im Copolymer ist deutlich höher als bei den vergleichbaren Experimenten mit 5-(*N,N*-Dipropylamino)isopren bzw. 5-(*N,N*-Diethylamino)isopren.

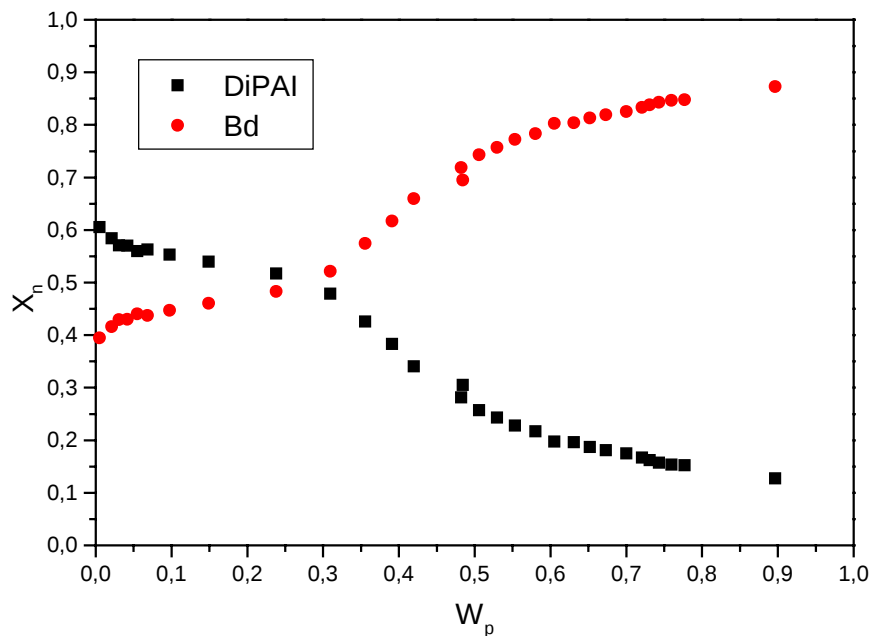


Abb. 3-21: Copolymerzusammensetzung in Abhängigkeit vom Gesamtumsatz bei Copolymer DiPAI₁₀-B₉₀

Der anfängliche Anteil an Butadien im Copolymer beträgt circa 20% beim Experiment DEAI₁₀-B₉₀ und circa 30% bei DPAI₁₀-B₉₀. Dies bestätigt die Vermutung, daß durch den starken Einbau von 1,3-Butadien zu Beginn der Copolymerisation die Löslichkeit des Copolymeren in n-Hexan verbessert wird.

Wie bereits erwähnt, verringert sich mit abnehmender Basizität der 5-(*N,N*-Dialkylamino)isoprene der Einfluß auf die Mikrostruktur des Polybutadiens. In dieser Reihe sollte 5-(*N,N*-Diisopropylamino)isopren die geringste Basizität besitzen und damit den Vinylgehalt kaum beeinflussen.

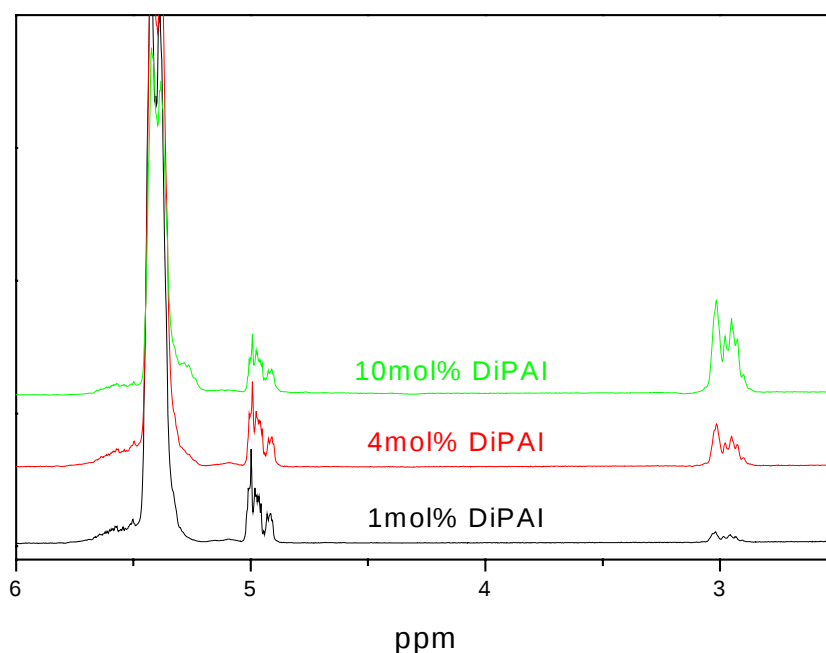


Abb. 3-22: Ausschnitt der ^1H -NMR-Spektren von
DiPAI₁-B₉₉, DiPAI₄-B₉₆ und DiPAI₁₀-B₉₀
(250 MHz, CDCl_3)

Die Auswertung der ^1H -NMR-Spektren ergibt, daß es zu keinem signifikanten Anstieg des 1,2-Anteils in der Polybutadienmikrostruktur selbst bei der Zugabe von 10 mol% an 5-(N,N-Diisopropylamino)isopren kommt.

Durch die räumlich anspruchsvollen Substituenten wird die Komplexierung der Li-Gegenionen erschwert, wodurch die am anionischen Kettenende vorliegende Li-C-Bindung kaum polarisiert wird. Die Polarisierung dieser Bindung ist aber erforderlich, damit es zu einem Anstieg im Vinylgehalt der Mikrostruktur des Polybutadiens kommt. Interessant ist nun, ob durch die geringere Wechselwirkung zwischen Stickstoff-Heteroatom und dem lebenden anionischen Kettenende die Wachstumsgeschwindigkeit der Butadienpolymerisation beeinflusst wird.

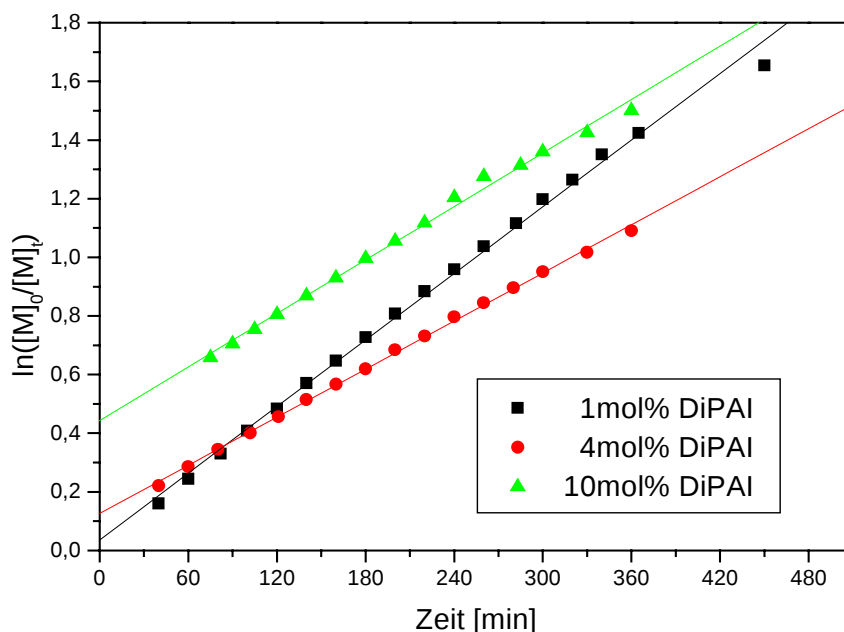


Abb. 3-23: Zeit-Umsatz-Kurve der Copolymerisationen
DiPAI₁-B₉₀, DiPAI₄-B₉₆ und DiPAI₁₀-B₉₀ nach einer Kinetik erster Ordnung

Man erkennt, daß durch die Variation der Konzentration an 5-(*N,N*-Diisopropylamino)isopren die Polymerisationsgeschwindigkeit weniger drastisch verändert wird, als bei den Experimenten mit 5-(*N,N*-Dipropylamino)isopren bzw. 5-(*N,N*-Diethylamino)isopren. Die aus den Regressionsgeraden ermittelten Geschwindigkeitskonstanten $\bar{k}_p$ zeigen jedoch keinen einheitlichen Trend.

Tabelle 3-9: Geschwindigkeitskonstanten der Polymerisation von 1,3-Butadien
in der Copolymerisation mit 5-(*N,N*-Diisopropylamino)isopren

Polymer	AI [mol%]	$[I]_0 \cdot 10^3$ [mol/l]	$k_{app} \cdot 10^5$ [s ⁻¹]	$k_p (= k_{app}/[I]_0)$ [l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹]
B ₁₀₀	0	0.81	6.95	(0.0858)
DiPAI ₁ -B ₉₉	1	1.05	6.32	0.0602
DiPAI ₄ -B ₉₆	4	0.65	4.55	0.0700
DiPAI ₁₀ -B ₉₀	10	1.11	5.07	0.0458

Eine Erhöhung der Aminkonzentration von 1 mol% auf 4 mol% erhöht auch die Geschwindigkeitskonstante $\bar{k}_p$ der Butadienpolymerisation, während dann eine

weitere Erhöhung der Konzentration auf 10 mol% diese wieder verringert. Es ist anzunehmen, daß dieser Befund wieder durch das Löslichkeitsverhalten der Copolymere in *n*-Hexan erklärt werden kann. Durch den starken Einbau von Butadien-Einheiten bereits zu Beginn der Copolymerisation ist ein Copolymer mit 4 mol% an 5-(*N,N*-Diisopropylamino)isopren noch gut löslich im Reaktionsmilieu. Deswegen erhöht sich mit wachsender Konzentration an polarem Monomer die Geschwindigkeit der Polymerisation. Dahingegen wird sich wahrscheinlich bei einem Copolymer mit 10 mol% an Aminoisopren trotz der vorhandenen Butadien-Einheiten die Löslichkeit merklich verschlechtern.

3.6 Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten

Es konnte gezeigt werden, daß durch Variation der Alkylketten und durch Veränderung des Anteils der 5-(*N,N*-Dialkylamino)isoprene sowohl die Mikrostruktur des Polybutadiens als auch die Polymerisationsgeschwindigkeit der lithiuminitiierten anionischen Butadienpolymerisation beeinflusst werden kann. Der Einfluß auf die Mikrostruktur verringert sich mit abfallender Basizität der Aminofunktion in der Reihe: 5-(*N,N*-Dimethylamino)isopren > 5-(*N,N*-Diethylamino)isopren > 5-(*N,N*-Dipropylamino)isopren $\approx$ 5-(*N,N*-Diisopropylamino)isopren.

Der Einfluß auf die Polymerisationsgeschwindigkeit des 1,3-Butadiens läßt sich hingegen nur unter Berücksichtigung der begrenzten Löslichkeit der lebenden Poly[5-(*N,N*-dialkylamino)isoprene] in unpolaren Lösungsmitteln diskutieren.

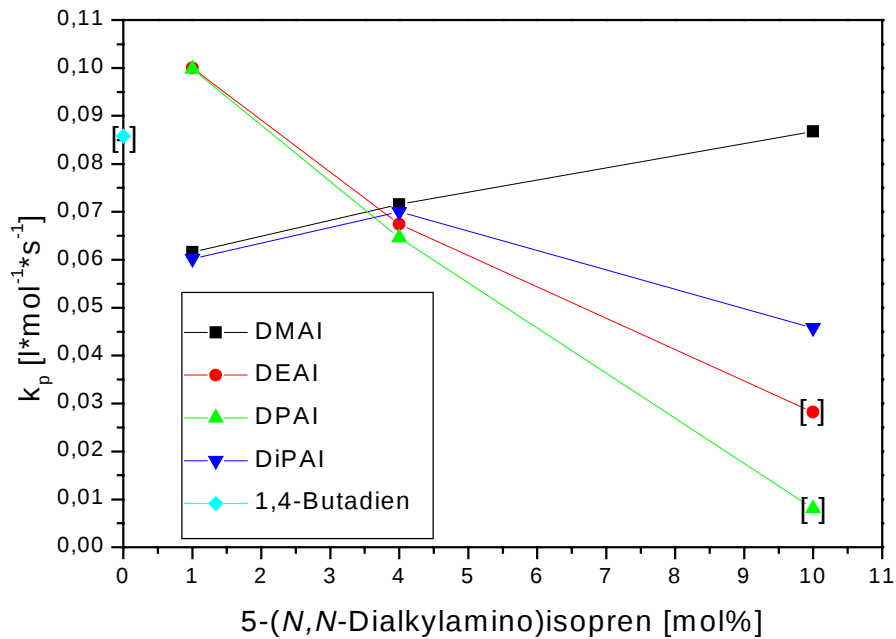


Abb. 3-24: Geschwindigkeitskonstanten k_p der Butadienpolymerisation in Abhängigkeit von der Konzentration an 5-(N,N-Dialkylamino)isopren

Wie man aus Abbildung 3-24 erkennt, zeigt 5-(N,N-Dimethylamino)isopren ein zu den anderen Aminoisoprenen vollkommen unterschiedliches Verhalten. Die Geschwindigkeitskonstante steigt stetig mit zunehmender Konzentration an polaren Gruppen. Dieses abweichende Verhalten lässt sich durch das unterschiedliche Copolymerisationsverhalten und durch die bessere Löslichkeit der lebenden Poly[5-(N,N-dimethylamino)isoprene] in n-Hexan erklären. Bei den anderen Aminoisopren-derivaten ist die Geschwindigkeit der Butadienpolymerisation bei einer Copolymerzusammensetzung mit 10 mol% an 5-(N,N-Dialkylamino)isopren deutlich niedriger als bei 4 mol%, was in der schlechten Löslichkeit des Anfangsbereiches des Copolymers im Reaktionsmedium begründet liegt.

Die Geschwindigkeitskonstante für die reine Homopolymerisation von 1,3-Butadien ohne 5-(N,N-Dialkylamino)isopren wurde zwar in Abbildung 3-24 mit aufgenommen, ist aber mit den anderen Werten nur bedingt vergleichbar, da möglicherweise durch das Fehlen von polaren Aminogruppen ein anderes Assoziationsverhalten vorliegt.

3.7 Bestimmung der Copolymerisationsparameter für die Copolymerisation der 5-(*N,N*-Dialkylamino)isoprene mit 1,3-Butadien

Die Copolymerisation der 5-(*N,N*-Dialkylamino)isoprene mit unpolaren Monomeren wie Styrol²⁰, Isopren¹⁷ und Butadien¹⁸ ist bereits in der Vergangenheit ansatzweise untersucht worden. In allen Fällen zeigte sich, daß die 5-(*N,N*-Dialkylamino)isoprene die reaktiveren Monomere sind und bevorzugt in das Copolymer eingebaut werden. Die Bestimmung der Copolymerisationsparameter r_1 und r_2 für diese Copolymerisationen erfolgte lediglich in ausgesuchten Fällen.

Tabelle 3-10: Bekannte Copolymerisationsparameter^{20,20} von Copolymerisationen der 5-(*N,N*-Dialkylamino)isoprene mit Styrol und Isopren

Monomer 1	Monomer 2	r_1	r_2
5-(<i>N,N</i> -Dimethylamino)isopren	Styrol	27	0.04
5-(<i>N,N</i> -Diethylamino)isopren	Isopren	400	0.006
5-(<i>N,N</i> -Diisopropylamino)isopren	Isopren	7.5	0.27

Eine systematische Variation der 5-(*N,N*-Dialkylamino)isoprene mit anschließender Berechnung der Copolymerisationsparameter fehlt in diesem Zusammenhang noch. Im folgenden soll nun versucht werden diese Lücke zu schließen. Dazu wurden die bereits oben beschriebenen Experimente mit jeweils 10 mol% 5-(*N,N*-Dialkylamino)isopren und 90 mol% 1,3-Butadien ausgewählt, da durch den relativ hohen Anteil an Aminoisopren der Fehler bei der Auswertung der ¹H-NMR-Spektren gering gehalten wird. Da bei diesen Copolymerisationen die beschriebenen Probleme mit der Löslichkeit auftreten, können nur die Meßpunkte vor der auftretenden Trübung der Reaktionslösung verwendet werden. Während der Copolymerisation wurden, wie bereits erwähnt, kleine Probenmengen entnommen und diese im Hochvakuum von Lösungsmittel und nicht umgesetzttem Monomer befreit. Die Umsatzbestimmung erfolgt dann gravimetrisch und die Bestimmung der Copolymerzusammensetzung mittels ¹H-NMR.

Eine Berechnung der r -Parameter für die Copolymerisation von 5-(*N,N*-Dimethylamino)isopren mit 1,3-Butadien gelingt nicht, da die beiden Monomere ein Blockcopolymer bilden, welches aus einem Anfangsblock aus Poly[5-(*N,N*-dimethylamino)isopren] besteht, gefolgt von einem reinen Butadienblock.

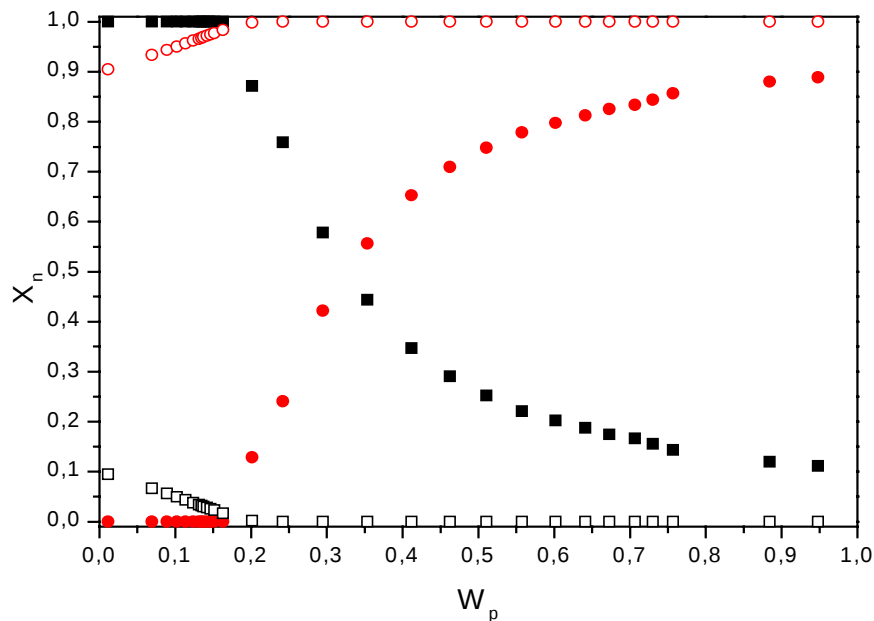


Abb. 3-25: Abhängigkeit der Polymerzusammensetzung und Monomermischung vom Umsatz; ■ DMAI (im Polymer), □ DMAI (in Lösung), ● B (im Polymer), ○ B (in Lösung)

Aus Abbildung 3-25 ist ersichtlich, daß zu Beginn der Copolymerisation ausschließlich 5-(*N,N*-Dimethylamino)isopren polymerisiert, wodurch die Reaktionslösung immer weiter an diesem Monomer verarmt, bis schließlich nur noch 1,3-Butadien vorliegt. Das Auftreten eines graduellen Überganges zwischen den beiden Monomeren im Copolymer kann nicht beobachtet werden. Daraus läßt sich abschätzen, daß für 5-(*N,N*-Dimethylamino)isopren $r_1 \gg 1$ sein muß, während für 1,3-Butadien $r_2 \ll 1$ ist.

Alle anderen untersuchten Copolymerisationen unterscheiden sich von der oben beschriebenen Copolymerisation, da bei ihnen, wie bereits berichtet, schon zu Beginn der Copolymerisation 1,3-Butadien in das Copolymer eingebaut wird. Da bei den Copolymerisationen von 5-(*N,N*-Diethylamino)isopren und 5-(*N,N*-Dipropylamino)isopren mit 1,3-Butadien sich nach kurzer Zeit die Reaktionslösung trübt, wurden zur Bestimmung der Copolymerisationsparameter nur die ersten sechs

Meßpunkte verwendet, da hier das entstehende Copolymer noch gut in n-Hexan löslich ist.

Die Copolymerisationsparameter wurden nach der in Kapitel 2 beschriebenen Copolymerisationsgleichung nach Meyer et al. berechnet.^{22,23}

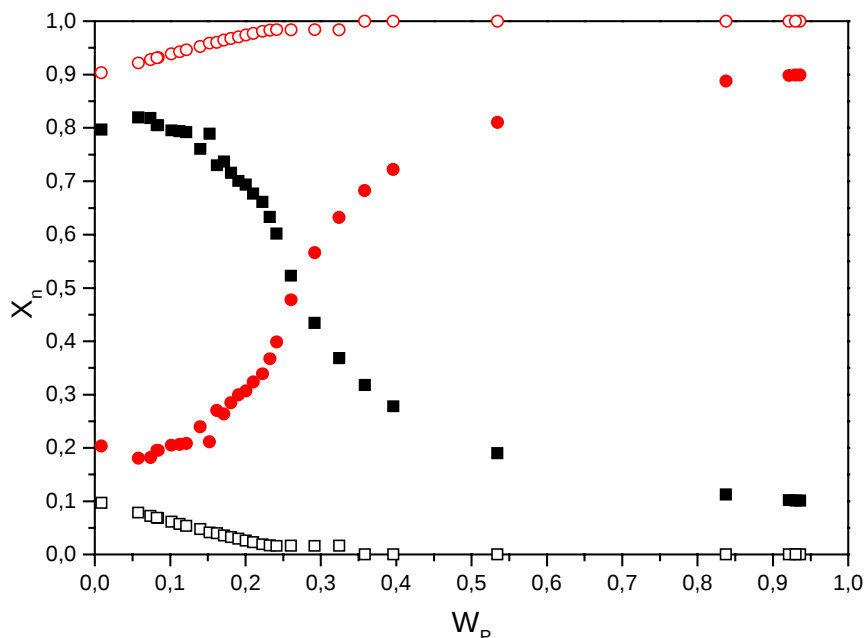


Abb. 3-26: Abhängigkeit der Polymerzusammensetzung und Monomermischung vom Umsatz; ■ DEAI (im Polymer), □ DEAI (in Lösung), ● B (im Polymer), ○ B (in Lösung)

Bei der Copolymerisation von 5-(N,N-Diethylamino)isopren mit 1,3-Butadien beträgt der Anteil an Butadien im Copolymer am Anfang der Polymerisation ca. 20 mol%. Die Konzentration im Copolymer an Butadien fällt danach kurz ab, um dann stetig im weiteren Polymerisationsverlauf anzusteigen. Diese Beobachtung deckt sich mit den Erfahrungen aus der Terpolymerisation von 5-(N,N-Diethylamino)isopren mit Styrol und 1,3-Butadien. Dort findet man nach der Initiierung mit *sec*-BuLi einige Einheiten von Styrol im Copolymer. Dies deutet darauf hin, daß der Start der Polymerisation nicht ausschließlich durch die Reaktion des Initiators mit 5-(N,N-Diethylamino)isopren erfolgt, da die Anfangskonzentration an diesem polaren Monomer in der Reaktionslösung auch viel geringer ist als die der Comonomere. Durch die unterschiedlichen Reaktivitäten der Monomere stellt sich jedoch rasch ein Gleichgewicht zwischen den verschiedenen anionischen Kettenenden ein.

Die Analyse der Meßdaten ergibt für 5-(N,N-Diethylamino)isopren $r_1 = 2.33$ und für 1,3-Butadien $r_2 = 0.047$.

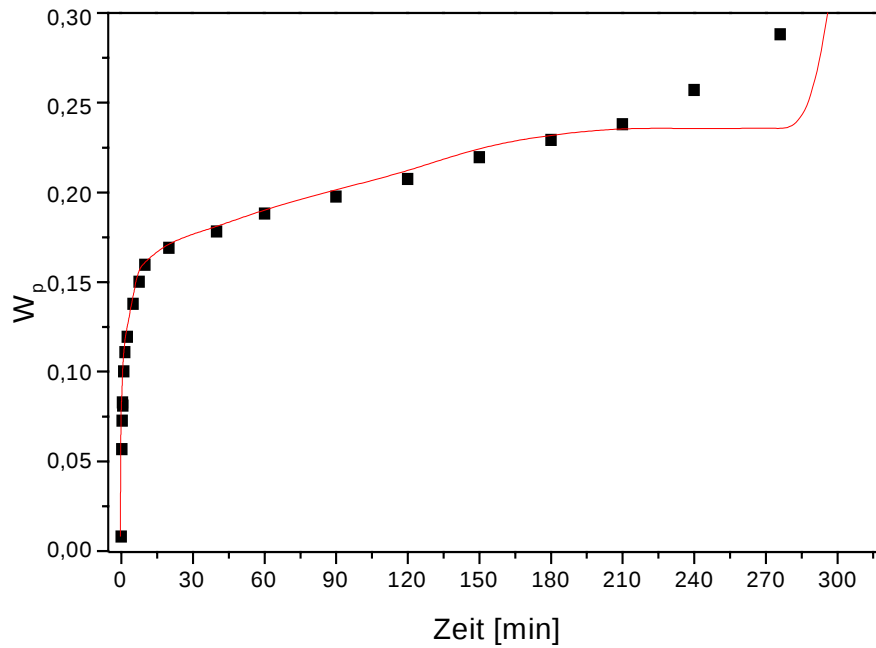


Abb. 3-27: Experimentelle und berechnete Zeit-Umsatz-Kurve
für die Copolymerisation DEAl₁₀B₉₀

Setzt man die erhaltenen Copolymerisationsparameter in die Gleichung von Meyer et al. ein und berechnet damit die Zeit-Umsatz-Kurve, so findet man eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten.

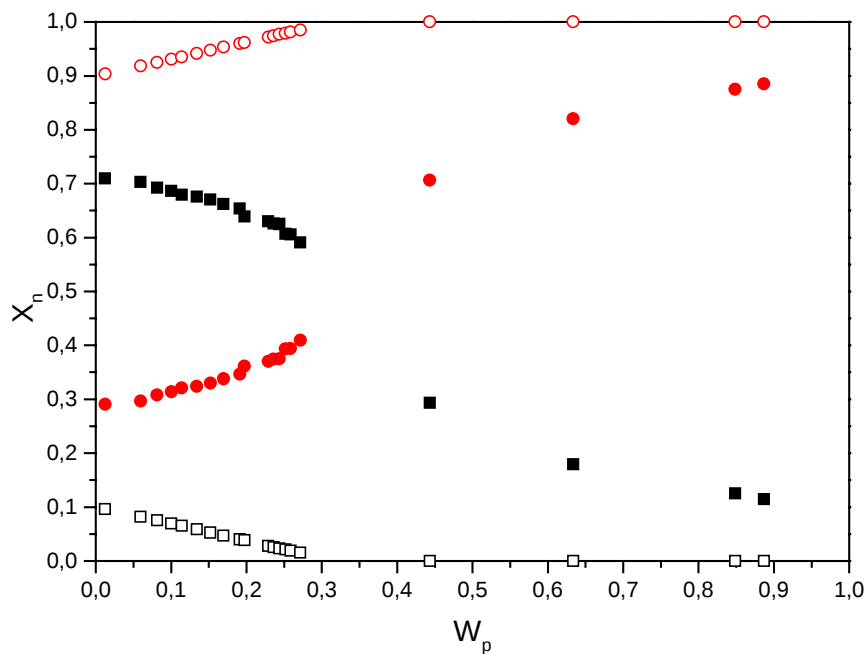


Abb. 3-28: Abhängigkeit der Polymerzusammensetzung und
Monomermischung vom Umsatz; ■ DPAl (im Polymer), □ DPAl (in Lösung),
● B (im Polymer), ○ B (in Lösung)

Zu Beginn der Copolymerisation von 5-(*N,N*-Dipropylamino)isopren mit 1,3-Butadien beträgt der Anteil an Butadien im Copolymer circa 30 mol%. Dies bedeutet, daß im Vergleich zu 5-(*N,N*-Diethylamino)isopren erheblich mehr Butadien anfänglich einpolymerisiert wird. Für 5-(*N,N*-Dipropylamino)isopren berechnen sich die Copolymerisationsparameter zu $r_1 = 1.15$ und $r_2 = 0.077$ für 1,3-Butadien.

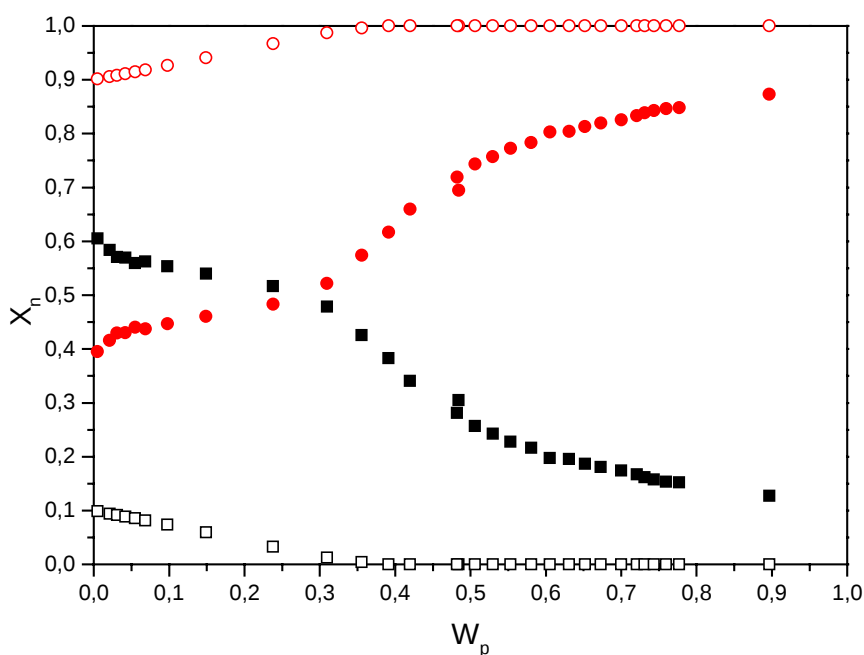


Abb. 3-29: Abhängigkeit der Polymerzusammensetzung und Monomermischung vom Umsatz; ■ DiPAI (im Polymer), □ DiPAI (in Lösung), ● B (im Polymer), ○ B (in Lösung)

Wie bereits weiter oben beschrieben ist der Anteil an Butadien mit circa 40 mol% bei der Copolymerisation mit 5-(*N,N*-Diisopropylamino)isopren am höchsten von allen untersuchten Systemen. Dies spiegelt sich auch in den Copolymerisationsparametern wider. Sie betragen $r_1 = 1.88$ für 5-(*N,N*-Diisopropylamino)isopren und $r_2 = 0.12$ für 1,3-Butadien.

Man erkennt, daß mit abnehmender Basizität und steigendem sterischen Anspruch der Alkylseitenketten in den 5-(*N,N*-Dialkylamino)isoprenen die r_2 -Werte für das 1,3-Butadien stetig ansteigen, was mit den experimentellen Befunden übereinstimmt, daß in dieser Reihe auch von Anfang an mehr 1,3-Butadien in das Copolymer einpolymerisiert wird.

Tabelle 3-11: Copolymerisationsparameter für die Copolymerisation der 5-(N,N-Dialkylamino)isoprene und Isopren mit 1,3-Butadien in n-Hexan

Monomer 1	r_1	r_2
5-(N,N-Dimethylamino)isopren	$\gg 1$	$\ll 1$
5-(N,N-Diethylamino)isopren	2.33	0.047
5-(N,N-Dipropylamino)isopren	1.15	0.077
5-(N,N-Diisopropylamino)isopren	1.88	0.12
Isopren ²⁴	0.35	2.18

Das Verfahren zur Bestimmung der Copolymerisationsparameter nach Meyer et al. besitzt den Nachteil, daß die zugrundeliegende Gleichung sich von der Copolymerisationsgleichung nach Mayo und Lewis ableitet.²⁵ Bei der Herleitung dieser Beziehung geht man nur von Reaktionskinetiken erster Ordnung bezüglich der Monomerkonzentration aus. Dies trifft vermutlich im Falle der Copolymerisation der 5-(N,N-Dialkylamino)isoprene mit 1,3-Butadien nicht zu. Aus diesem Grund können die oben berechneten Copolymerisationsparameter alle mit einem systematischen Fehler behaftet sein. Eine mögliche Verbesserung bestünde nun darin, die Mayo-Lewis-Gleichung derart abzuwandeln, daß man für die Polymerisationsschritte, bei denen 5-(N,N-Dialkylamino)isopren beteiligt ist, eine Reaktionskinetik zweiter Ordnung bezüglich der Monomerkonzentration postuliert. Dies beinhaltet die Hypothese, daß am Wechselschritt von Poly(butadienyl)-Anionen mit 5-(N,N-Dialkylamino)isopren ebenfalls zwei polare Monomere beteiligt sind. Unter diesen Annahmen schlägt jedoch die Herleitung einer Gleichung analog zu der nach Meyer et al. fehl, da durch das Auftreten von linearen und quadratischen Monomerkonzentrationen eine geschlossene Integration nicht mehr möglich ist. Jedoch gelingt mit diesem Ansatz eine Linearisierung entsprechend der Gleichung von Fineman und Ross.²⁶ Die Berechnung der Copolymerisationsparameter nach dieser Methode führten zu keinem sinnvollen Ergebnis.

In den Ausgangsmischungen der Copolymerisationen liegt 1,3-Butadien in einem hohen Überschuß gegenüber den 5-(N,N-Dialkylamino)isoprenen vor. Unter den Bedingungen, daß eine Komponente während der Copolymerisation im großen Überschuß vorliegt und folgende Bedingungen gelten:

$$[M_1] \gg [M_2], r_1[M_1] \gg [M_2] \text{ und } [M_1] \gg r_2[M_2]$$

zeigte Jaacks, daß man die Polymerisationsgleichungen bei denen die Minoritätskomponente das aktive Kettenende bildet, vernachlässigen kann.²⁷ Die Copolymerisationsgleichung läßt sich unter diesen Annahmen stark vereinfachen.

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]} \quad \text{Gl. 3-1}$$

Dabei bildet M_1 die Überschußkomponente. Nach anschließender Integration erhält man schließlich:

$$\ln \frac{[M_1]_0}{[M_1]_t} = r_1 \ln \frac{[M_2]_0}{[M_2]_t} \quad \text{Gl. 3-2}$$

Die Gleichung nach Jaacks gilt auch für Polymerisationen bis zu hohen Umsätzen. Sie hat jedoch den Nachteil, daß man mit ihr nur den Copolymerisationsparameter der Majoritätskomponente bestimmen kann; bei dem vorliegenden System also nur r_{Butadien} .

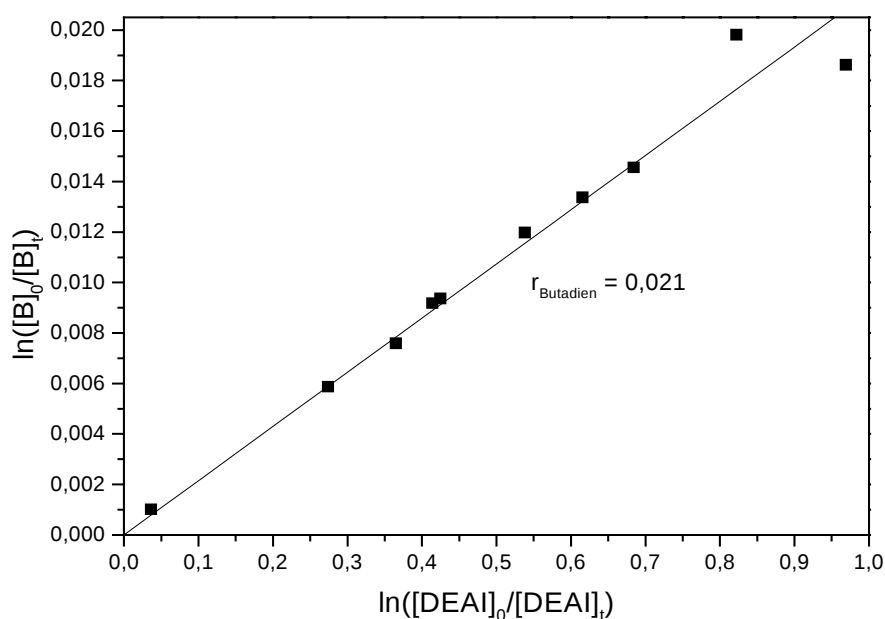


Abb. 3-30: Bestimmung des Copolymerisationsparamters

r_{Butadien} nach Jaacks

Für die Linearisierung wurden erneut nur die ersten Meßpunkte ausgewählt, da bis zu diesem Umsatz das Copolymer noch löslich im Reaktionsmedium war.

Tabelle 3-12: Copolymerisationsparameter r_{Butadien} nach Jaacks und nach Meyer

5-(N,N-Dialkylamino)isopren	r_{Butadien} nach Jaacks	r_{Butadien} nach Meyer
5-(N,N-Diethylamino)isopren	0,021	0.047
5-(N,N-Dipropylamino)isopren	0,038	0.077
5-(N,N-Diisopropylamino)isopren	0,072	0.12

Es fällt auf, daß die Werte für r_{Butadien} nach der Gleichung von Jaacks alle ungefähr halb so groß sind wie die entsprechenden Werte nach der integralen Gleichung von Meyer et al. Dies ist besonders bemerkenswert, da nach der Theorie bei einer Erhöhung der Konzentration der Minoritätskomponente der Fehler in der Berechnung des Copolymerisationsparameters zunimmt. Man erhält für diesen dann zu hohe Werte.²⁸ Demnach können die bestimmten Werte für r_{Butadien} nicht durch diesen systematischen Fehler erniedrigt werden und somit die Abweichungen zwischen den beiden Methoden erklären. In wieweit eine der beiden verwendeten Methoden bessere Werte ergibt kann nicht abschließend beurteilt werden. Für die Methode von Jaacks spricht jedoch, daß diese die Homopolymerisationschritte der 5-(N,N-Dialkylamino)isoprene vernachlässigt, während die Methode nach Meyer et al. für diese Schritte eine Kinetik erster Ordnung bezüglich der Monomerkonzentration ansetzt. Beide Methoden beschreiben aber dahingegen den experimentellen Befund richtig, daß mit abnehmender Basizität und zunehmender Raumerfüllung der 5-(N,N-Dialkylamino)isoprene mehr 1,3-Butadien zu Beginn der Copolymerisation einpolymerisiert wird und die Werte für r_{Butadien} in dieser Reihenfolge stetig zunehmen.

3.8 Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung mittels Gelpermeationschromatographie

Bei der Bestimmung der Molekulargewichte und Molekulargewichtsverteilungen mittels GPC traten die gleichen Probleme auf, wie sie von den Copolymeren der 5-(N,N-Dialkylamino)isoprene bekannt sind (siehe Kapitel 2.6). Verwendet man vernetztes Polystyrol als Säulenmaterial und THF oder Chloroform als

Eluotationsmittel, so findet man für alle Proben ein sehr stark verbreitertes Meßsignal mit einem Tailing zu höheren Elutionszeiten. Wiederum konnte durch die Verwendung von GRAM-Säulen der Firma PSS und THF als Laufmittel deutlich bessere GPC-Daten erhalten werden. In Tabelle 3-4 sind die gewonnenen Molekulargewichtsverteilungen zusammengefaßt und Abbildung 3-31 zeigt typische Eluogramme mit unterschiedlichem Gehalt von 5-(*N,N*-Dialkylamino)isopren.

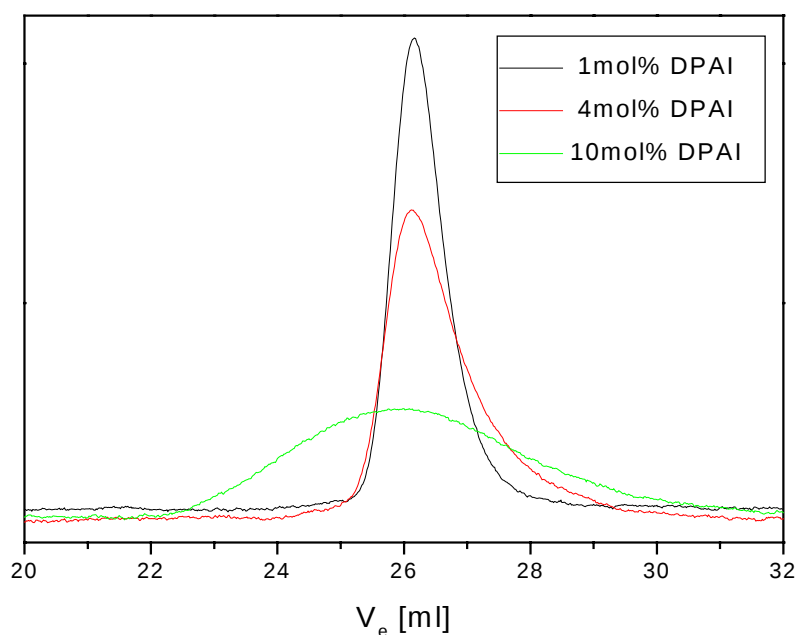


Abb. 3-31: GPC-Eluogramme der Copolymere DPAI₁-B₉₀, DPAI₄-B₉₆ und DPAI₁₀-B₉₀ in THF auf GRAM-Säulen der Firma PSS, RI-Detektion

Bei allen Copolymeren fällt auf, daß mit zunehmendem Anteil an 5-(*N,N*-Dialkylamino)isopren die Polydispersität stark ansteigt. Für die Copolymere DEAI₁₀-B₉₀ und DPAI₁₀-B₉₀ ist $M_w/M_n > 2$, was für anionisch hergestellte Polymere extrem hoch ist. Diese Erhöhung der Polydispersität kann erneut durch das Löslichkeits- und Polymerisationsverhalten erklärt werden. Während der Copolymerisation kam es am Anfang, wie bereits beschrieben, zu einer Trübung der Reaktionslösung und das Copolymer fiel aus. Unter diesen heterogenen Bedingungen wachsen die lebenden Ketten unterschiedlich schnell, was zu einer breiten Molekulargewichtsverteilung führt. Diese Interpretation wird dadurch unterstützt, daß bei dem analogen Copolymer DiPAI₁₀-B₉₀ die Polydispersität $M_w/M_n = 1.37$ beträgt. Während dieses Experimentes blieb die Reaktionslösung stets klar. Eine Sonderrolle nehmen die Copolymere mit 5-(*N,N*-Dimethylamino)isopren ein. Hier sind die gemessenen Polydispersitäten deutlich höher als bei den

vergleichbaren Copolymeren der anderen Aminoisoprenderivate. Eine mögliche Ursache für diese Verbreiterung könnte in der deutlich höheren Basizität und geringerem sterischen Anspruch der Aminofunktion liegen. Hierdurch kommt es zu einer stärkeren Wechselwirkung zwischen anionischem Kettenende und dem polaren Aminoisopren, wodurch die Bildung von Assoziaten begünstigt wird. Ein langsames Gleichgewicht zwischen verschieden stark assoziierten Spezies gegenüber der Wachstumsreaktion führt jedoch zu einer Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilung.

3.9 Thermische Analyse der Copolymere

Mittels der Wärmeflußkalorimetrie (DSC) kann die Glasstemperatur (T_g) von amorphen Polymeren bestimmt werden. Handelt es sich bei den Polymeren um Blockcopolymere oder Blends aus solchen, so kann im Falle einer Mikrophasenseparation die Glasstemperatur jeder Komponente bestimmt werden. Statistische Copolymere zeigen hingegen nur eine Glasstemperatur. Diese liegt zwischen den Glasstemperaturen der einzelnen Homopolymere. Diese Misch-Glasstemperatur läßt sich näherungsweise durch die vereinfachte Gordon-Taylor-Gleichung beschreiben:²⁹

$$Tg^{Copolymer} = \sum_{i=1}^n w_i Tg_i \quad Gl. 3-3$$

wobei w_i der Gewichtsanteil der Komponente i repräsentiert und Tg_i die dazu korrespondierende Glasstemperatur. Bei Blockcopolymeren kommt es oftmals zu geringen Unterschieden zwischen den gemessenen Glasstemperaturen im Copolymer und den entsprechenden Homopolymeren. Dies läßt sich auf die Wechselwirkungen der Blöcke an der gemeinsamen Phasengrenze zurückführen. Demnach lassen DSC-Meßungen erste Rückschlüsse auf eine eventuelle Mikrophasenseparation zu. Copolymere aus 5-(N,N-Dialkylamino)isopren und 1,3-Butadien enthalten wie bereits beschrieben je nach verwendetem Aminoisopren und deren Konzentration einen unterschiedlichen 1,2-Anteil im Polybutadien. Demnach ist zu erwarten, daß mit zunehmendem 1,2-Anteil des Butadiens die Glasstemperatur ansteigt.

Tabelle 3-13: Glastemperaturen der Copolymere aus
5-(N,N-Dialkylamino)isopren und 1,3-Butadien

Polymer	AI [mol%]	B _{1,2} [mol%]	Tg _{exp.} ^{Bud} [°C]	Tg ^{berech. *} [°C]
DMAI ₁ -B ₉₉	0.8	14	-92	-92
DMAI ₄ -B ₉₆	3.3	34	-79	-71
DMAI ₁₀ -B ₉₀	11	49	-65	-56
DEAI ₁ -B ₉₉	1.3	9	-96	-97
DEAI ₄ -B ₉₆	4.4	12	-93	-94
DEAI ₁₀ -B ₉₀	11	14	-92	-92
DPAI ₁ -B ₉₉	1.1	9	-96	-97
DPAI ₄ -B ₉₆	4.3	10	-95	-96
DPAI ₁₀ -B ₉₀	12	12	-93	-94
DiPAI ₁ -B ₉₉	1.2	9	-96	-97
DiPAI ₄ -B ₉₆	4.3	9	-95	-97
DiPAI ₁₀ -B ₉₀	13	11	-95	-95

*) $Tg^{berech.} = w_{B1,4} \cdot Tg_{B1,4} + w_{B1,2} \cdot Tg_{B1,2}$; $Tg_{1,4-Bd} = -106^{\circ}C^{30}$, $Tg_{1,2-Bd} = -4^{\circ}C^{31}$,

Zur Bestimmung der Glastemperatur wurden alle Proben mit den Heizraten 20 K/min, 30 K/min und 40 K/min gemessen und die erhaltenen Onset-Temperaturen auf die Heizrate 0 K/min extrapoliert. Die so erhaltenen Glastemperaturen liegen in einem Intervall zwischen -96°C und -65°C und sind deutlich mit dem 1,2-Anteil des Polybutadiens korreliert.

Im Falle des 5-(N,N-Dimethylamino)isoprens ist der stärkste Einfluß auf die Glastemperatur erkennbar. Im untersuchten Bereich läßt sich demnach durch eine gezielte Variation der Konzentration an diesem Comonomer die Glastemperatur für das Polybutadien in einem weiten Bereich einstellen. Für die anderen getesteten 5-(N,N-Dialkylamino)isoprene ist dies nur bedingt möglich. Selbst hohe Konzentrationen an 5-(N,N-Dipropylamino)isopren und 5-(N,N-Diisopropylamino)isopren beeinflussen die Glastemperatur kaum noch.

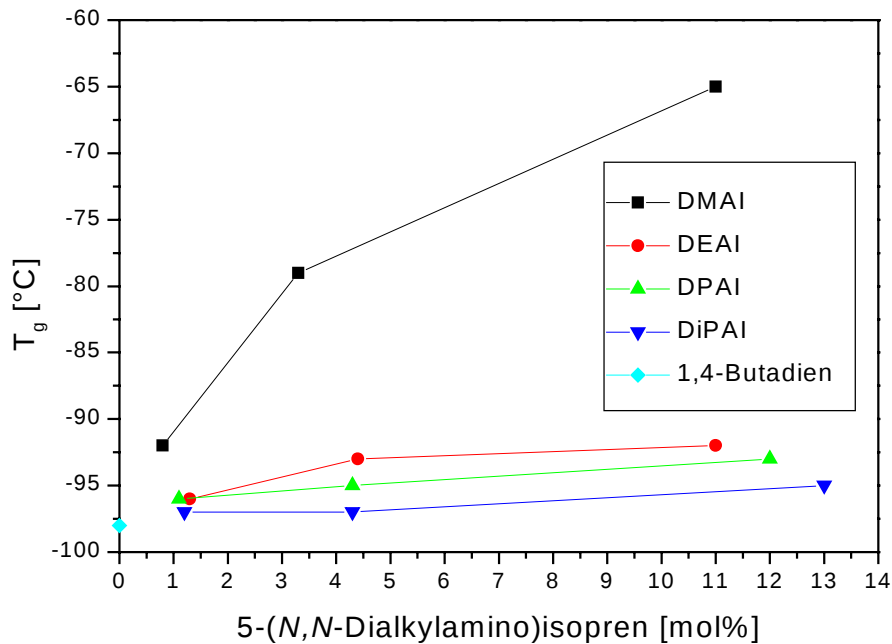


Abb. 3-32: Abhängigkeit der Glasstemperatur des Polybutadienes von der Konzentration an 5-(N,N- dialkylamino)isopren im Copolymer

Auffallend ist weiterhin, daß bei allen Proben keine zweite Glasstemperatur für die 5-(N,N-Dialkylamino)isoprene gefunden werden konnte. Die beiden möglichen Erklärungen für dieses Verhalten sind, daß entweder die Konzentration an polarem Monomer zu gering ist oder, daß die beiden Blöcke des Copolymers durch den verstärkten Einbau an 1,3-Butadien zu Beginn der Copolymerisation mischbar sind und dies deshalb nur zu einem Glasübergang führt. Im letzteren Fall sollte die gemessene Glasstemperatur für ein Polybutadien mit dem entsprechenden 1,2-Anteil merklich höher liegen als der nach der Gordon-Taylor-Gleichung berechnete Wert, da die entsprechenden Glasstemperaturen für die Poly[5-(N,N-dialkylamino)isoprene] zwischen -30°C und -50°C liegen.

Aus Tabelle 3-13 ist ersichtlich, daß bis auf die beiden Polymere mit 4 und 10 mol% an 5-(N,N-Dimethylamino)isopren die berechneten Glasstemperaturen für den Polybutadienblock sehr gut mit den DSC-Werten übereinstimmen. Im Falle der beiden Polymere DMAI₄-B₉₆ und DMAI₁₀-B₉₀ sind jedoch die gemessenen Glasstemperaturen niedriger als die berechneten Werte.

3.10 Dynamisch-mechanische Analyse der Copolymere aus 5-(N,N-Dialkylamino)isopren und 1,3-Butadien

Wirkt auf ein Polymer eine äußere Kraft ein, so ändert sich die Gestalt des polymeren Festkörpers. Unter einer Schubkraft wird das Polymer geschert und unter Zugkraft bzw. Druckkraft gedehnt bzw. komprimiert. Von der inneren Struktur des untersuchten Polymers, der verwendeten Deformationsgeschwindigkeit und der Temperatur hängt das Maß der Deformierbarkeit ab. Die gemessenen mechanischen Eigenschaften eines Polymeren liegen zwischen denen von elastischen Festkörpern und Flüssigkeiten. Bei niedrigen Temperaturen und hohen Dehnraten verhalten sie sich wie elastische Festkörper, d.h., sie gehorchen bei kleinen Dehnungen dem Hookeschen Gesetz. In diesem Bereich ist die Dehnung proportional zur Zugkraft und unabhängig von der Deformationsgeschwindigkeit. Bei hohen Temperaturen und kleinen Dehnungsraten verhalten sich Polymere wie viskose Flüssigkeiten, d.h. ihre mechanischen Eigenschaften sind zeitabhängig. Für kleine Dehnraten gilt das Newtonsche Gesetz, nach dem die Scherspannung proportional zur Dehnungsrate und unabhängig von der Dehnung ist. Da Polymere sowohl elastische als auch viskose Eigenschaften besitzen bezeichnet man ihr Verhalten als viskoelastisch.

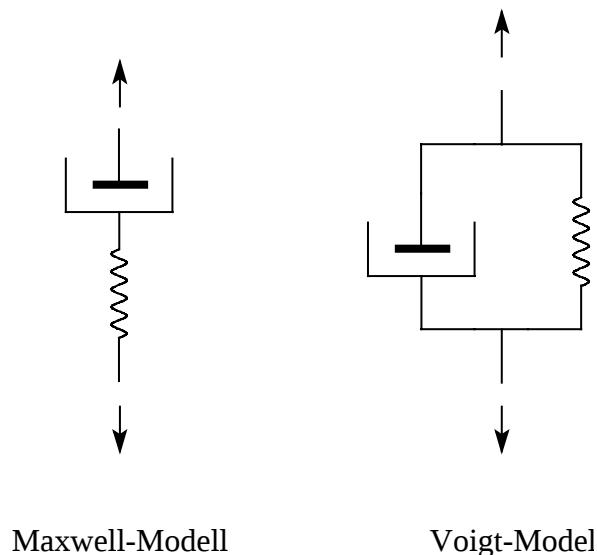


Abb. 3-33: Reihen- und Parallelschaltung von Feder und Dämpfungselement

Zur Beschreibung der mechanischen Eigenschaften eines Polymers werden diese in einen ideal elastischen und einen ideal viskosen Anteil zerlegt, die durch das Modell einer Feder und eines Dämpfungselementes beschrieben werden können. Durch Kombination von Feder und Dämpfungselement ergeben sich wieder die ursprünglichen viskoelastischen Eigenschaften des Polymers. Eine Reihenschaltung der Elemente wird als Maxwell-Modell, eine Parallelschaltung als Voigt-Modell bezeichnet.

Die viskoelastischen Eigenschaften von Materialien können durch konstitutive Gleichungen beschrieben werden.³² Unter der Annahme von kleinen und gleichmäßigen Deformationen können die komplizierten Gleichungen vereinfacht werden. Für eine einfache Scherdehnung erhält man:

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t G(t-t')\gamma(t')dt' \quad \text{Gl. 3-4}$$

mit $\sigma(t)$ = Scherspannung

γ = Scherdehnung

$G(t)$ = Relaxationsmodul

Variiert man die Scherdehnung sinusförmig mit einer Frequenz ω , so kann ein solches dynamisches Scherexperiment beschrieben werden durch:

$$\gamma = \gamma^0 \sin(\omega t) \quad \text{Gl. 3-5}$$

mit γ^0 = Amplitude der Deformation

Setzt man Gleichung 3-5 in die Gleichung 3-4 mit $(t-t')=s$ ein, so erhält man nach anschließender Umformung:

$$\sigma = \gamma^0 [G' \sin(\omega t) + G'' \cos(\omega t)] \quad \text{Gl. 3-6}$$

G' ist hierbei der Speichermodul und ist in Phase mit der Dehnung. Der Speichermodul ist ein Maß für die elastische Antwort des Systems. G'' wird Verlustmodul genannt und ist um 90° außer Phase zur Dehnung. Er ist proportional zum Energieverlust pro Schwingungsperiode. Der Quotient aus Verlustmodul und Speichermodul definiert den Verlustwinkel $\tan \delta$.

$$\tan \delta = \frac{G''(\omega)}{G'(\omega)} \quad \text{Gl. 3-7}$$

Für dynamische Scherexperimente können weiterhin Beziehungen zwischen den Moduli, den Nachgiebigkeiten und den Viskositäten abgeleitet werden.

a) Komplianz (Nachgiebigkeit)

$$J'(\omega) = \frac{G'(\omega)}{(G'(\omega))^2 + (G''(\omega))^2}, \quad J''(\omega) = \frac{G''(\omega)}{(G'(\omega))^2 + (G''(\omega))^2} \quad \text{Gl. 3-8}$$

b) dynamische Viskosität

$$\eta' = \frac{G''(\omega)}{\omega}, \quad \eta'' = \frac{G'(\omega)}{\omega} \quad \text{Gl. 3-9}$$

Als charakteristische Meßgrößen für Polymere lassen sich der Plateaumodul G_N^0 , die stationäre Nachgiebigkeit J_e^0 und die Nullscherviskosität η^0 definieren.

$$G_N^0 = \frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} G''(\omega) d \ln(\omega) \quad \text{Gl. 3-10}$$

$$J_e^0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G'(\omega)}{(G'(\omega))^2 + (G''(\omega))^2} \quad \text{Gl. 3-11}$$

$$\eta_0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G''(\omega)}{\omega} \quad \text{Gl. 3-12}$$

3.10.1 Bestimmung der Glasstemperatur

Führt man temperaturabhängige Messungen bei einer konstanten Frequenz $\omega = 1$ rad/s durch, so erreichen alle Proben bei niedrigen Temperaturen ein Plateau von circa 10^9 Pa und befinden sich in einem glasartigen Zustand. Mit steigender Temperatur fällt der Speichermodul innerhalb eines engen Temperaturbereiches um zwei bis drei Dekaden ab. Innerhalb dieses Temperaturintervalles besitzt der Verlustmodul ein Maximum, welches zur Bestimmung der Glasstemperatur herangezogen wird. In Tabelle 3-14 sind die Ergebnisse der rheologisch bestimmten Glasstemperaturen denen der DSC gegenübergestellt.

Tabelle 3-14: DSC-Analyse-Daten

Polymer	T _g ^{Butadien} - Rheologie [°C]	T _g ^{Butadien} - DSC [°C]
DMAI ₁ -B ₉₉	-90	-92
DMAI ₄ -B ₉₆	-76	-79
DMAI ₁₀ -B ₉₀	-62	-65
DEAI ₁ -B ₉₉	-94	-96
DEAI ₄ -B ₉₆	-91	-93
DEAI ₁₀ -B ₉₀	-89	-92
DPAI ₁ -B ₉₉	-95	-96
DPAI ₄ -B ₉₆	-92	-95
DPAI ₁₀ -B ₉₀	-90	-93
DiPAI ₁ -B ₉₉	-95	-96
DiPAI ₄ -B ₉₆	-93	-95
DiPAI ₁₀ -B ₉₀	-90	-95

Man erkennt, daß die rheologisch gemessenen Glasktemperaturen sehr gut mit denen aus der DSC übereinstimmen. Wieder steigt mit zunehmendem 1,2-Anteil die Glasktemperatur des Butadiens an. Außerdem zeigt sich, daß für die Copolymere mit 5-(N,N-Dipropylamino)isopren und 5-(N,N-Diisopropylamino)isopren der Anstieg in der Glasktemperatur besser aufgelöst werden kann.

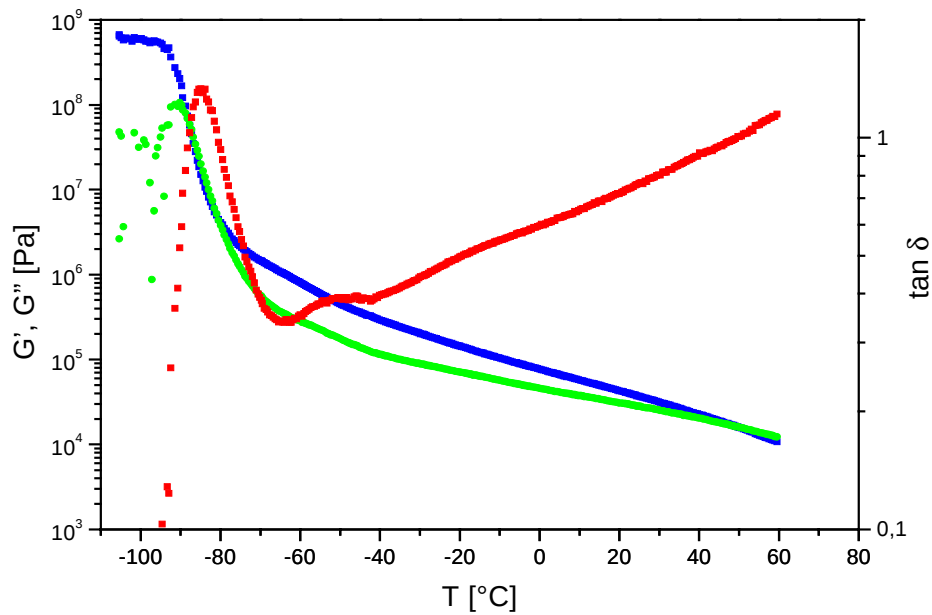


Abb. 3-34: ■ Speicher-, ● Verlustmodul und ■ Verlusttangens des Copolymeren DPAl₁₀B₉₀ als Funktion der Temperatur bei $\omega = 1$ rad/s

Einen interessanten Unterschied zwischen den DSC-Meßungen und den rheologischen Untersuchungen gibt es jedoch bei den Copolymeren DPAl₁₀B₉₀ und DiPAI₁₀B₉₀. In der DSC konnte für beide Copolymere nur jeweils eine Glas temperatur beobachtet werden.

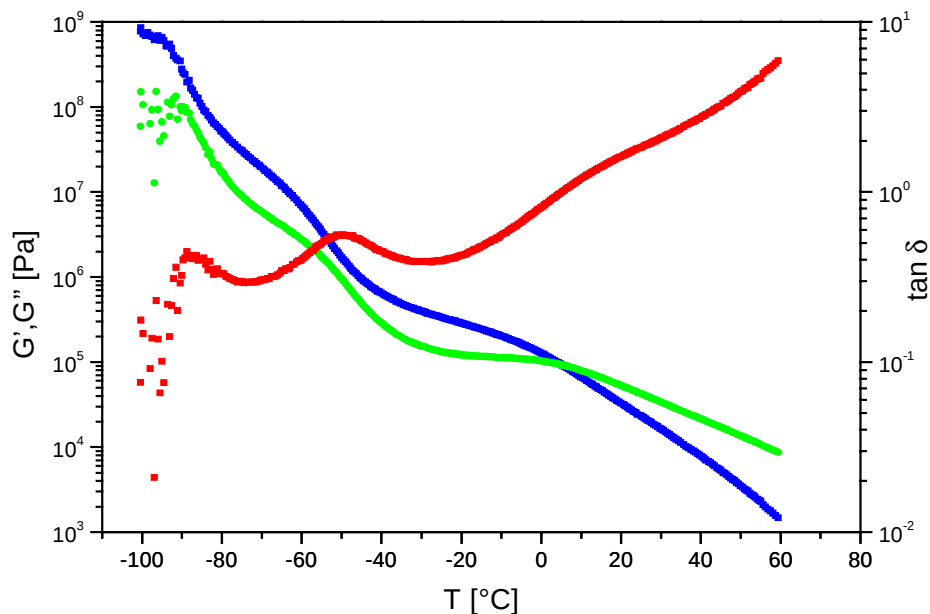


Abb. 3-35: ■ Speicher-, ● Verlustmodul und ■ Verlusttangens des Copolymeren DiPAI₁₀B₉₀ als Funktion der Temperatur bei $\omega = 1$ rad/s

Auffallend ist weiterhin, daß der zweite Glasübergang, welcher jeweils bei ungefähr -60°C liegt, sehr breit ist, weshalb die exakte Glastemperatur auch nicht bestimmbar ist. Eine Erklärung für diese Verbreiterung des Überganges liegt wiederum in dem Copolymerisationsverhalten der beiden Monomere mit 1,3-Butadien begründet. Es handelt sich bei den Copolymeren, wie bereits oben berichtet, nicht um Blockcopolymere sondern um tapered-Copolymere. Dies bedeutet aber, daß es im Anfangsbereich des Copolymers zu einem graduellen Übergang in der Zusammensetzung kommt. Die Glastemperatur jeder dieser kleinen Bereiche wird durch seine Zusammensetzung festgelegt und unterscheidet sich folglich von seinen Nachbarbereichen.

Bei den Copolymeren DMAI₁₀B₉₀ und DEAI₁₀B₉₀ kann kein zweiter Glasübergang beobachtet werden, weil vermutlich der Gewichtsanteil an 5-(N,N-Dialkylamino)isopren zu gering ist um detektiert zu werden. Diese Überlegung trifft auch auf alle anderen gemessenen Copolymere mit nur 1 mol% und 4 mol% an 5-(N,N-Dialkylamino)isopren zu.

3.10.2 Plateaumoduli der Copolymere und terminales Fließen

Zur Bestimmung der charakteristischen Materialgrößen der Copolymere wurden bei verschiedenen Temperaturen frequenzabhängige Messungen durchgeführt. Durch die Anwendung des Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzips wird der zugängliche Frequenzbereich erweitert, wodurch eine vollständige Charakterisierung der viskoelastischen Eigenschaften der Copolymere ermöglicht wird. Aus der Literatur ist bekannt, daß die Breite des Kautschukplateaus vom Molekulargewicht des Polymers abhängt.³² Eine Erhöhung des Molekulargewichtes führt dabei zu einer Verbreiterung des Kautschukplateaus, d.h. der terminale Fließbereich verschiebt sich zu niedrigeren Frequenzen. Der aus den Masterkurven bestimmbare Plateaumodul G_N^0 ist korreliert mit dem Verschlaufungsmolekulargewicht. G_N^0 fällt dabei mit zunehmendem Verschlaufungsmolekulargewicht. Als Referenz für den Vergleich der Copolymere wurde ein in n-Hexan anionisch polymerisiertes 1,4-Polybutadien mit einem Molekulargewicht von circa 80.000 g/mol gemäß Polystyroleichung und einer Polydispersität von 1,02 gewählt.

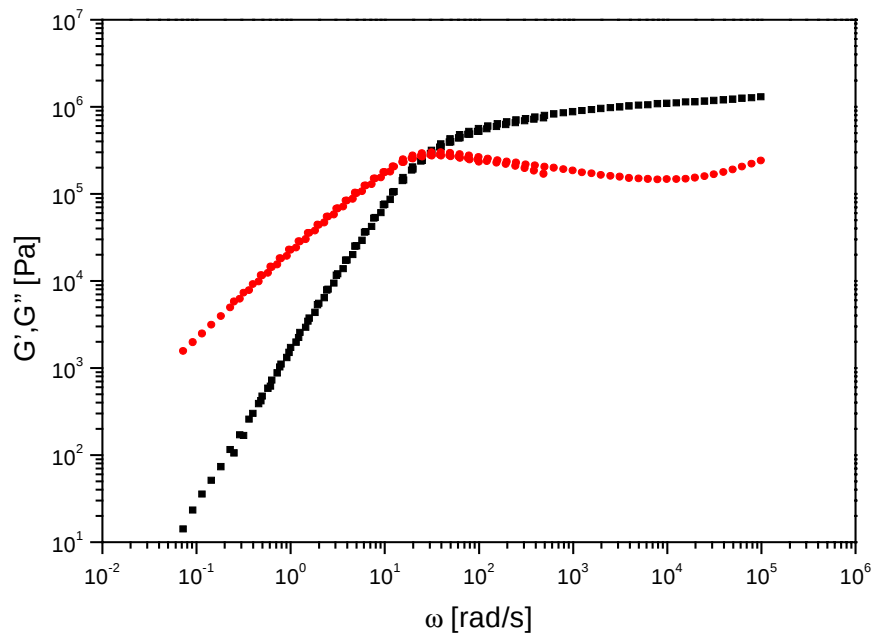


Abb. 3-36: Masterkurve des Speicher- und Verlustmoduls
des 1,4-Polybutadiens ($T_0=0^\circ\text{C}$)

In Abbildung 3-37 sind die Masterkurven für die Copolymere $\text{DMAI}_1\text{B}_{99}$ und $\text{DMAI}_4\text{B}_{96}$ dargestellt. Man erkennt, daß sich die Probe $\text{DMAI}_1\text{B}_{99}$ analog zu der von Polybutadien verhält.

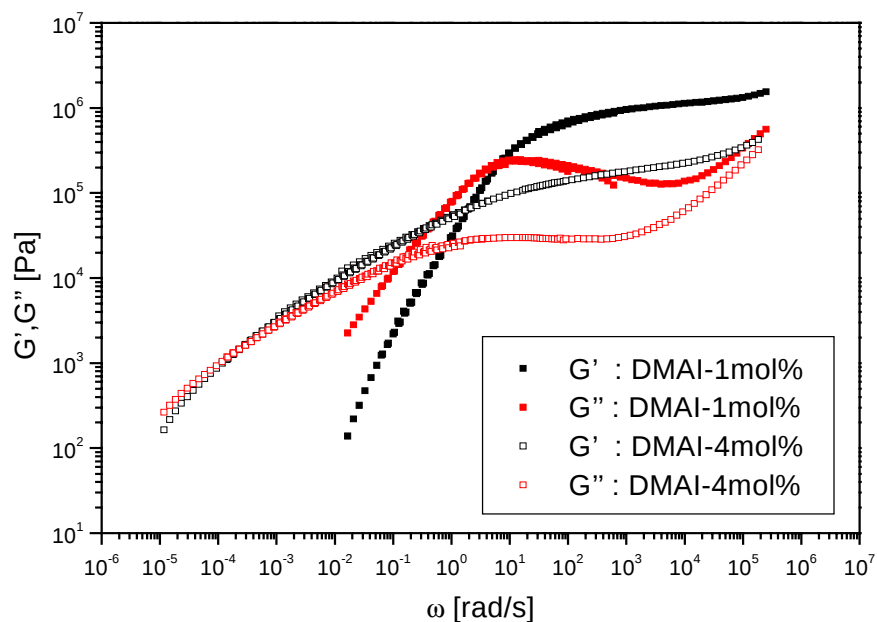


Abb. 3-37: Masterkurve des Speicher- und Verlustmoduls
der Copolymere $\text{DMAI}_1\text{B}_{99}$ und $\text{DMAI}_4\text{B}_{96}$ ($T_0=0^\circ\text{C}$)

Das Copolymer DMAI₄B₉₆ zeigt hingegen eine deutliche Verbreiterung des Kautschukplateaus. Im gemessenen Temperaturintervall von -50°C bis +150°C kommt die Probe nicht in den terminalen Fließbereich.

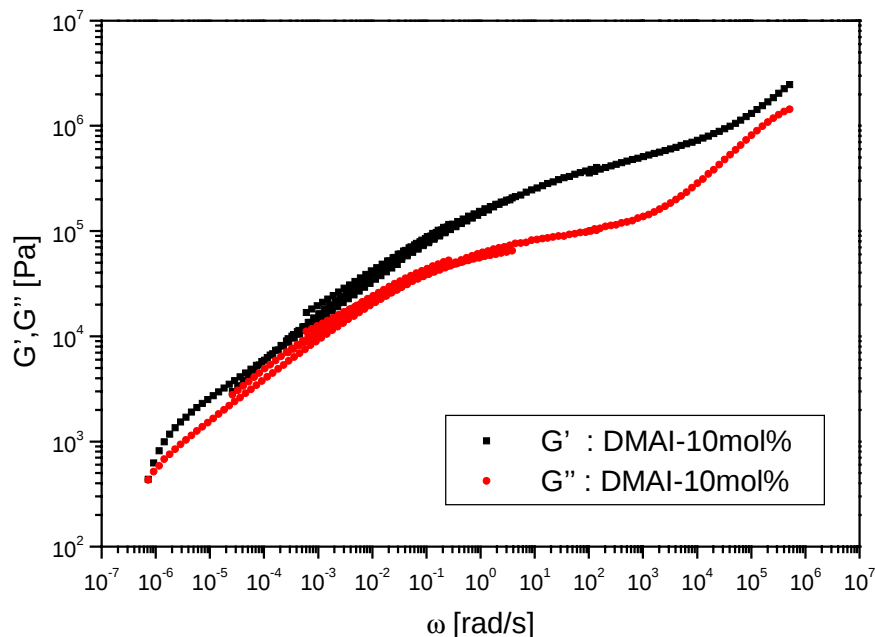


Abb. 3-38: Masterkurve des Speicher- und Verlustmoduls
des Copolymers DMAI₁₀B₉₀ (T₀=0°C)

Noch wesentlich ausgeprägter ist diese Verbreiterung für das Copolymer mit 10 mol% an 5-(N,N-Dimethylamino)isopren. Bei der höchsten Meßtemperatur von +180°C kommt es gerade zum Überschneiden der beiden Kurven des Speicher- und Verlustmoduls. Dieses Verhalten ist deshalb so ungewöhnlich, weil man sich bei diesen Meßbedingungen um weit mehr als 100°C über der höchsten Glasstemperatur eines der Comonomere befindet (T_g_{DMAI} = -44°C). Aus den GPC-Messungen (Tabelle 3-4) ist bekannt, daß die Polydispersität für die Polymere DMAI₄B₉₆ und DMAI₁₀B₉₀ sehr groß ist, was bedeutet, daß die Polymere ein relativ hohes M_w besitzen. Dies führt zu einer Verbreiterung des Kautschukplateaus. Eine weitere mögliche Erklärung liegt in einer Wechselwirkung zwischen den Aminoisoprenblöcken der Copolymere begründet. Eine starke Wechselwirkung zwischen den Copolymeren verhindert analog einer kovalenten Vernetzung das Abgleiten der Ketten. Mit zunehmendem Anteil der polaren Gruppen nehmen die Anzahl der Wechselwirkungen und damit auch die Anzahl der reversiblen Verknüpfungen der Polymerketten zu, was zu einer scheinbaren Zunahme des

Molekulargewichtes führt. Interessant ist nun weiterhin, ob die anderen 5-(N,N-Dialkylamino)isoprene ebenfalls solche starken Aggregate eingehen können, da mit größer werdendem Alkylrest die sterische Hinderung steigt, was auch zu einer geringeren Blocktendenz und Phasenseparation führt. Dies sollte eine Wechselwirkung vermindern.

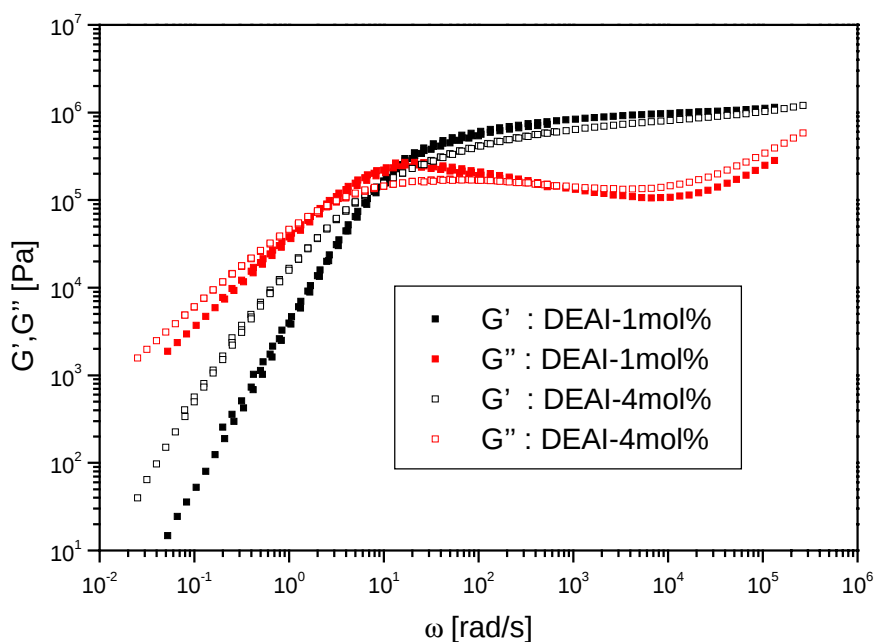


Abb. 3-39: Masterkurve des Speicher- und Verlustmoduls der Copolymere DEAl₁B₉₉ und DEAl₄B₉₆ ($T_0=0^\circ\text{C}$)

Die Copolymere mit 5-(N,N-Diethylamino)isopren zeigen bereits ein abweichendes rheologisches Verhalten. Alle Polymere kommen ins terminale Fließen, aber wie bei den Copolymeren mit 5-(N,N-Dimethylamino)isopren verbreitert sich das Kautschukplateau mit zunehmenden Aminoisoprengehalt.

Bei der Probe mit 10 mol% an 5-(N,N-Diethylamino)isopren ist diese Verbreiterung des Kautschukplateaus am ausgeprägtesten, was wohl größtenteils wieder darauf zurückzuführen ist, daß die Polydispersität der Copolymere mit wachsendem Anteil an Aminoisopren steigt.

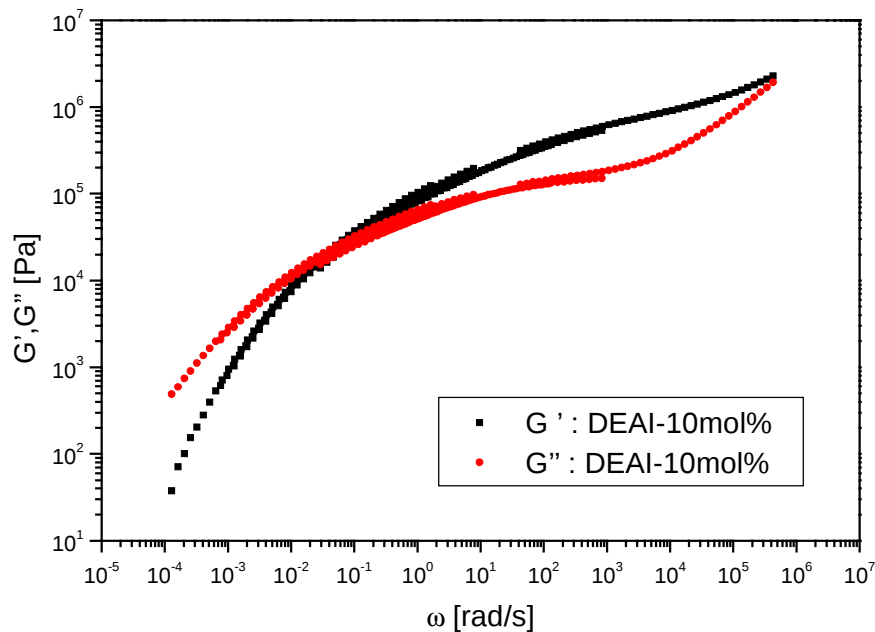


Abb. 3-40: Masterkurve des Speicher- und Verlustmoduls
des Copolymers $\text{DEAI}_{10}\text{B}_{90}$ ($T_0=0^\circ\text{C}$)

Ganz analog verhalten sich die Copolymere mit 5-(N,N-Dipropylamino)isopren und 5-(N,N-Diisopropylamino)isopren. Interessant ist hier vor allem ein Vergleich der Meßkurven von den Copolymeren mit 1 mol% 5-(N,N-Dipropylamino)isopren und 5-(N,N-Diisopropylamino)isopren mit dem 1,4-Homopolybutadien, da alle Proben nahezu identisch in ihrem Fließverhalten sind. Die Mikrostruktur des Polybutadiens wird von der geringen Menge an Aminoisopren nicht beeinflusst und der Anteil an polaren Gruppen scheint hier so gering zu sein, daß die attraktiven Wechselwirkungen keinen signifikanten Einfluß auf das Fließverhalten der Polymere ausüben. Außerdem sind für beide Proben die Polydispersitäten kleiner als 1.1 und somit nicht viel größer als die des 1,4-Polybutadiens.

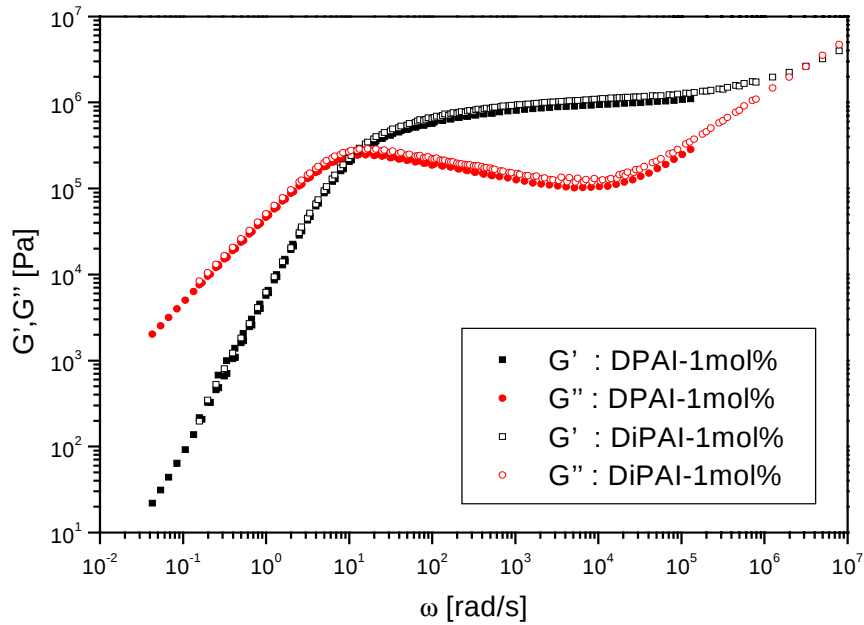


Abb. 3-41: Masterkurve des Speicher- und Verlustmoduls der Copolymere DPAl₁B₉₉ und DiPAI₁B₉₉ ($T_0=0^\circ\text{C}$)

Auch bei den Proben mit 10 mol% an 5-(*N,N*-Dipropylamino)isopren und 5-(*N,N*-Diisopropylamino)isopren erkennt man, daß aufgrund des kleineren Massenmittels M_w das terminale Fließen weit stärker ausgeprägt ist als bei den vergleichbaren Polymeren mit 5-(*N,N*-Dimethylamino)isopren und 5-(*N,N*-Diethylamino)isopren.

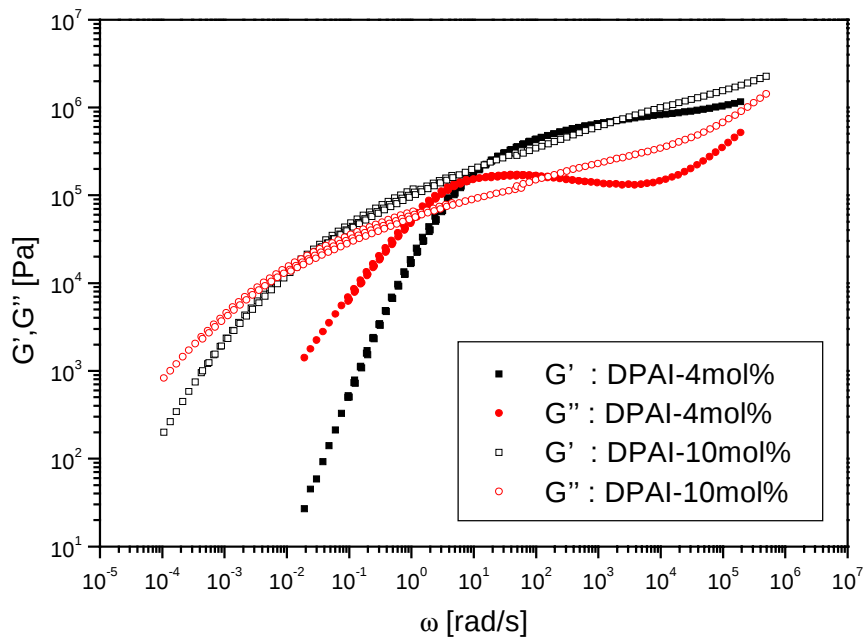


Abb. 3-42: Masterkurve des Speicher- und Verlustmoduls der Copolymere DPAl₄B₉₆ und DPAl₁₀B₉₀ ($T_0=0^\circ\text{C}$)

Bei größeren Alkylseitengruppen der Aminoisoprene kann man demnach davon ausgehen, daß das rheologische Verhalten ausschließlich von der Molmasse und der Polydispersität der Copolymere beeinflusst wird.

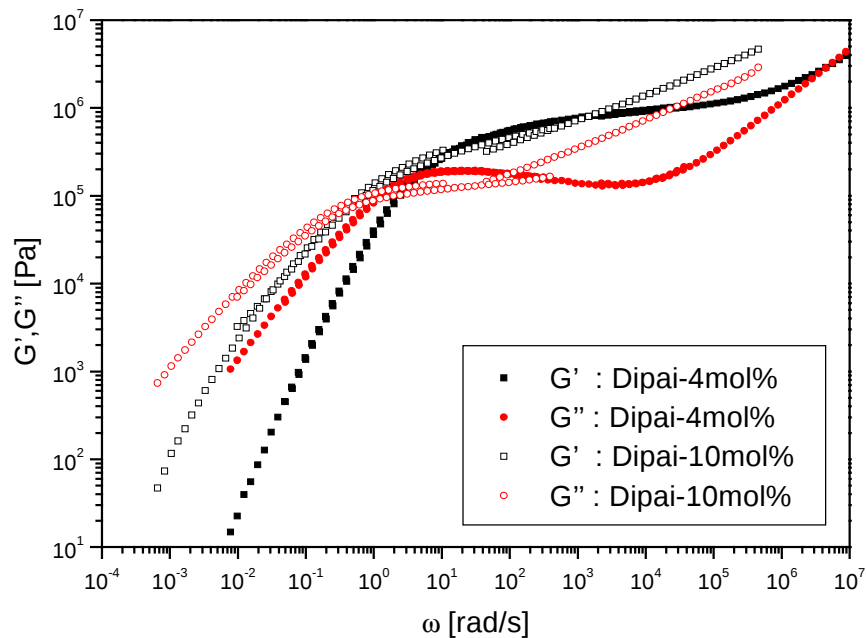


Abb. 3-43: Masterkurve des Speicher- und Verlustmoduls der Copolymere DiPAI₄B₉₆ und DiPAI₁₀B₉₀ ($T_0=0^\circ\text{C}$)

Zur Bestimmung des Plateaumoduls G_N^0 wurde der Wert des Speichermoduls verwendet, bei dem der korrespondierende Verlustmodul ein Minimum aufweist. In Tabelle 3-15 sind die erhaltenen Werte der Plateaumoduli zusammengefaßt.

Eine Auswertung der Masterkurven für die Copolymere mit jeweils 10 mol% an 5-(N,N-Dialkylamino)isopren ist nicht möglich, da die Kurven des Verlustmoduls für die Copolymere DMAI₁₀B₉₀ und DEAI₁₀B₉₀ im Plateaubereich kein Minimum aufweisen. Für die Copolymere DPAI₁₀B₉₀ und DiPAI₁₀B₉₀ kommt eine weitere Schwierigkeit hinzu, da bei beiden Copolymeren in diesem Bereich die zweite zu beobachtende Glas temperatur liegt und deswegen ein Wert für G_N^0 nicht anzugeben ist.

Tabelle 3-15: Plateaumoduli der Copolymere

Polymer	Plateaumodul G_N^0 [MPa]
1,4-Butadien	1.08
DMAI ₁ -B ₉₉	1.06
DMAI ₄ -B ₉₆	0.226
DEAI ₁ -B ₉₉	0.953
DEAI ₄ -B ₉₆	0.729
DPAI ₁ -B ₉₉	0.907
DPAI ₄ -B ₉₆	0.755
DiPAI ₁ -B ₉₉	1.11
DiPAI ₄ -B ₉₆	0.887

Bei allen anderen Copolymeren ist ein eindeutiger Trend erkennbar. Mit zunehmendem Anteil an 5-(N,N-Dialkylamino)isopren im Copolymer nimmt der Wert für den Plateaumodul G_N^0 ab. Bis auf das Copolymer DiPAI₁B₉₉ sind alle anderen Plateaumoduli kleiner als der von 1,4-Polybutadien. Dieser Unterschied liegt aber im Fehlerbereich der Meßung. Man kann demnach davon ausgehen, daß das Verschlaufungsmolekulargewicht der Copolymere mit zunehmendem Anteil an 5-(N,N-Dialkylamino)isopren steigt.

Im Fließbereich für eng verteilte Polymere ist für niedrige Frequenzen folgende Abhängigkeit zu erwarten:

$$G'(\omega) \sim \omega^2, \quad G''(\omega) \sim \omega$$

In einer doppelt logarithmischen Auftragung des Speicher- und Verlustmoduls gegen die Frequenz sollte sich eine Grenzsteigung von 2 bzw. von 1 ergeben. Demnach sind die resultierenden Grenzsteigungen korreliert mit der Molekulargewichtsverteilung der Copolymere.

Tabelle 3-16: Werte der Grenzsteigungen für den Speicher- und Verlustmodul der Copolymere aus 5-(N,N-Dimethylamino)isopren und 1,3-Butadien

Polymer	Grenzsteigung G'	Grenzsteigung G''	M_w/M_n
1,4-Butadien	2.013	1.000	1.02
DMAI ₁ -B ₉₉	1.660	0.935	1.22
DMAI ₄ -B ₉₆	1.109	0.742	2.25
DEAI ₁ -B ₉₉	1.925	0.992	1.08
DEAI ₄ -B ₉₆	1.882	0.992	1.25
DEAI ₁₀ -B ₉₀	1.459	0.905	2.03
DPAI ₁ -B ₉₉	1.907	0.994	1.08
DPAI ₄ -B ₉₆	1.856	0.991	1.37
DPAI ₁₀ -B ₉₀	1.628	0.943	2.34
DiPAI ₁ -B ₉₉	1.902	0.999	1.08
DiPAI ₄ -B ₉₆	1.865	0.993	1.26
DiPAI ₁₀ -B ₉₀	1.692	0.971	1.37

Für die Copolymere DEAI₁B₉₉, DPAI₁B₉₉ und DiPAI₁B₉₉ kommt man den theoretischen Steigungen sehr nahe. Diese Polymere besitzen auch nach den GPC-Ergebnissen eine vergleichbare Polydispersität wie das 1,4-Polybutadien. Für alle anderen Copolymere sind die Steigungen des Speichermoduls deutlich kleiner als 2. Dies korreliert wieder sehr gut mit den gemessenen Polydispersitäten. Weiterhin können die Copolymere in der Polymerschmelze aggregieren. Solche Aggregate besitzen eine unterschiedliche Anzahl an Polymerketten, wodurch die einzelnen Aggregate ein unterschiedliches rheologisches Verhalten aufweisen und damit die Grenzsteigungen beeinflussen.

3.10.3 Dynamische Viskosität

Für die Untersuchung einer möglichen Aggregation der Copolymere eignet sich besonders gut die Bestimmung der Nullscherviskosität, da diese sehr empfindlich auf Molekulargewichtsveränderungen reagiert. Für Polymere mit hohen Molekulargewichten ist die Nullscherviskosität η_0 proportional zu $M_w^{3.4}$. Durch die Zunahme an polaren Gruppen sollte die Anzahl der möglichen Wechselwirkungen steigen und dies damit zu einer Zunahme der Viskosität führen. Demnach sollte neben dem Massenmittel des Molekulargewichtes auch die Zusammensetzung des Copolymeren einen signifikanten Einfluß auf die Nullscherviskosität ausüben. Von besonderem Interesse ist vor allem, ob bei niedrigem Anteil an 5-(N,N-Dialkylamino)isopren sich die Copolymere deutlich vom 1,4-Homopolybutadien unterscheiden.

Für das 1,4-Homopolybutadien ergibt sich eine Nullscherviskosität von $\eta_0 = 2.16 \cdot 10^4$ Pa·s. Betrachtet man hingegen die erhaltenen dynamischen Viskositäten für die Copolymere mit 5-(N,N-Dimethylamino)isopren, so sind die entsprechenden Werte um Größenordnungen höher als für das 1,4-Polybutadien. Wiederum erkennt man an den Kurven, daß die Copolymere DMAI₄B₉₆ und DMAI₁₀B₉₀ nicht ins terminale Fließen gelangen und somit die theoretische Nullscherviskosität für diese Copolymere deutlich höher liegen muß als der letzte gemessene Datensatz. Die apparenten Molekulargewichte nehmen also mit steigendem Aminoisoprengehalt deutlich zu. Die Nullscherviskosität für DMAI₁₀B₉₀ ist um circa 5 Größenordnungen höher als die des 1,4-Polybutadiens. Diese Zunahme kann nicht allein durch die starken Polydispersitätsunterschiede erklärt werden. Es muß also einen zusätzlichen Effekt geben, der das terminale Fließen unterdrückt, und dieser Effekt könnte die Aggregation der Polymere in der Schmelze sein, die das Abgleiten der Ketten erschwert.

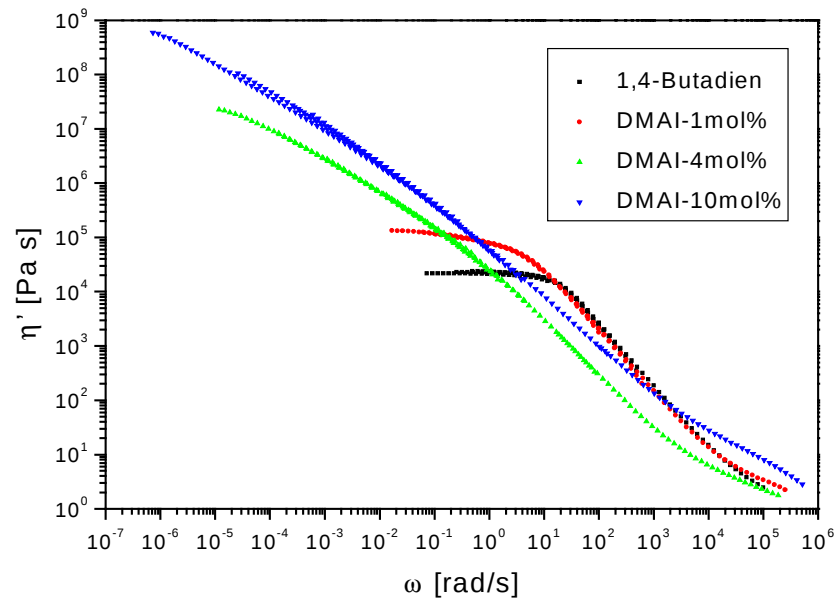


Abb. 3-44: Masterkurven der dynamischen Viskosität der Copolymere DMAI₁B₉₉, DMAI₄B₉₆ und DMAI₁₀B₉₀

Die Copolymere mit 5-(*N,N*-Diethylamino)isopren zeigen bereits ein leicht anderes Verhalten bezüglich der gemessenen Nullscherviskositäten. Durch die Einführung einer weiteren Methylengruppe in den Alkylrest des Stickstoffs nimmt die Raumerfüllung der Aminogruppen zu, so daß ein Anteil von 4 mol% an Aminogruppen nicht mehr ausreicht, um das terminale Fließen im zugänglichen Meßbereich stark zu beeinträchtigen.

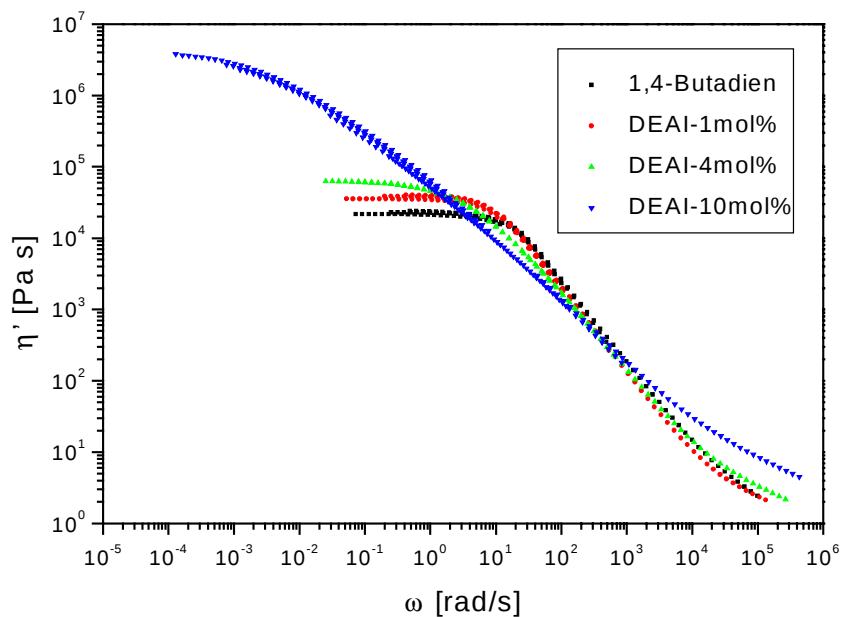


Abb. 3-45: Masterkurven der dynamischen Viskosität der Copolymere DEAI₁B₉₉, DEAI₄B₉₆ und DEAI₁₀B₉₀

Dies gelingt nur bei einem Anteil von 10 mol% an 5-(*N,N*-Diethylamino)isopren. Das Copolymer DEAI₁₀B₉₀ hat ein ziemlich genau doppelt so großes M_w wie das 1,4-Polybutadien. Da $\eta_0 \sim M_w^{3.4}$ ist, sollte dies ungefähr zu einer Verzehnfachung in der Nullscherviskosität führen. Man findet aber einen um mehr als 100fach größeren Wert. Die Copolymere mit 5-(*N,N*-Dipropylamino)isopren verhalten sich ganz analog zu denen mit 5-(*N,N*-Diethylamino)isopren. Auch bei ihnen steigt mit dem Anteil an Aminoisopren und zunehmender Polydispersität die Nullscherviskosität an.

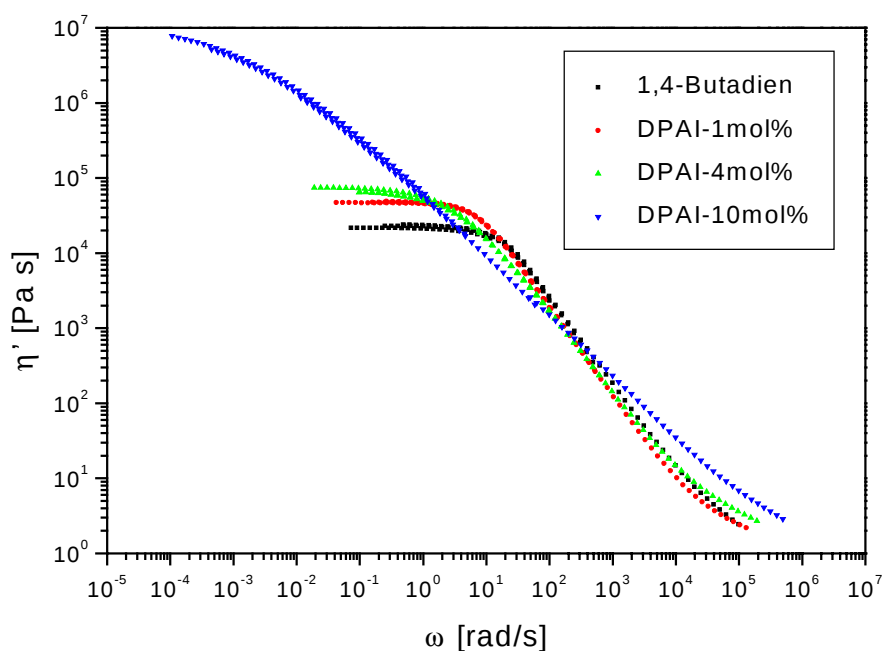


Abb. 3-46: Masterkurven der dynamischen Viskosität der Copolymere DPAI₁B₉₉, DPAI₄B₉₆ und DPAI₁₀B₉₀

Im Gegensatz zu den oben beschriebenen Polymeren ist bei den Copolymeren mit 5-(*N,N*-Diisopropylamino)isopren als polares Monomer der Einfluß durch die geringere Basizität in Zusammenhang mit der größeren Raumerfüllung der Alkylreste am Stickstoff so gering, daß auch Polymere mit hohem Anteil an Aminoisopren den terminalen Fließbereich erreichen. Eine Wechselwirkung zwischen den Aminogruppen ist wohl dennoch gegeben, da die Copolymere DiPAI₄B₉₆ und DiPAI₁₀B₉₀ das gleiche M_w besitzen, sich aber in der Nullscherviskosität um eine Größenordnung unterscheiden.

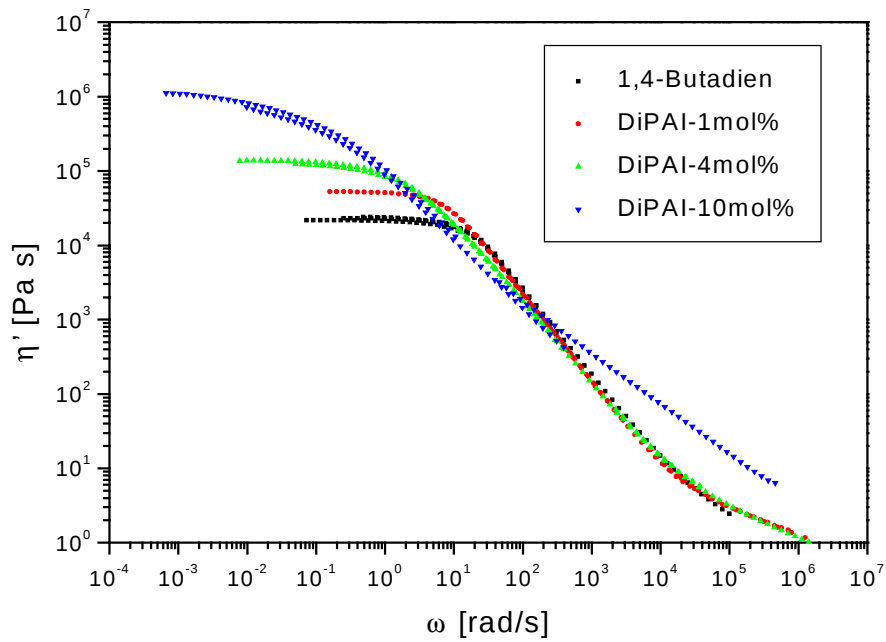


Abb. 3-47: Masterkurven der dynamischen Viskosität der Copolymere DiPAI₁B₉₉, DiPAI₄B₉₆ und DiPAI₁₀B₉₀

Tabelle 3-17: Nullscherviskositäten η_0 der Copolymere aus 5-(N,N-Dimethylamino)isopren und 1,3-Butadien

Polymer	Nullscherviskosität η_0 [MPa s]
1,4-Butadien	0.022
DMAI ₁ -B ₉₉	0.135
DMAI ₄ -B ₉₆	>22.6 ^a
DMAI ₁₀ -B ₉₀	>593 ^a
DEAI ₁ -B ₉₉	0.036
DEAI ₄ -B ₉₆	0.062
DEAI ₁₀ -B ₉₀	3.77 ^a
DPAI ₁ -B ₉₉	0.047
DPAI ₄ -B ₉₆	0.074
DPAI ₁₀ -B ₉₀	7.71 ^a
DiPAI ₁ -B ₉₉	0.053
DiPAI ₄ -B ₉₆	0.136
DiPAI ₁₀ -B ₉₀	1.11

a) Probe erreicht nicht den terminalen Fließbereich, tatsächlicher Wert für η_0 liegt höher

In Tabelle 3-17 sind alle Daten für η_0 zusammenfaßt. Die gemessenen Werte für die Copolymere mit 4 mol% und 10 mol% an 5-(N,N-Dialkylamino)isopren sind alle signifikant höher als für das 1,4-Polybutadien. Dies liegt zum einen daran, daß die Copolymere tatsächlich unterschiedliche Molekulargewichte und Molekulargewichtsverteilungen besitzen, aber vor allem verhindern auch Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Polymerketten analog zu kovalenten Vernetzungen ein Abgleiten der Ketten und führen dadurch zu einer vorgetäuschten Erhöhung des Molekulargewichtes.

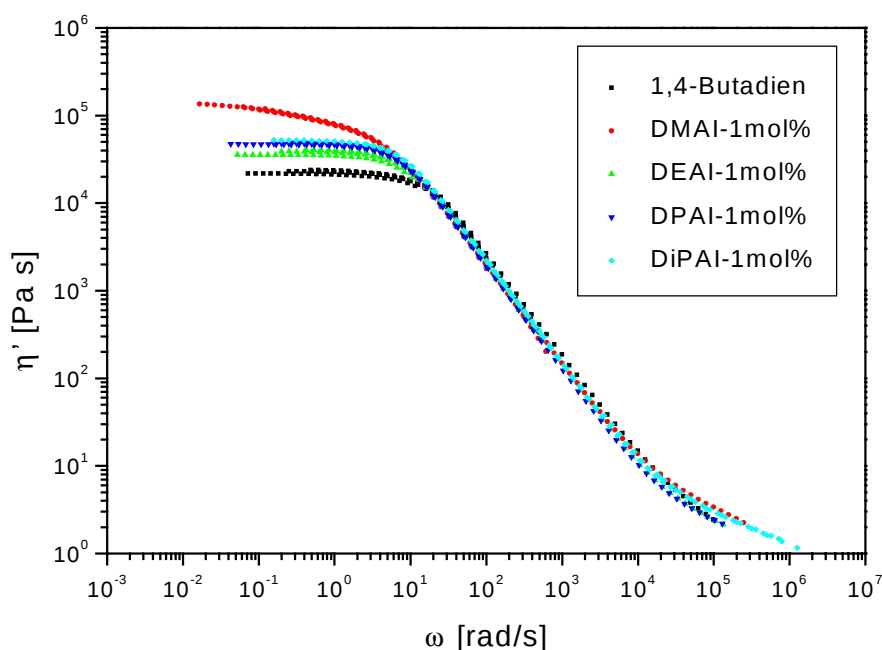


Abb. 3-48: Masterkurven der dynamischen Viskosität
der Copolymere mit 1 mol% an 5-(N,N-Dialkylamino)isopren

Vergleicht man den Einfluß von 1 mol% der 5-(N,N-Dialkylamino)isoprene auf die Nullscherviskosität der entsprechenden Copolymere untereinander, so erkennt man, daß nur das polarste Monomer sich deutlich von den anderen unterscheidet, obwohl M_w für alle Polymere in etwa gleich ist. Dies bestätigt erneut den Befund, daß das 5-(N,N-Dimethylamino)isopren eine Sonderrolle innerhalb der 5-(N,N-Dialkylamino)isoprene einnimmt.

3.10.4 Stationäre Nachgiebigkeit

Eine weitere charakteristische Materialgröße für Polymere stellt die stationäre Nachgiebigkeit J_e^0 dar, weil sie bei verschlauften Polymeren unabhängig vom Molekulargewicht ist und nur von der Molekulargewichtsverteilung beeinflusst wird.^{33,34} Dadurch gelingt es, die Polydispersität der Copolymere abzuschätzen. Die erhaltenen Werte geben einen Mittelwert über die Polydispersität der einzelnen Polymerketten und aller vorliegenden Aggregate wieder. Deshalb muß man bei der Diskussion und Interpretation der erhaltenen Werte die Ergebnisse aus dem vorherigen Abschnitt über die Nullscherviskositäten berücksichtigen. Als Vergleichspolymer dient wiederum das 1,4-Polybutadien mit einer Polydispersität von 1.015.

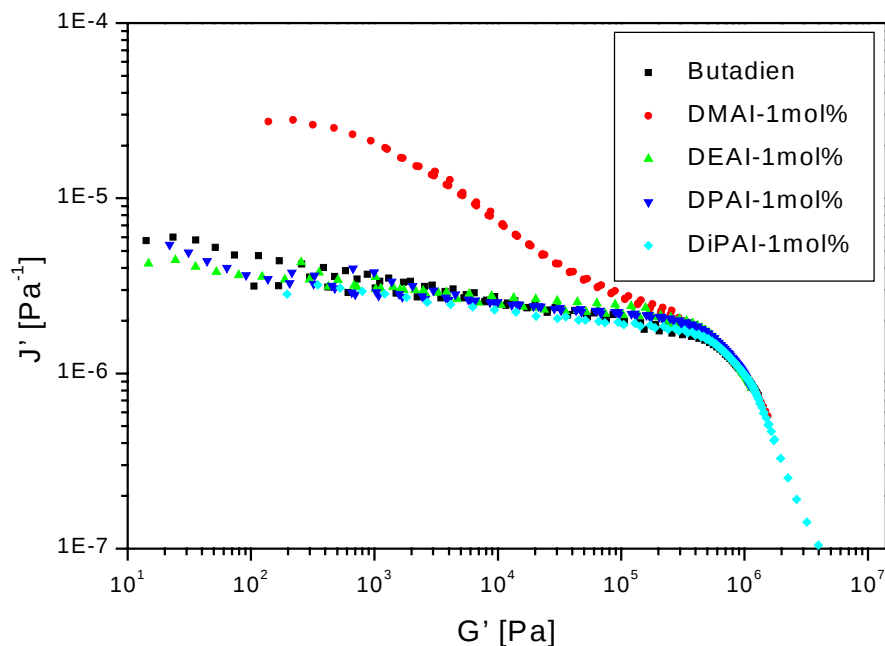


Abb. 3-49: Masterkurven der Nachgiebigkeit
der Copolymere mit 1 mol% an 5-(*N,N*-Dialkylamino)isopren

Die Copolymere mit nur 1 mol% an 5-(*N,N*-Dialkylamino)isopren sind vom rheologischen Standpunkt dem unmodifiziertem 1,4-Polybutadien am nächsten. Deshalb wäre in diesen Fällen ein deutlicher Anstieg in der stationären Nachgiebigkeit nur auf eine Aggregation zurückzuführen. In Abbildung 3-49 sind die entsprechenden Plots dargestellt. Es ist festzustellen, daß lediglich das Copolymer

DMAI₁B₉₉ eine größere stationäre Nachgiebigkeit besitzt. Die Kurven der anderen Copolymere sind deckungsgleich mit derjenigen des 1,4-Polybutadiens.

Betrachtet man den Plot für DMAI₁B₉₉ genauer, so erkennt man, daß die Nachgiebigkeit eine Überlagerung aus zwei verschiedenen Kurven mit unterschiedlichen Plateaus ist. Das erste Plateau liegt in etwa auf der gleichen Höhe wie bei den anderen Copolymeren und wird erreicht im Bereich des Speichermoduls von $3 \cdot 10^5$ Pa. Danach steigt die Nachgiebigkeit mit abnehmendem Modul wieder rasch an um sich schließlich dem zweiten Plateau zu nähern. Dieses Verhalten läßt sich beschreiben durch das Vorhandensein von zwei oder mehr Komponenten in der Polymerschmelze.³⁵ Dies kann entweder durch Aggregation der einzelnen Polymerketten oder während der anionischen Polymerisation durch teilweisen Abbruch entstehen. Die GPC-Meßung ergibt eine symmetrische Verteilung mit einem kleinen Anteil an Sauerstoffkopplung. Innerhalb der Copolymere mit 1 mol% an 5-(N,N-Dialkylamino)isopren besitzt DMAI₁B₉₉ die höchste Polydispersität.

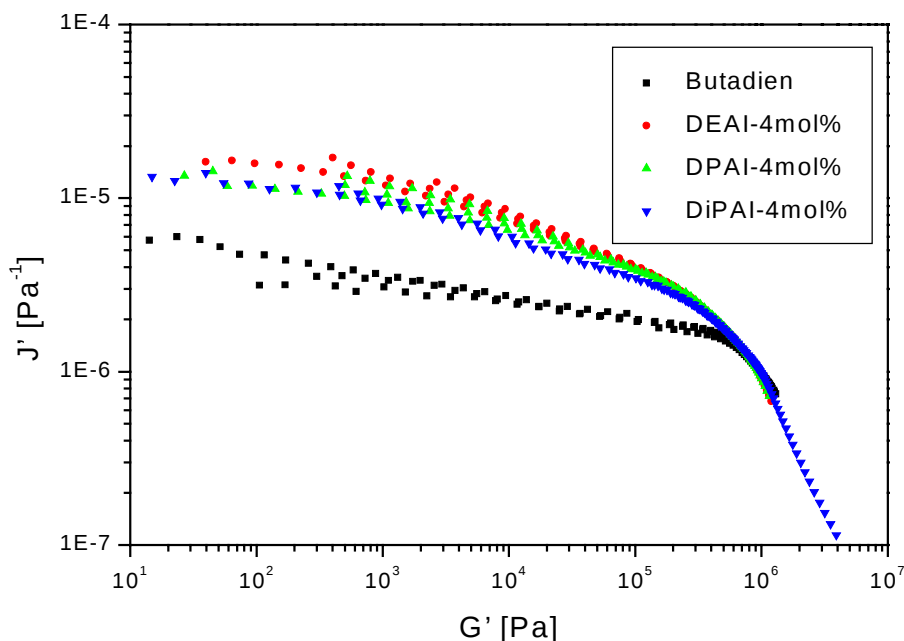


Abb. 3-50: Masterkurven der Nachgiebigkeit der Copolymere DEAI₄B₉₆, DPAI₄B₉₆ und DiPAI₄B₉₆

Der Vergleich der Copolymere mit 4 mol% 5-(N,N-Dialkylamino)isopren ergibt, daß die stationären Nachgiebigkeiten alle leicht erhöht sind. Auffallend ist jedoch, daß für die Copolymere untereinander nahezu identische Werte gefunden werden.

Dieser experimentelle Befund korreliert sehr gut mit den Verbreiterungen, die während der anionischen Polymerisation entstehen.

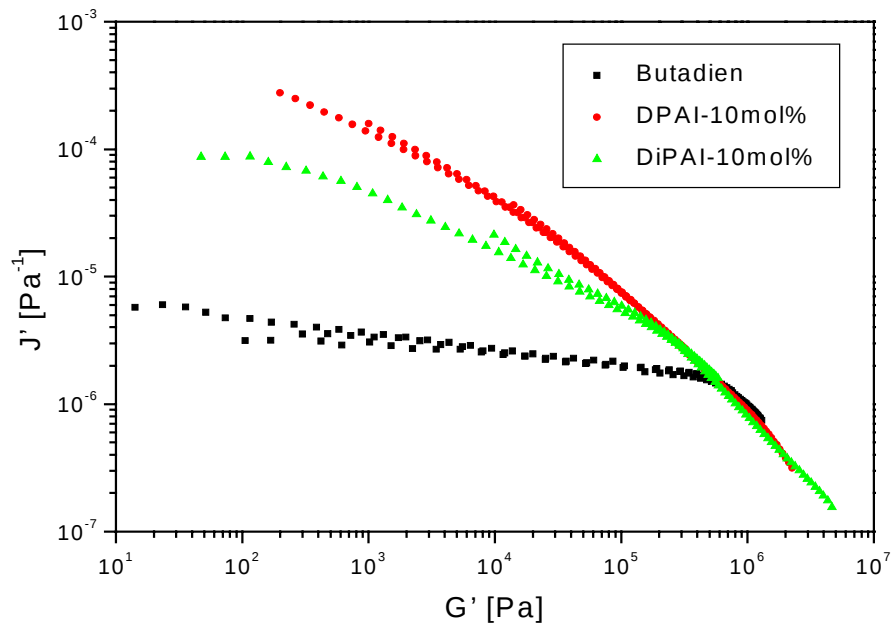


Abb. 3-51: Masterkurven der Nachgiebigkeit
der Copolymere DPAI₁₀B₉₀ und DiPAI₁₀B₉₀

Eine Erhöhung des Gehalts an 5-(N,N-Dialkylamino)isopren auf 10 mol% führt zu einer weiteren Erhöhung der Werte für die stationäre Nachgiebigkeit. Auch hier lassen sich mehrere Erklärungen für diesen Anstieg diskutieren. Während der anionischen Polymerisation fielen die Copolymere zeitweise, wie weiter oben beschrieben, aus der Reaktionslösung aus, wodurch die Polydispersität angestiegen ist. Außerdem sind bei diesen Polymeren die Anzahl der möglichen Wechselwirkungen zwischen den Ketten am größten, wodurch eine Aggregation der Ketten in der Polymerschmelze begünstigt wird. Tabelle 3-18 listet die berechneten stationären Nachgiebigkeiten auf.

Tabelle 3-18: Werte der stationäre Nachgiebigkeit J_e^0 der Copolymere
aus 5-(N,N-Dimethylamino)isopren und 1,3-Butadien

Polymer	$J_e^0 \cdot 10^6 [\text{Pa}^{-1}]$	M_w/M_n
1,4-Butadien	5.73	1.02
DMAI ₁ -B ₉₉	27.3	1.22
DEAI ₁ -B ₉₉	4.22	1.08
DEAI ₄ -B ₉₆	16.1	1.25
DPAI ₁ -B ₉₉	5.42	1.08
DPAI ₄ -B ₉₆	13.4	1.37
DPAI ₁₀ -B ₉₀	277	2.34
DiPAI ₁ -B ₉₉	2.84	1.08
DiPAI ₄ -B ₉₆	13.3	1.26
DiPAI ₁₀ -B ₉₀	86.6	1.37

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß sowohl die Natur der Alkylseitenkette als auch der molare Anteil an 5-(N,N-Dialkylamino)isopren das viskoelastische Verhalten der Copolymere beeinflusst. Die Copolymere mit 5-(N,N-Dimethylamino)-isopren nehmen unter den Aminoisoprenen eine Sonderstellung ein, da dieses Derivat die größte Basizität bei kleinster Raumerfüllung der Alkylreste am Stickstoff besitzt. Copolymere mit nur 1 mol% Anteil an polarem Monomer besitzen ähnliche Eigenschaften wie unmodifiziertes Polybutadien. Mit steigendem Anteil an Aminoisopren nimmt die Viskosität der Copolymere rasch zu. Die Polydispersität der Copolymere in der Polymerschmelze wird sowohl durch das Copolymerisationsverhalten als auch durch Aggregation der Copolymere beeinflusst.

3.11 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Versucht man für rheologische Messungen Filme mit Polymeren, die 5-(N,N-Dialkylamino)isopren enthalten, in Glasschälchen zu ziehen, so führt dies zu unerwarteten Schwierigkeiten. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels und anschließender Trocknung unter Vakuum gelingt es nicht, den entstandenen Film zerstörungsfrei zu isolieren. Der Polymerfilm zeigt eine extrem starke Haftung an der

Glasoberfläche. Dies bedeutet, daß zwischen den Aminfunktionen des Polymers und den SiOH-Gruppen des Glasträgers sehr starke Wechselwirkungen auftreten. Dies legt nahe, daß während des Abdampfens des Lösungsmittels die 5-(N,N-Dialkylamino)isoprene sich an der Grenzfläche zum Glas anreichern und somit die Konzentration des Aminoisoprens an der Grenzfläche Polymer-Atmosphäre niedriger ist als es eine statistische Verteilung vorgeben würde. Eine elegante Möglichkeit die Zusammensetzung einer Oberfläche zu bestimmen, stellt die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) dar. Bei ihr löst ein Röntgenquant durch den Photoeffekt ein Elektron aus einem inneren Atomniveau ab. Dieses Elektron besitzt für jedes Element eine unterschiedliche kinetische Energie, da mit steigender Bindungsenergie des Elektrons weniger kinetische Energie durch den Röntgenquant auf das Elektron übertragen werden kann.

Eine Informationstiefe der zu untersuchenden Oberfläche ergibt sich direkt aus der inelastischen mittleren freien Weglänge des emittierten Elektrons und dessen Austrittswinkels aus der Probenoberfläche. Durch Verwendung von Eichsubstanzen und unter Berücksichtigung von Empfindlichkeitsfaktoren für die unterschiedlichen Elemente lassen sich die XPS-Signale quantitativ auswerten.^{36,37}

Besonders interessant ist eine Untersuchung bei Copolymer dem DMAI₁₀B₉₀, weil es sich zum einen um ein Blockcopolymer mit hohem Anteil an 5-(N,N-Dimethylamino)isopren handelt und zum anderen waren alle aminofunktionalisierten SBR-Copolymere, an denen Laufeigenschaftsmessungen für neuartige verbesserte Profilreifen bei BAYER durchgeführt wurden, auf der Basis dieses Monomers hergestellt worden. Eine Verbesserung der Laufeigenschaften sollte gerade durch eine verstärkte Wechselwirkung des SBRs mit dem Kieselgel-Füller erreicht werden. Für die Meßung wurde eine 5-gewichtsprozentige Lösung des Copolymers in THF hergestellt. Von dieser Lösung wurden einmal 0.1 ml auf einem Glas-Wafer langsam eingetrocknet und einmal bei einer Drehzahl von 2000 min⁻¹ für 20 Sekunden spingecoatet. Im Falle des langsamen Eindampfens hatten die Polymerketten mehr Zeit, sich auf der Glasoberfläche zu orientieren. Anschließend wurden die Filme im Vakuum weiter getrocknet.

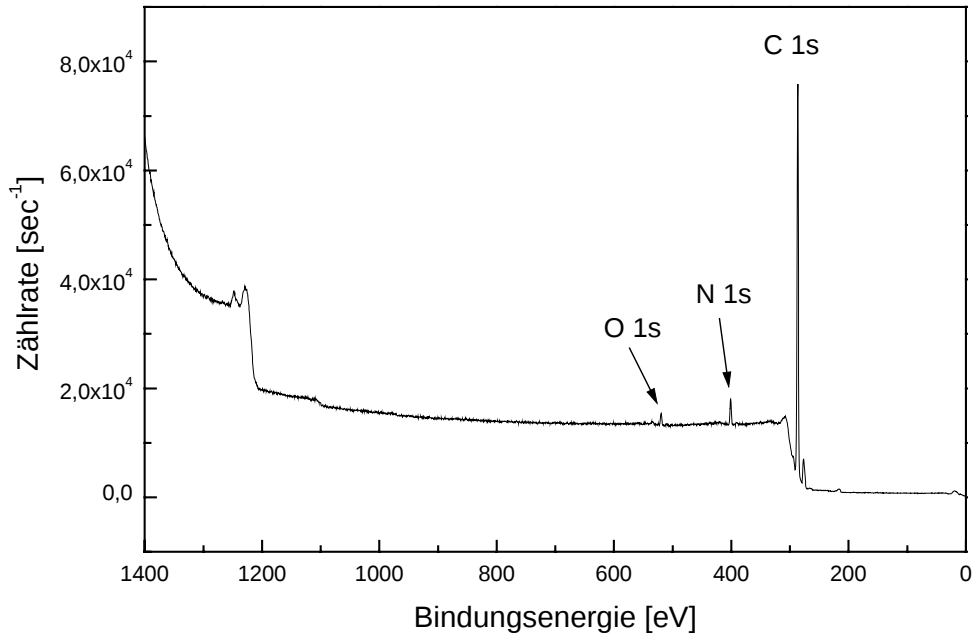


Abb. 3-52: XPS-Übersichtsspektrum des spincoateden DMAI₁₀B₉₀

In Abbildung 3-52 ist das Gesamtspektrum des spincoateden Films in einem Oberflächenbereich von ungefähr 10 nm Tiefe dargestellt. Man erkennt die typischen Signale von Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff, welcher an der Oberfläche adsorbiert ist.

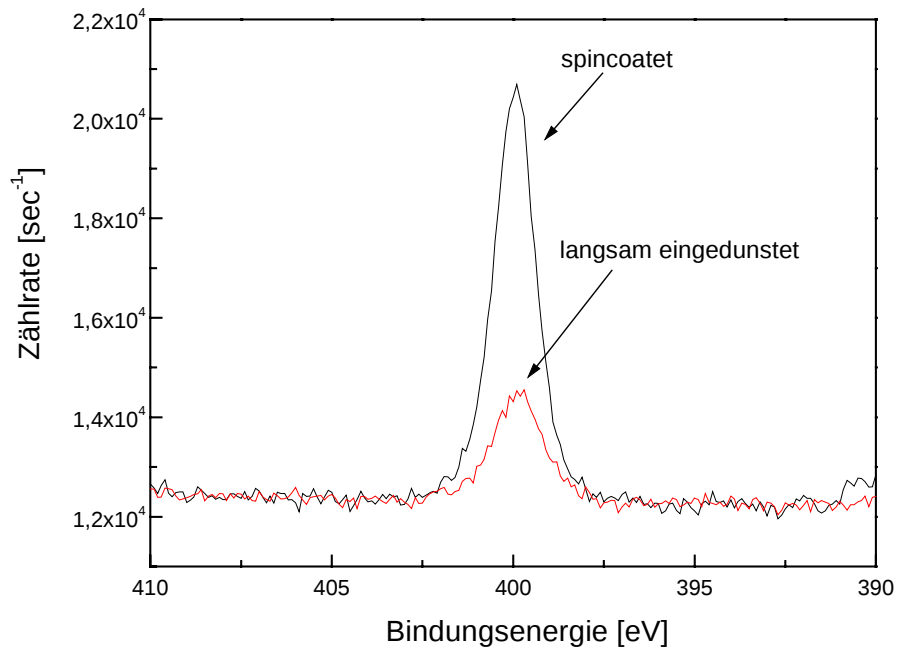


Abb. 3-53: XPS-Spektrum der N1s-Region von DMAI₁₀B₉₀

Vergleicht man die beiden Teilspektren für die N1s-Region, so erkennt man, daß im Falle des langsamen Abdampfen deutlich weniger Stickstoff an der Oberfläche des Polymerfilms zu finden ist. Dies bedeutet, daß sich die Aminfunktionen in Richtung des Glasträgers orientiert haben. Diese Messungen bestätigen die Vermutung, daß Homo- und Copolymere mit 5-(N,N-Dialkylamino)isopren starke Wechselwirkungen mit polaren Oberflächen eingehen können, worauf auch die verbesserten Laufeigenschaften der aminofunktionalisierten SBR-Copolymere beruhen.

3.12 Zusammenfassung

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, daß das Copolymerisationsverhalten und die Eigenschaften der resultierenden Copolymere entscheidend von der Menge und dem Derivat des zugesetzten 5-(N,N-Dialkylamino)isoprens abhängen. Mit wachsendem Anteil an polarem Monomer erhöht sich der Vinylgehalt des Polybutadiens, womit ein Anstieg in der Glasstemperatur korreliert ist. Dabei nimmt der Einfluß des Aminoisoprens mit zunehmendem räumlichen Anspruch der Alkylseitenketten stetig ab. Im Falle des sterisch gehinderten 5-(N,N-Diisopropylamino)isoprens ist ein Anstieg im 1,2-Gehalt kaum noch nachweisbar. Die Copolymerisation mit einem hohen Anteil an 5-(N,N-Dialkylamino)isopren gestaltet sich in n-Hexan als besonders problematisch, da das polare Aminoisopren bevorzugt in die Kette eingebaut wird und die „lebenden“ Polymere mit einem hohen Anteil an diesem Monomer in unpolaren Lösungsmitteln relativ schlecht löslich sind. Überschreitet man während der Copolymerisation diese Löslichkeitsgrenze, so fallen die Copolymere aus und die Reaktionsgeschwindigkeit fällt extrem ab. Durch einen langsamen Einbau von 1,3-Butadien steigt die Löslichkeit des Copolymeren wieder stetig an, so daß in allen Fällen nahezu vollständiger Umsatz erzielt werden konnte. Die Geschwindigkeit für die Homopolymerisation des 1,3-Butadiens ist eng korreliert mit der Löslichkeit des Anfangsblockes, da die anionischen Kettenenden sowohl inter- als auch intramolekular mit dem Stickstoff des Aminoisoprens wechselwirken. Fällt der Anfangsblock während der Copolymerisation aus, so ist die Geschwindigkeit der nachfolgenden Homopolymerisation deutlich verlangsamt. Für die untersuchten Copolymerisationen konnten die Copolymerisationsparameter bestimmt werden, wobei der experimentelle Befund bestätigt werden konnte, daß in

der Reihenfolge 5-(*N,N*-Dimethylamino)isopren << 5-(*N,N*-Diethylamino)isopren < 5-(*N,N*-Dipropylamino)isopren < 5-(*N,N*-Diisopropylamino)isopren der Gehalt an 1,3-Butadien zu Beginn der Copolymerisation steigt. Copolymere, bestehend aus 5-(*N,N*-Dimethylamino)isopren und 1,3-Butadien, bilden in jedem untersuchten Verhältnis reine Blockcopolymere.

Die mechanischen Eigenschaften werden ebenfalls von der Zusammensetzung des Copolymeren bestimmt. Die Nullscherviskosität nimmt mit steigendem Gehalt an funktionellen Gruppen stetig zu. Die Copolymere mit 5-(*N,N*-Dimethylamino)isopren nehmen erneut eine Sonderstellung ein, da bei ihnen der Anstieg der Viskosität besonders deutlich ist und die Copolymere ab einem Aminoisoprengehalt von 4 mol% nicht mehr unter den verwendeten Meßbedingungen ins terminale Fließen gelangen. Ebenso steigt mit zunehmendem Gehalt an Aminoisopren die stationäre Nachgiebigkeit an, welche mit der Molekulargewichtsverteilung korreliert ist. Welcher Anteil zurückzuführen ist auf eine Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilung während der Copolymerisation und welcher auf eine apparente Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilung durch Aggregation der Polymerketten in der Schmelze läßt sich nicht endgültig klären.

3.13 Literatur

- ¹ M. Morton, J.R. Rupert, *Initiation of Polymerization*, F.E. Bailey, Jr., Ed., ACS Symposium Series 212, American Chemical Society, Washington D.C., 1983, S.284
- ² S. Bywater, Y. Firat, P.E. Black, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **22**, 669 (1984)
- ³ R. Salle, Q.T. Pham, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **15**, 1799 (1977)
- ⁴ T.A. Antkowiak, A.E. Oberster, A.F. Halasa, D.P. Tate, *J. Polym. Sci.*, **10**, 1319, (1972)
- ⁵ A.F. Halasa, D.F. Lohr, J.E. Hall, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **19**, 1357, (1981)
- ⁶ M.J. Szwarc, *J. Polym. Sci.*, **40**, 583 (1959)
- ⁷ W.E. Claxton, *Rubber World*, **159**, 43, (1968)
- ⁸ F.J. Welch, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 6002 (1960)
- ⁹ A.A. Krortkow, S.P. Mitsengendler, K.M. Aleyev, *Polym. Sci. USSR*, **2**, 487 (1961)
- ¹⁰ F.J. Welch, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 6000 (1960)
- ¹¹ S. Bywater, D.J. Worsfold, *Can. J. Chem.*, **40**, 1564 (1962)
- ¹² I.J. Alexander, S. Bywater, *J. Polym. Sci. Part A 1*, **6**, 3407 (1968)
- ¹³ L.J. Fetters, N.P. Balsara, J.S. Huang, H.S. Jeon, K. Almdal, M.Y. Lin, *Macromolecules*, **28**, 4996 (1995)
- ¹⁴ A. Hernandez, J. Semel, H.C. Broecker, H.G. Zachmann, H. Sin, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **1**, 75 (1995)
- ¹⁵ M. Morton, L.J. Fetters, R.A. Pett, J.F. Meier, *Macromolecules*, **3**, 327 (1970)
- ¹⁶ S. Bywater, D.J. Worsfold, *J. Phys. Chem.*, **70**, 162 (1966)
- ¹⁷ F. Hasche, *Dissertation* (Mainz, November 1996)
- ¹⁸ R. Morschhäuser, *Dissertation* (Mainz, April 1997)
- ¹⁹ W. Moene, A. Vos, G.W. Klumpp, A.L. Spek, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 3463 (1989)
- ²⁰ C. Petzhold, *Dissertation* (Mainz, Oktober 1994)
- ²¹ H. Schlaad, A.H.E. Müller, *Polym. J.*, **28**, 954 (1996)
- ²² V.E. Meyer, G.G. Lowry, *J. Polym. Sci.*, **A3**, 2843 (1965)
- ²³ V.E. Meyer, R.K.S. Chan, *J. Polym. Sci.*, **C25**, 11 (1968)
- ²⁴ D.J.T. Hill, J.H. O'Donnell, P.W. Sullivan, J.E. McGrath, I.C. Wang, T.C. Ward,

Polym. Bull., **9**, 292 (1983)

- ²⁵ F.R. Mayo, F.M. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1594 (1944)
- ²⁶ M. Fineman, S.D. Ross, *J. Polym. Sci.*, **5**, 269 (1950)
- ²⁷ V. Jaacks, *Makromol. Chem.*, **161**, 161 (1972)
- ²⁸ P. Kratochvíl, V. Petrus, P. Munk, M. Bohdanecky, K. Solc, *J. Polym. Sci.*, **C16**, 1257 (1967)
- ²⁹ M. Gordon, J.S. Taylor, *J. Appl. Chem.*, **2**, 493 (1952)
- ³⁰ W.S. Bahary, D.I. Sapper, *Rubber Chem. Technol.*, **40**, 1529 (1967)
- ³¹ W.A. Lee, R.A. Rutherford, *Polymer Handbook*, 2nd ed., J. Wiley & Sons, New York, III, 139 (1975)
- ³² J.D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, 3rd Edition, J. Wiley & Sons Inc., New York (1989)
- ³³ M.J. Struglinski, W.W. Grassley, *Macromolecules*, **18**, 2630 (1985)
- ³⁴ M.J. Struglinski, W.W. Grassley, *Macromolecules*, **19**, 1754 (1986)
- ³⁵ Prof. Dr. Liane de Lucca Freitas, persönliche Mitteilung
- ³⁶ Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Aufl., Verlag Chemie, **5**, 5222 (1980)
- ³⁷ X. Chen, J.A. Gardella, P.L. Kumler, *Macromolecules*, **26**, 3778 (1993)

Kapitel 4

Anionische Terpolymerisation von 5-(*N,N*-Dialkylamino)isopren mit 1,3-Butadien und Styrol

Das System Styrol-1,3-Butadien ist in der Literatur sehr häufig beschrieben worden, da die Copolymere in technischer Hinsicht sehr interessante Eigenschaften besitzen. Am wichtigsten sind dabei Copolymere, bei denen das Styrol statistisch im Butadien verteilt ist. Solche Copolymere werden auch als SBRs (styrene-butadiene-rubber) bezeichnet. Sie dienen als Ersatzstoffe für Naturkautschuke in der Reifenindustrie, weshalb diese auch der größte Abnehmer für die Styrol-Butadien-Kautschuke ist.

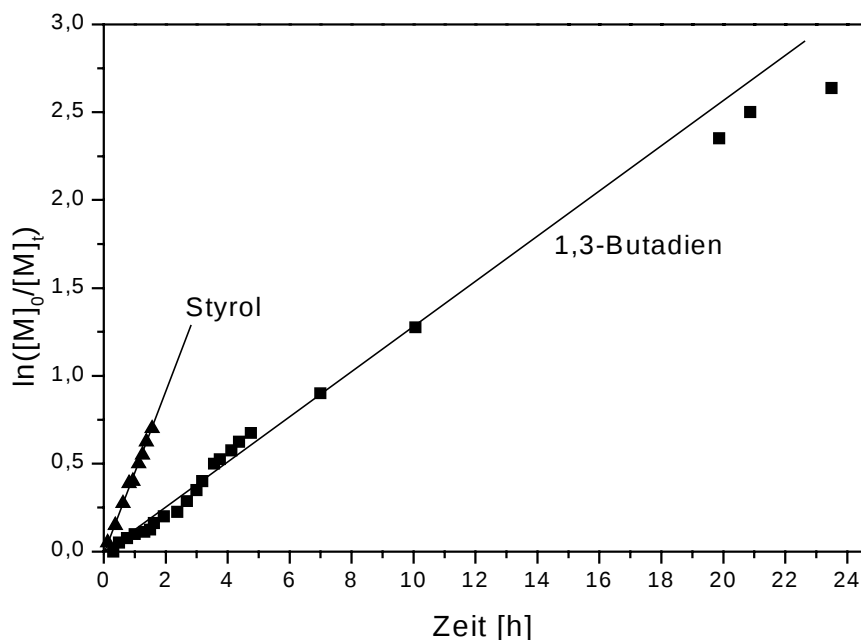


Abb. 4-1: Kinetik erster Ordnung, Auftragung der Homopolymerisationen von Styrol und 1,3-Butadien in n-Heptan bei 30°C¹

Betrachtet man die anionische Homopolymerisation der Monomere in unpolaren Lösungsmitteln, so findet man, daß beide Polymerisationen einer Kinetik erster Ordnung bezüglich der Monomerkonzentration folgen, und daß die Polymerisationsgeschwindigkeit von Styrol circa sechs mal höher als die von 1,3-Butadien in Heptan bei 30°C ist.¹

Ein überraschendes Ergebnis beobachtet man hingegen bei der Copolymerisation der beiden Monomere. Zu Beginn der Copolymerisation wird nämlich vor allem 1,3-Butadien in das Copolymer eingebaut. Nach vollständigem Umsatz des 1,3-Butadiens sind erst circa 10% an Styrol umgesetzt. Das sehr viel schnellere homopolymerisierende Styrol wird also vorwiegend als Block am Ende des Copolymers aufpolymerisiert.

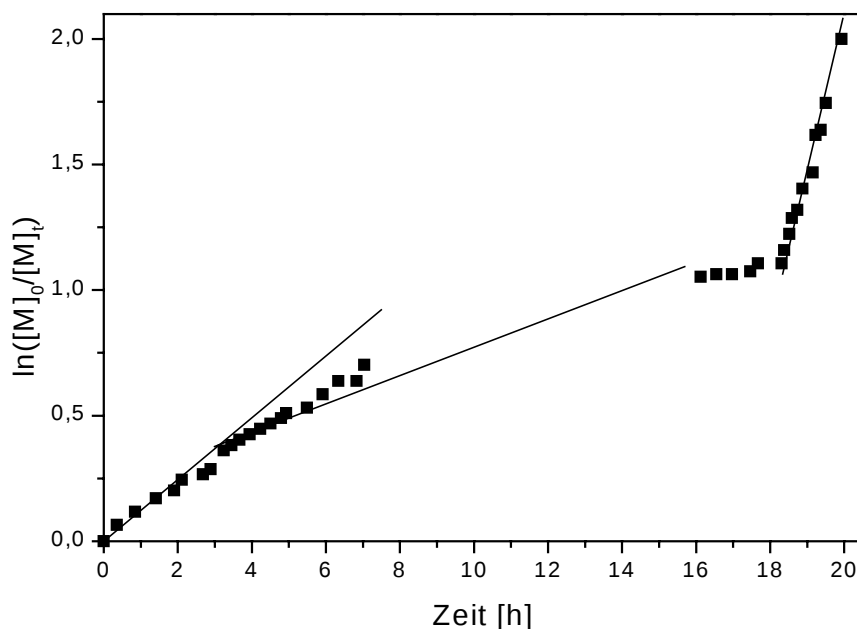


Abb. 4-2: Kinetik erster Ordnung, Auftragung der Copolymerisation von Styrol mit 1,3-Butadien in n-Heptan bei 30° C¹

Dieses ungewöhnliche Polymerisationsverhalten wurde von Hsieh und Glaze durch die folgende Reihung der Geschwindigkeitskonstanten beschrieben:

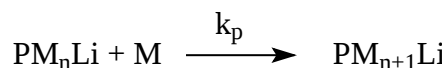
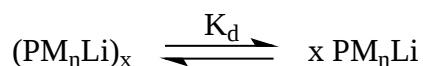
$k_{SB} \gg k_{SS} > k_{BB} > k_{BS}$.² In diesem Zusammenhang spricht man auch von einer "Anomalie" bzw. "inversen Reaktivität", was auch bei den anionischen Copolymerisationen von Styrol-Isopren und 1,3-Butadien-Isopren in unpolaren Lösungsmitteln gefunden wird.³ Mathematisch läßt sich die Copolymerisation mittels der Copolymerisationsparameter darstellen:

$$r_S = \frac{k_{SS}}{k_{SB}}$$

$$r_B = \frac{k_{BB}}{k_{BS}}$$

Diese Copolymerisationsparameter wurden bei verschiedenen Temperaturen in unterschiedlichen unpolaren Lösungsmitteln bestimmt und die veröffentlichten Werte reichen von $r_S = 0 \dots 0.16$ und von $r_B = 3.1 \dots 26$.^{1,4,5,6,7}

Eine mechanistische Erklärung für dieses Copolymerisationsverhalten liegt in der Assoziation von Alkylolithiumverbindungen in unpolaren Lösungsmitteln begründet (siehe Kapitel 1.4).⁸



Die Addition von Monomeren an das anionische Kettenende führt über eine Komplexierung des Monomers und über eine Dissoziation der Assoziat.⁹ Demnach ist für die Copolymerzusammensetzung neben dem Monomerverhältnis und den einzelnen Geschwindigkeitskonstanten auch die Stärke der Komplexierung der verschiedenen Monomere mit dem Li-Gegenion entscheidend, wodurch die lokale Konzentration eines Monomeren am reaktiven Zentrum beeinflusst wird.

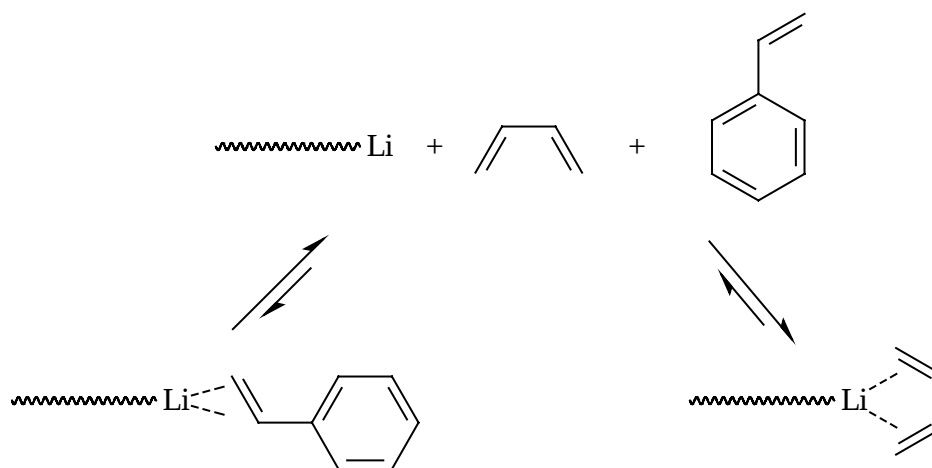


Abb.: 4-3: Komplexierung des carbanionischen Kettenendes durch Styrol und 1,3-Butadien

Die Untersuchungen von Kelley und Toblosky zeigen, daß in unpolaren Lösungsmitteln die 1,3-Diene wie Isopren oder 1,3-Butadien stärkere Komplexe mit dem anionischen Kettenende bilden als Styrol und damit bevorzugt in das Copolymer eingebaut werden.¹⁰

Um eine mehr statistische Copolymerisation zu erhalten, muß man demnach die stärkere Koordinierung der 1,3-Diene mit dem Li-Gegenion zurückdrängen. Dieses Ziel erreicht man durch die Zugabe von polaren Additiven, die wesentlich stärkere Komplexe mit dem Li-Gegenion eingehen. Solche Additive werden in der chemischen Industrie als Randomizer bezeichnet.

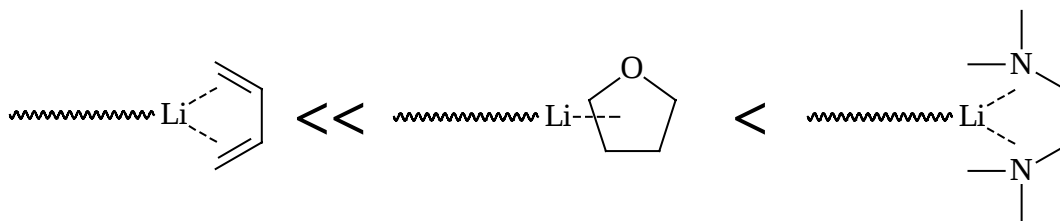


Abb.: 4-4: Komplexbildungstendenz von 1,3-Butadien, THF und TMEDA mit dem carbanionischen Kettenende

Besonders gute Komplexbildner mit Lithium sind tertiäre Amine oder Ether. Bei der Zugabe von Tetrahydrofuran als polares Additiv in n-Heptan beobachtet man ab einem Verhältnis THF:BuLi von circa 0.4 einen Anfangsstyrolgehalt im Copolymer von über 30mol%. Dabei steigt der Vinylgehalt in den Butadieneinheiten auf bis zu 40% an.¹ Dies zeigt, daß die Kinetik der Copolymerisation, die Verteilung der Monomere im Copolymer, die polaren Eigenschaften des Reaktionsmilieus und die Mikrostruktur der erhaltenen Copolymere eng miteinander verknüpft sind.

Analog sind die Verhältnisse bei der Copolymerisation von Styrol mit 1,3-Butadien in n-Hexan bei Verwendung von anderen Elektronendonorradditiven wie Diglyme (Diethylenglykoldimethylether) und TMEDA (N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin).

Tab. 4-1: Einfluß von Diglyme und TMEDA auf das Copolymerisationsverhalten von Styrol mit 1,3-Butadien in n-Hexan

B : S = 65 : 35 [mol%]		T = 32°C		T = 66°C	
Additiv	Additiv:BuLi	Styrol [mol%] (Anfangsanteil)	1,2-Anteil [mol%]	Styrol [mol%] (Anfangsanteil)	1,2-Anteil [mol%]
Diglyme	0.1 : 1	13.8	34	11.2	19
Diglyme	3 : 1	27.3	79	27.3	71
TMEDA	0.1 : 1	12.1	26	9.0	15
TMEDA	2 : 1	29.2	70	29.2	60

Neben den oben beschriebenen Ethern und Aminen als polaren Zusätzen üben auch Alkalimetallsalze auf die Copolymerisationskinetik und die Mikrostruktur der Butadieneinheiten einen Einfluß aus. Wofford und Hiesh untersuchten Alkalimetall-*tert*-Butoxide (t-BuOMt) mit verschiedenen Verhältnissen an BuLi : t-BuOMt.¹¹ Sie fanden folgende Reihenfolge für die Effektivität der Metallgegenionen:



Der konzentrationsabhängige Austausch des Gegenions und die Ausbildung gemischter Assoziate drängt die Komplexbildung zwischen Gegenion und 1,3-Butadien zurück, wodurch bereits bei relativ niedrigen Konzentrationen des Additivs die Styroladdition bevorzugt wird. Der Einsatz der Alkalimetallsalze übt nur einen sehr geringen Einfluß auf die Mikrostruktur des Polybutadiens aus, so daß es nicht zu einer starken Erhöhung des Vinylgehaltes im Copolymer kommt wie bei der Zugabe von Ethern.

Morschhäuser¹² konnte zeigen, daß bei Terpolymerisationen von 5-(N,N-Dimethylamino)isopren mit 1,3-Butadien und Styrol ein Anteil von 5 mol% an Aminoisopren nötig ist, um einen vollständigen statistischen Einbau von Styrol zu ermöglichen. Für eine technische Anwendung ist jedoch ein molarer Anteil von vier oder mehr Prozent an 5-(N,N-Dialkylamino)isopren zu hoch, da zum einen dieses Monomer in der Synthese zu teuer ist. Zum anderen steigt ähnlich wie bei den Copolymeren aus 5-(N,N-Dialkylamino)isopren mit 1,3-Butadien die Viskosität in der Polymerschmelze mit zunehmendem Anteil an Aminoisopren rasch an.¹³ Dadurch wird es äußerst schwierig, alle Komponenten für die Vulkanisation homogen zu vermischen.

Will man die Konzentration an 5-(N,N-Dialkylamino)isopren reduzieren und trotzdem das Styrol statistisch im Butadien verteilen, so muß während der Copolymerisation ein weiteres Additiv zugesetzt werden, was die Rolle des Randomizers übernimmt. Als solche Additive können Lewisbasen wie Amine oder Ether verwendet werden. In diesem Zusammenhang ist besonders Tetrahydrofuran interessant, obwohl THF zu Nebenreaktionen mit Anionen bei erhöhten Temperaturen neigt, wodurch die Molekulargewichtsverteilung verbreitert wird. Eine solche Verbreiterung kann jedoch durchaus für technische Anwendungen vorteilhaft sein, da durch hochmolekulare Anteile der sogenannte "cold-flow" verringert wird. Da THF zu den "schwachen Additiven" zählt und erst ab hohen Konzentrationen zu einem starken Anstieg im Vinylgehalt des Butadiens führt, wurde ein konstantes Verhältnis $[\text{THF}]/[\text{sec-BuLi}] =$

15 gewählt. Diese Konzentration sollte ausreichen, um einen Styrolgehalt von 20-25 mol% in das Terpolymer statistisch einzupolymerisieren.

Im folgenden soll nun untersucht werden, ob unter diesen Reaktionsbedingungen eine anionische Polymerisation in n-Hexan möglich ist und wie die 5-(*N,N*-Dialkylamino)isoprene in das Copolymer eingebaut werden.

4.1 Versuche

Zur Untersuchung des Copolymerisationsverhaltens der 5-(*N,N*-Dialkylamino)-isoprene mit 1,3-Butadien und Styrol wurden verschiedene Copolymere mit annähernd konstantem Monomerverhältnis aber unterschiedlichem Aminoisopren-derivat synthetisiert. Alle anderen Parameter wie Lösungsmittel, Reaktionstemperatur und angestrebtes mittleres Molekulargewicht wurden konstant gehalten. Alle Polymerisationen wurden in n-Hexan bei einer Temperatur von 55°C durchgeführt. Als Initiator diente jeweils *sec*-BuLi, dessen Menge so berechnet war, daß bei vollständigem Umsatz mittlere Molekulargewichte von 100.000 g/mol entstanden. Analog zu den Copolymerisationen der 5-(*N,N*-Dialkylamino)isoprene mit 1,3-Butadien wurden wiederum während der Polymerisation kleine, definierte Probenmengen entnommen, mit Methanol abgebrochen und nach Beseitigung des Lösungsmittels und nicht umgesetztem Monomer im Vakuum der Umsatz mittels Feinwägung bestimmt.

Tabelle 4-2: Reaktionsbedingungen der Terpolymerisationen von
1,3-Butadien, Styrol und verschiedenen Aminoisoprenen in n-Hexan
bei T = 55° C und [THF]/[*sec*-BuLi] = 15:1

5-(<i>N,N</i>-Dialkylamino)- isopren	AI [mol%]	B [mol%]	S [mol%]	[M]₀ [mol/l]	[I]₀·10³ [mol/l]
5-(<i>N,N</i> -Dimethylamino)isopren	2.7	74.4	22.9	1.95	1.30
5-(<i>N,N</i> -Diethylamino)isopren	2.4	73.8	23.8	0.95	0.65
5-(<i>N,N</i> -Dipropylamino)isopren	1.4	75.5	23.1	0.65	0.44

Tabelle 4-3: Analysedaten der erhaltenen Terpolymerisationen

5-(<i>N,N</i>-Dialkyl- amino)isopren	AI [mol%]	B [mol%]	B_{1,2} [mol%]	S [mol%]	M_w-GPC^a [g/mol]	M_w/M_n	W_p [%]
5-(<i>N,N</i> -Dimethyl- amino)isopren	2.4	75.1	26.0	22.5	135.000	1.27	>95
5-(<i>N,N</i> -Diethyl- amino)isopren	2.8	74.4	21.3	22.8	121.000	1.24	>95
5-(<i>N,N</i> -Dipropyl- amino)isopren	1.1	81.4	17.8	17.5	127.000	1.31	91

a) Polystyroleichung

4.2 Terpolymerisation von 5-(*N,N*-Dialkylamino)isopren mit 1,3-Butadien und Styrol

Zur Copolymerisation wurden alle Monomere und die berechnete Menge an THF im Reaktionsgefäß vorgelegt und anschließend für circa 5 Minuten gerührt, damit sich eine konstante Temperatur einstellen konnte. Die Polymerisation wurde schließlich durch die Injektion von sec-BuLi gestartet. Kurz nach der Initiierung trat in der Reaktionslösung eine leicht grünlich-gelbe Färbung auf, die während der gesamten Reaktionszeit zu beobachten war. Gegen Ende der Polymerisation trat demzufolge keine orange-gelbe Farbe auf, die für eine Blockcopolymerisation von Styrol typisch ist. Innerhalb der ersten zehn Minuten blieb der Druck im Reaktionsgefäß konstant, woraus sich schließen läßt, daß in dieser Zeitspanne kein oder nur wenig 1,3-Butadien umgesetzt wurde. Nach diesem Zeitintervall fiel der Druck in den nächsten sechzig Minuten stetig ab. In den Abbildungen 4-5 und 4-6 ist die vollständige Zeit-Umsatz-Kurve und eine Ausschnittsvergrößerung der ersten 15 Minuten wiedergegeben.

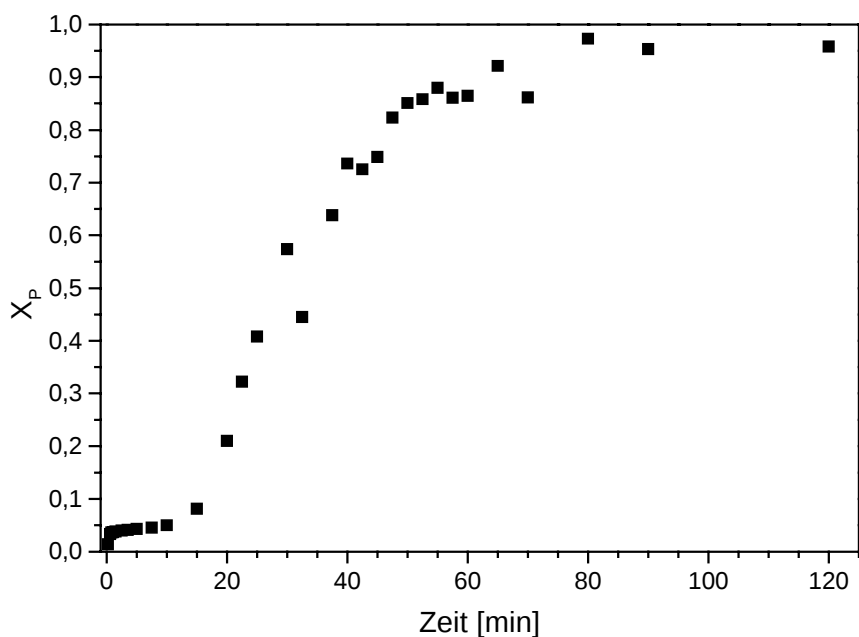


Abb.: 4-5: Zeit-Umsatz-Kurve der Terpolymerisation von 5-(*N,N*-Dimethylamino)isopren mit 1,3-Butadien und Styrol in n-Hexan bei 55°C und [THF]/[sec-BuLi] = 15:1

Die Zeit-Umsatz-Kurve zeigt ein sehr interessantes Verhalten, welches bereits vom vorherigen Kapitel bekannt ist. Man erkennt deutlich drei Phasen mit jeweils unterschiedlicher Polymerisationsgeschwindigkeit.

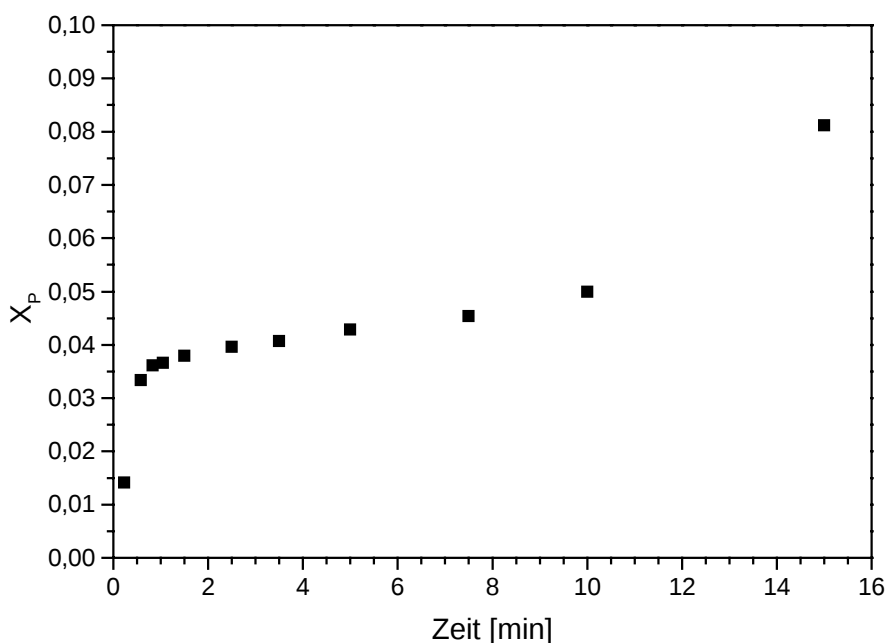


Abb.: 4-6: Auschnitt aus der Zeit-Umsatz-Kurve der Terpolymerisation von 5-(*N,N*-Dimethylamino)isopren mit 1,3-Butadien und Styrol in n-Hexan bei 55°C und [THF]/[sec-BuLi] = 15:1

Während den ersten zwei bis drei Minuten nimmt der Umsatz rasch zu. Nach dieser Anfangsperiode verlangsamt sich die Umsatzrate in den nächsten acht Minuten spürbar, um dann wieder anzusteigen. Nach circa achtzig Minuten ist schließlich quantitativer Umsatz erreicht. Die oben beschriebene Beobachtung, daß es während der Anfangsperiode zu keinem Druckabfall im Reaktionsgefäß kommt und unter der Berücksichtigung der Ergebnisse der Copolymerisation der 5-(*N,N*-Dialkylamino)isoprene mit 1,3-Butadien läßt sich vermuten, daß auch bei der Terpolymerisation das polare 5-(*N,N*-Dimethylamino)isopren verstärkt zu Beginn der Reaktion umgesetzt wird. Zur Überprüfung dieser Hypothese wurden wiederum von den einzelnen Proben ^1H -NMR-Spektren aufgenommen, um die Copolymerzusammensetzung zu bestimmen.

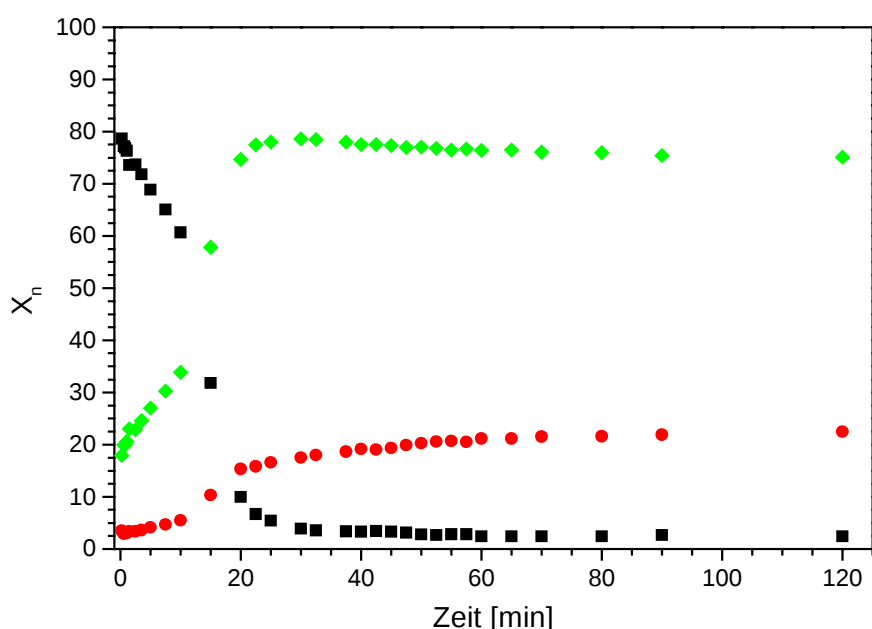


Abb.: 4-7: Copolymerzusammensetzung in mol%,

■ 5-(*N,N*-Dimethylamino)isopren , ◆ 1,3-Butadien, ● Styrol

Man erkennt, daß am Anfang der Polymerisation das Copolymer hauptsächlich aus 5-(*N,N*-Dimethylamino)isopren aufgebaut ist. Der Anteil an Styrol und 1,3-Butadien beträgt zusammen circa 20 mol%. Im weiteren Verlauf der Copolymerisation nähert sich die Copolymerzusammensetzung immer mehr den Werten der Ausgangsmischung an. Betrachtet man Abbildung 4-7 eingehender, so fällt auf, daß nach einer Reaktionszeit von etwa dreißig Minuten in der Copolymerzusammensetzung ein Maximum in der Butadienkonzentration erreicht wird. Im weiteren zeitlichen Verlauf sinkt der Anteil an Butadien wieder leicht zugunsten des

Styrols, das heißt zu Beginn der Terpolymerisation wird Styrol langsamer als 1,3-Butadien eingebaut.

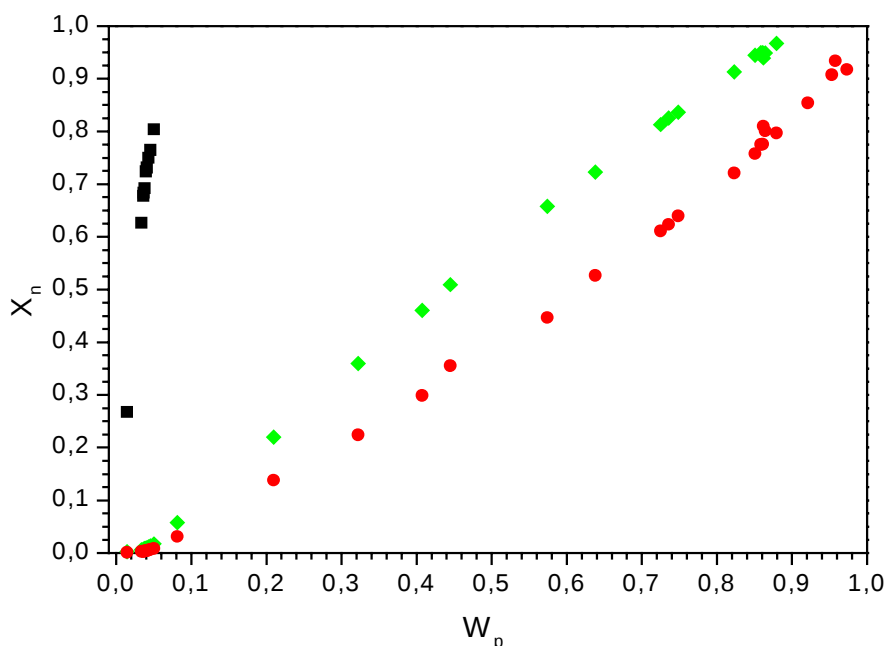


Abb.: 4-8: Monomerumsatz in Abhängigkeit des Gesamtumsatzes,
 ■ 5-(N,N-Dimethylamino)isopren , ◆ 1,3-Butadien, ● Styrol

Eine genauere Aussage über die Copolymerzusammensetzung und über das Copolymerisationsverhalten des 5-(N,N-Dimethylamino)isoprens kann man einer Auftragung des Monomerumsatzes gegen den Gesamtumsatz entnehmen. Nach einem Umsatz von circa zehn Prozent ist sämtliches Aminoisopren umgesetzt und es folgt eine statistische Copolymerisation von 1,3-Butadien mit Styrol. Wegen der geringen Konzentration an 5-(N,N-Dimethylamino)isopren im SBR schwanken die Werte für das Aminoisopren bei höheren Umsätzen relativ stark, weshalb diese im Plot nicht wiedergegeben wurden.

Im Gegensatz zur Copolymerisation von 5-(N,N-Dimethylamino)isopren mit 1,3-Butadien, wo das polare Monomer auch bei niedrigen Konzentrationen reine Zweiblockcoplymere bildet, werden im Falle der Terpolymerisation neben dem Aminoisopren auch die anderen unpolaren Monomere einpolymerisiert. Diese Veränderung im Copolymerisationsverhalten läßt sich auf den Zusatz von THF als polares Additiv zurückführen, wodurch das carbanionische Kettenende durch die Wechselwirkung zwischen THF und den Li-Gegenionen stark beeinflusst wird.

Gegen Ende der Polymerisation konnte noch eine interessante Beobachtung gemacht werden. Nach circa 80 Minuten Reaktionszeit trübte sich die

Reaktionslösung plötzlich milchig. Diese Trübung verschwand schlagartig nach der Terminierung der Polymerisation mit Methanol. Dies deutet darauf hin, daß durch Aggregation der lebenden Kettenenden die Löslichkeit der Polymere in n-Hexan überschritten wird und diese aus der Lösung ausfallen. Durch die Zugabe von Methanol werden die Aggregate zerstört und die einzelnen Ketten gehen wieder in Lösung. Interessant ist weiterhin die Beobachtung, daß nach dem Ausschalten des Rührers, wenn die Kettenenden noch nicht mit Methanol abgebrochen worden sind, es zu einer Phasentrennung der Reaktionslösung kommt. Die milchig trübe Phase setzt sich langsam am Boden des Reaktionsgefäßes ab und die darüber stehende Phase klärt sich teilweise auf. Dieses Verhalten läßt sich darauf zurückführen, daß n-Hexan kein gutes Lösungsmittel für Polystyrol ist. Während der Copolymerisation nimmt die Menge an Styrol im Copolymer stetig zu und die Löslichkeit sinkt. In weiteren Versuchen wurde getestet, ob statistische Copolymere auch mit einem höheren Anteil an Styrol unter diesen Reaktionsbedingungen zu synthetisieren sind. Erhöht man in der Ausgangsmischung den Styrolgehalt auf 30 mol%, so kommt es am Ende der Polymerisation zu der oben beschrieben gelb-orangen Färbung der Reaktionslösung. Zu diesem Zeitpunkt ist das 1,3-Butadien vollständig umgesetzt und es folgt reine Homopolymerisation von Styrol. Eine Ausbildung von kurzen Styrolblöcken am Ende des Copolymers ist aber unerwünscht, da solche Domänen das mechanische Verhalten für reifentechnische Anwendungen erheblich verschlechtern. Entnimmt man der Reaktionslösung kurz nach dem Auftreten der Farbe der Polystyrolanionen einen Precursor und analysiert diesen mittels ^1H -NMR-Spektroskopie, so beträgt der Anteil an Styrol im Copolymer, welches statistisch einpolymerisiert wurde, ungefähr 25 mol%. Unter den beschriebenen Reaktionsbedingungen ist es demnach nicht möglich, einen statistischen Styrolanteil von über 25 mol% im Copolymer zu verwirklichen.

Während der Terpolymerisation von 5-(*N,N*-Diethylamino)isopren mit Styrol und 1,3-Butadien konnten analoge Beobachtungen gemacht werden. Kurz nach Initiierung färbte sich die Reaktionslösung wieder leicht gelb-grünlich. Es fiel jedoch auf, daß innerhalb der ersten siebzig Minuten der Druck nahezu konstant blieb, was darauf hindeutet, daß innerhalb dieser Zeit kein 1,3-Butadien verbraucht wird. Nach circa 2 Minuten kam es wiederum zu einer Trübung der Reaktionslösung, welche in den anschließenden sechzig Minuten langsam verschwand.

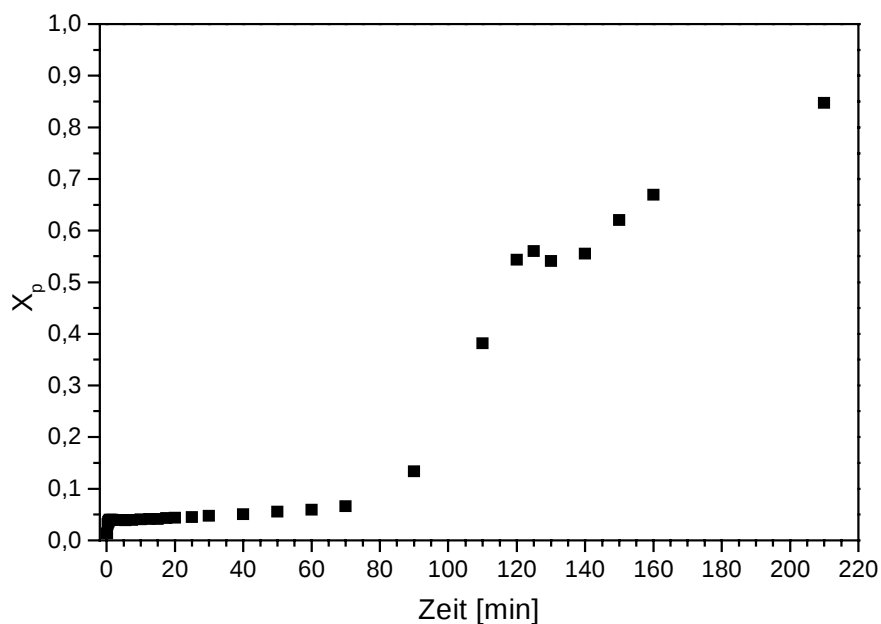


Abb.: 4-9: Zeit-Umsatz-Kurve der Terpolymerisation von 5-(*N,N*-Diethylamino)isopren mit 1,3-Butadien und Styrol in *n*-Hexan bei 55°C und [THF]/[sec-BuLi] = 15:1

Dieses Verhalten spiegelt sich in der Zeit-Umsatz-Kurve der Polymerisation wider. Zu Beginn kommt es während der ersten Minute zu einem raschen Umsatzanstieg auf circa vier Prozent; danach flacht die Kurve stark ab. In der darauffolgenden Stunde steigt der Umsatz lediglich auf etwa sieben Prozent an, um schließlich in der letzten Periode wieder rasch anzusteigen.

Eine Analyse der Zusammensetzung des Terpolymeren ergibt, daß wiederum zu Beginn der Polymerisation das Aminoisopren bevorzugt eingebaut wird. Interessant ist vor allem, daß in der Phase mit geringem Umsatzanstieg der Anteil an Butadien im Polymer deutlich mehr zunimmt als der von Styrol.

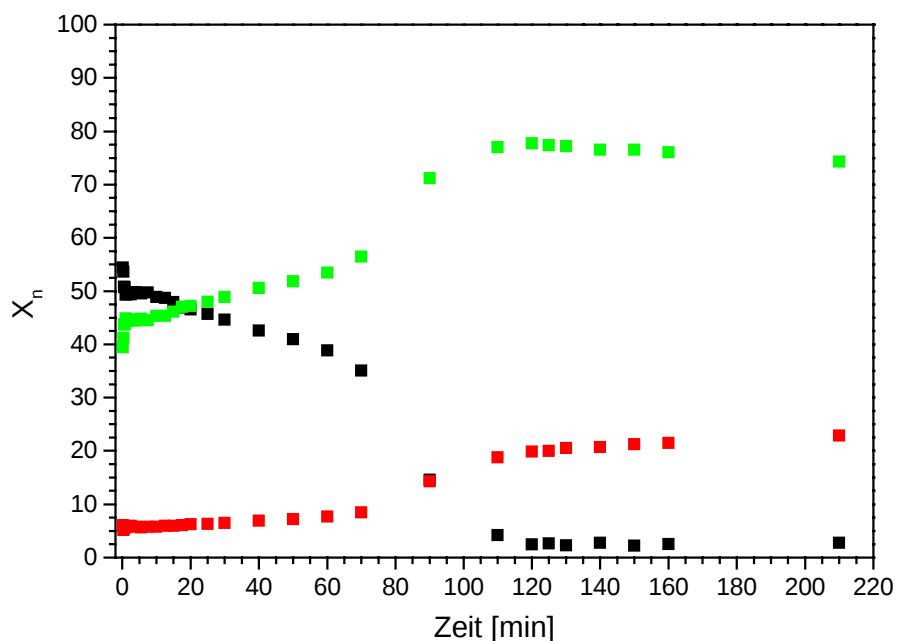


Abb.: 4-10: Copolymerzusammensetzung in mol%,

■ 5-(N,N-Diethylamino)isopren , ■ 1,3-Butadien, ■ Styrol

Dieses Polymerisationsverhalten lässt sich mit den gleichen Argumenten wie bei der Copolymerisation der 5-(N,N-Dialkylamino)isoprene mit 1,3-Butadien erklären. Das polare Aminoisopren ist unter den gegebenen Reaktionsbedingungen das reaktivste Monomer und wird am Anfang bevorzugt in das Polymer eingebaut. Dadurch wird die Löslichkeit des Polymeren in n-Hexan stetig verschlechtert.

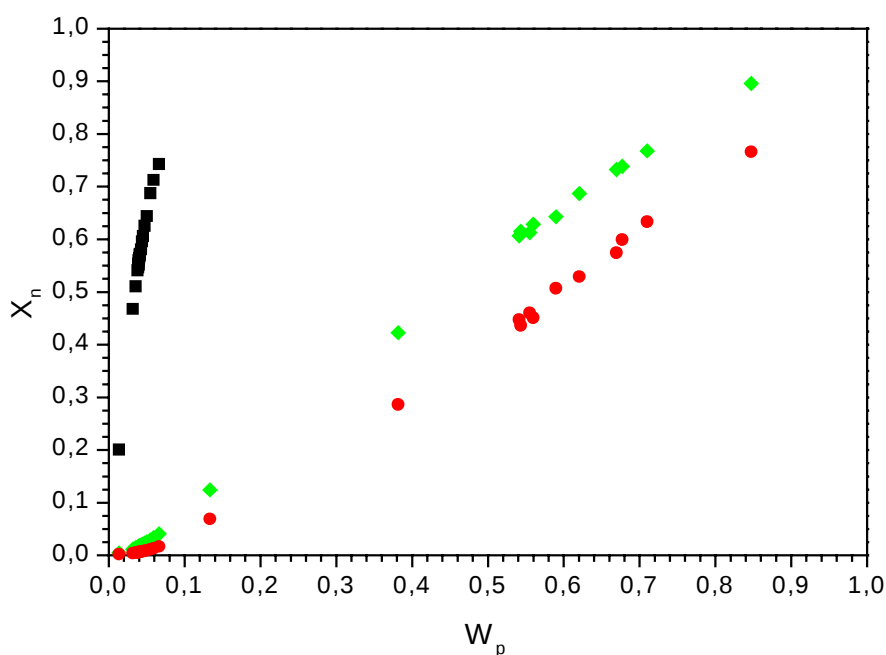


Abb.: 4-11: Monomerumsatz in Abhängigkeit des Gesamtumsatzes,

■ 5-(N,N-Diethylamino)isopren , ◆ 1,3-Butadien, ● Styrol

Nach vollständigem Umsatz des 5-(*N,N*-Diethylamino)isoprens und Verbesserung der Löslichkeit kommt es schließlich zu der statistischen Copolymerisation von 1,3-Butadien mit Styrol. Der Befund, daß die beiden unpolaren Monomere statistisch copolymerisieren, muß alleine auf die Zugabe von THF zurückgeführt werden, da auch ein 10 molarer Anteil an 5-(*N,N*-Diethylamino)isopren als polares Additiv nicht für ein solches Verhalten ausreicht. Bei genauerer Analyse des Monomerumsatzes findet man, daß im Falle des 5-(*N,N*-Diethylamino)isoprens bis zu dessen vollständigem Umsatz mehr 1,3-Butadien und Styrol umgesetzt worden ist als im vergleichbaren Experiment mit 5-(*N,N*-Dimethylamino)isopren. Dies bedeutet wiederum, daß die Abnahme der Reaktivität, wie man sie bei den Copolymerisationen der 5-(*N,N*-Dialkylamino)isoprene mit 1,3-Butadien gefunden hat, mit abnehmender Basizität und zunehmender Raumerfüllung der Alkylseitenketten, sich auch bei den Terpolymerisationen wiederfindet. Interessant ist nun die Frage, ob man diese Reihe auch im Falle des 5-(*N,N*-Dipropylamino)isoprens fortsetzen kann und ob sich dessen schlechtere Löslichkeit im Polymerisationsverhalten widerspiegelt.

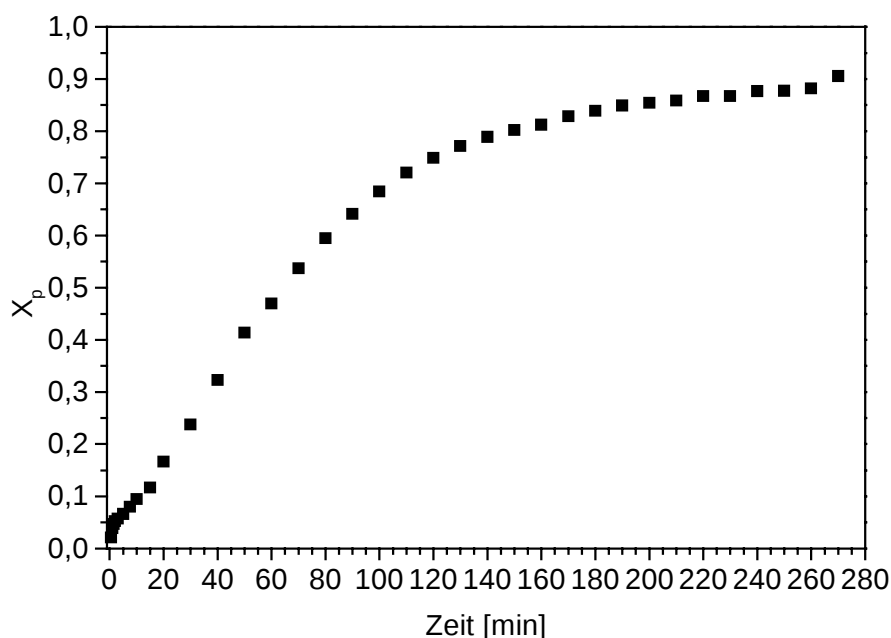


Abb.: 4-12: Zeit-Umsatz-Kurve der Terpolymerisation von 5-(*N,N*-Dipropylamino)isopren mit 1,3-Butadien und Styrol in n-Hexan bei 55°C und [THF]/[sec-BuLi] = 15:1

Man erkennt in Abbildung 4-12, daß die Zeit-Umsatz-Kurve für die Terpolymerisation mit 5-(*N,N*-Dipropylamino)isopren deutlich von den oben beschriebenen abweicht.

Während der Polymerisation kommt es zu keinem "Einschlafen" der Reaktion, weshalb auch der Druck im Reaktionsgefäß stetig abgenommen hat. Aus den Experimenten zur Copolymerisation von 5-(*N,N*-Dipropylamino)isopren mit 1,3-Butadien ist bekannt, daß bereits zu Beginn der Reaktion 30 mol% Butadien ins Copolymer einpolymerisiert werden. Es läßt sich deshalb vermuten, daß man einen solchen stärkeren Einbau von 1,3-Butadien auch bei den Terpolymerisation findet.

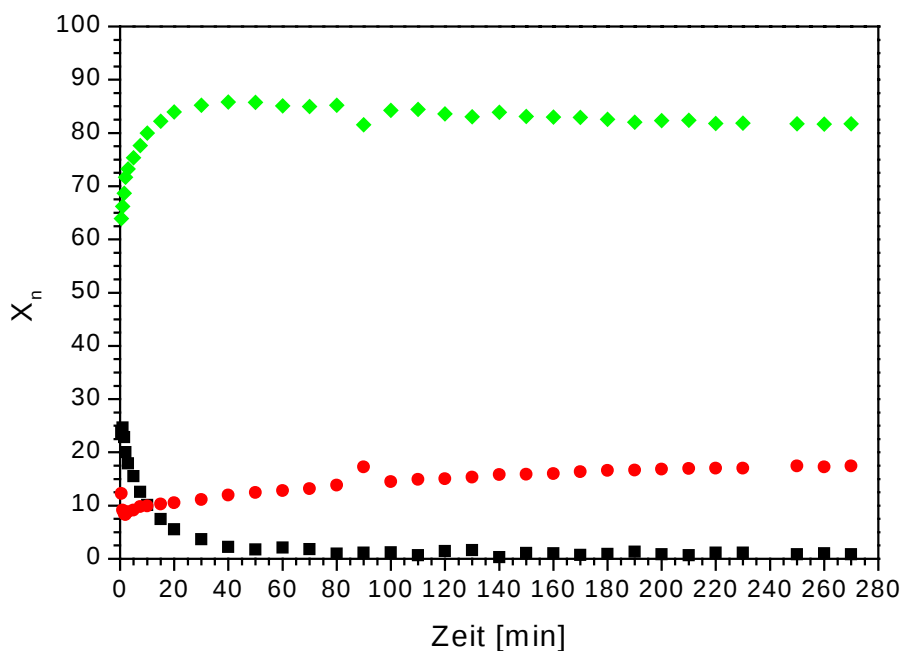


Abb.: 4-13: Copolymerzusammensetzung in mol%,

■ 5-(*N,N*-Dipropylamino)isopren , ◆ 1,3-Butadien, ● Styrol

Die Analyse der Polymerzusammensetzung ergibt ein überraschendes Bild. Bei allen anderen beschriebenen Experimenten bildet das polare Aminoisopren den Hauptbestandteil am Anfang der Polymerkette. In diesem Fall beträgt der molare Anteil jedoch lediglich 25 Prozent und nimmt dann im weiteren Verlauf der Polymerisation stetig ab. Bereits zu Beginn der Reaktion besteht das Polymer hauptsächlich aus Butadien. Aus den Experimenten zur Homopolymerisation der 5-(*N,N*-Dialkylamino)isoprene in THF ist bekannt, daß die Reaktionskinetik und damit auch der Reaktionsmechanismus durch das polare Lösungsmittel verändert wird. In THF wurde eine Kinetik erster Ordnung bezüglich der Monomerkonzentration gefunden. Für die Darstellung der polaren SBRs wurde, wie bereits oben beschrieben, eine kleine Menge an THF als Modifier der Reaktionslösung zugesetzt.

Dieses polare Additiv geht nun seinerseits starke Wechselwirkungen mit dem Li-Gegenion ein. Aus diesem Grund wird die Koordinierung des polaren Monomeren am Kettenende zurückgedrängt, wodurch die lokale Konzentration an Aminoisopren am reaktiven Kettenende verringert wird. Dies bedeutet wiederum, daß die übrigen Monomere stärker in das Polymer eingebaut werden können.

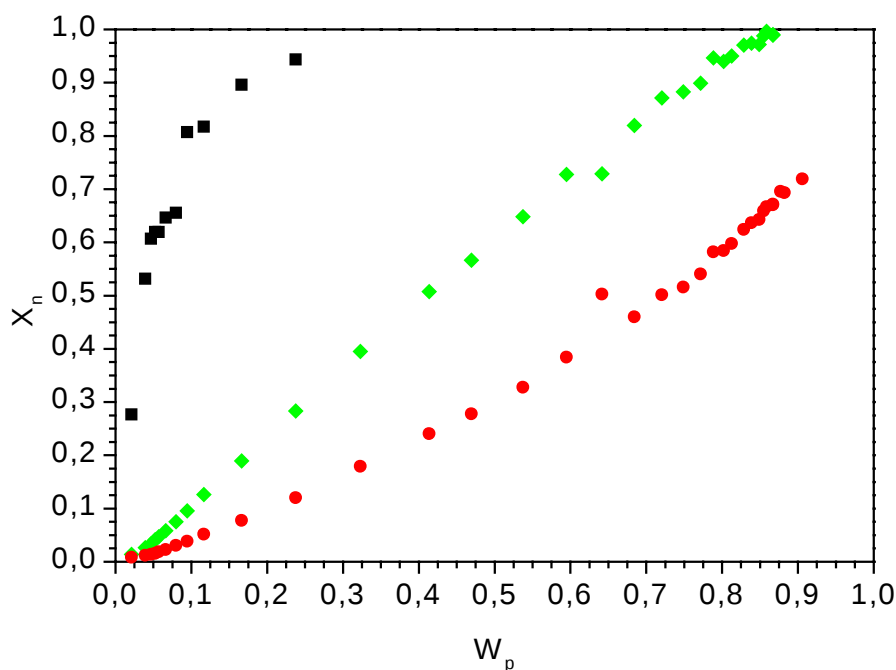


Abb.: 4-14: Monomerumsatz in Abhängigkeit des Gesamtumsatzes,

■ 5-(N,N-Dipropylamino)isopren , ◆ 1,3-Butadien, ● Styrol

Dementsprechend ist 5-(N,N-Dipropylamino)isopren erst bei höheren Umsätzen vollständig in das Polymer einpolymerisiert. Durch den hohen Anteil an Butadien im Anfangsbereich des Polymeren ist dessen Löslichkeit in n-Hexan stark verbessert, weshalb auch während der ersten Minuten der Polymerisation keine Trübung der Reaktionslösung auftrat. Am Ende der Reaktion, nachdem alles 1,3-Butadien umgesetzt war, verfärbte sich die Lösung orange. Zu diesem Zeitpunkt lagert sich an die aktiven Kettenenden Styrol an und die typische Farbe der Styryl-Anionen entsteht. An dieser Stelle wurde die Polymerisation durch die Zugabe von Methanol abgebrochen, um eine Blockpolymerisation des Styrols zu unterbinden.

4.3 Kinetik der Terpolymerisation von

5-(*N,N*-Dialkylamino)isoprenen mit 1,3-Butadien und Styrol

Im vorangehenden Abschnitt konnte gezeigt werden, daß die verschiedenen 5-(*N,N*-Dialkylamino)isoprene unterschiedlich schnell in das entstehende Terpolymer einpolymerisiert werden. Interessant ist nun die Frage, ob die Aminoisoprene unter den vorherrschenden Reaktionsbedingungen einen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausüben und ob die durch geringen Umsatzanstieg charakterisierte Reaktionsphase durch ein einfaches kinetisches Modell beschrieben werden kann.

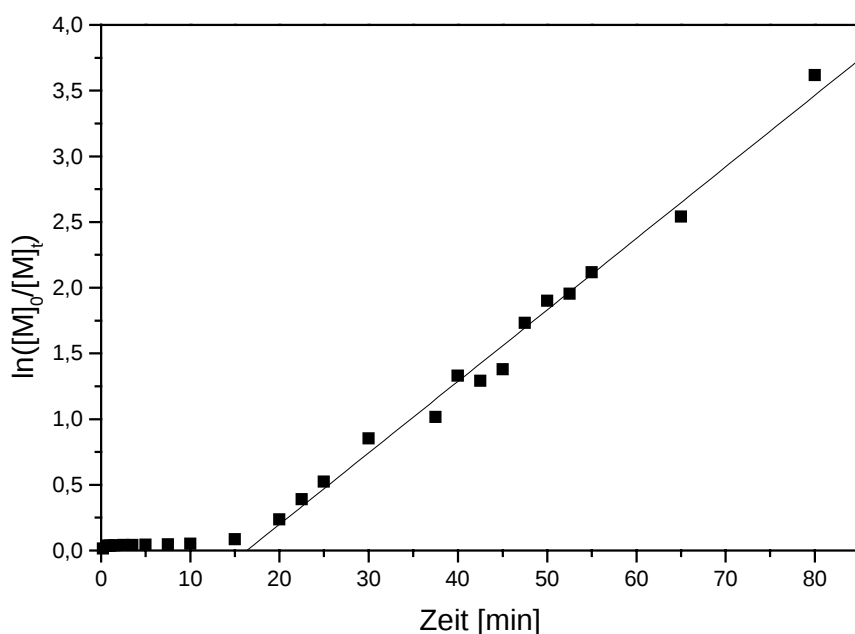


Abb. 4-15: Zeit-Umsatz-Kurve der Terpolymerisation von 5-(*N,N*-Dimethylamino)isopren mit 1,3-Butadien und Styrol nach einer Kinetik erster Ordnung

In Abbildung 4-15 ist die Zeit-Umsatz-Kurve der Terpolymerisation von 5-(*N,N*-Dimethylamino)isopren mit 1,3-Butadien und Styrol nach einer Kinetik erster Ordnung dargestellt. Es sind deutlich zwei separate Bereiche zu erkennen, in denen die Krümmung der Kurve unterschiedlich stark ausgeprägt ist. Diese beiden Bereiche korrelieren mit dem "Einschlafen" und dem im weiteren Verlauf wieder zunehmenden Umsatzanstieg der Polymerisation. Der zweite Bereich kann gut mit einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung beschrieben werden. Aus der Analyse der ^1H -NMR-Spektren ist bekannt, daß es in dieser Phase zu einer statistischen

Copolymerisation von 1,3-Butadien und Styrol kommt, weshalb eine aus der Steigung der Regressionsgeraden berechnete Geschwindigkeitskonstante auch keiner Homopolymerisation einer der beiden Comonomere zuzuordnen ist.

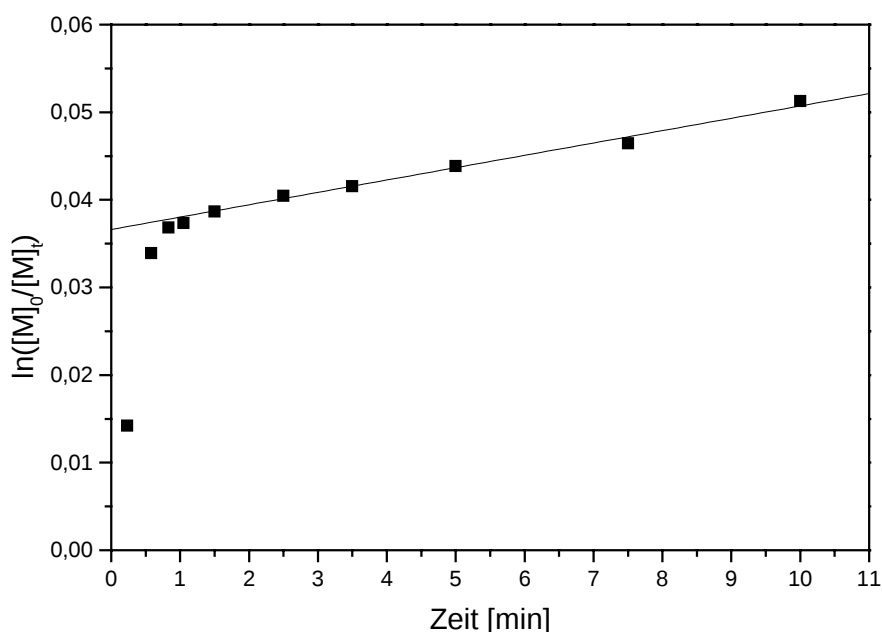


Abb. 4-16: Zeit-Umsatz-Kurve der Terpolymerisation von 5-(*N,N*-Dimethylamino)isopren mit 1,3-Butadien und Styrol nach einer Kinetik erster Ordnung (Ausschnittsvergrößerung)

Untersucht man das Geschwindigkeitsverhalten der ersten zehn Minuten genauer, so erhält man ein überraschendes Ergebnis, da sich die erhaltenen Meßdaten nach den ersten 1,5 Minuten ebenfalls gemäß einer Kinetik erster Ordnung linearisieren lassen. Dies ist deshalb so erstaunlich, da erst nach circa zehn Minuten das gesamte 5-(*N,N*-Dimethylamino)isopren umgesetzt ist. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten könnte wieder der Zusatz von THF sein, da aus den Versuchen zur Homopolymerisation der 5-(*N,N*-Dialkylamino)isoprene in THF bekannt ist, daß diese nach einer Kinetik erster Ordnung bezüglich der Monomerkonzentration polymerisieren. Vergleicht man die apparenten Geschwindigkeitskonstanten der beiden Polymerisationsphasen $k_{app} = 2,35 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ (Phase 1) und $k_{app} = 9,07 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (Phase 2), so erkennt man, daß die Polymerisation während der zweiten Phase ungefähr vierzig mal schneller verläuft.

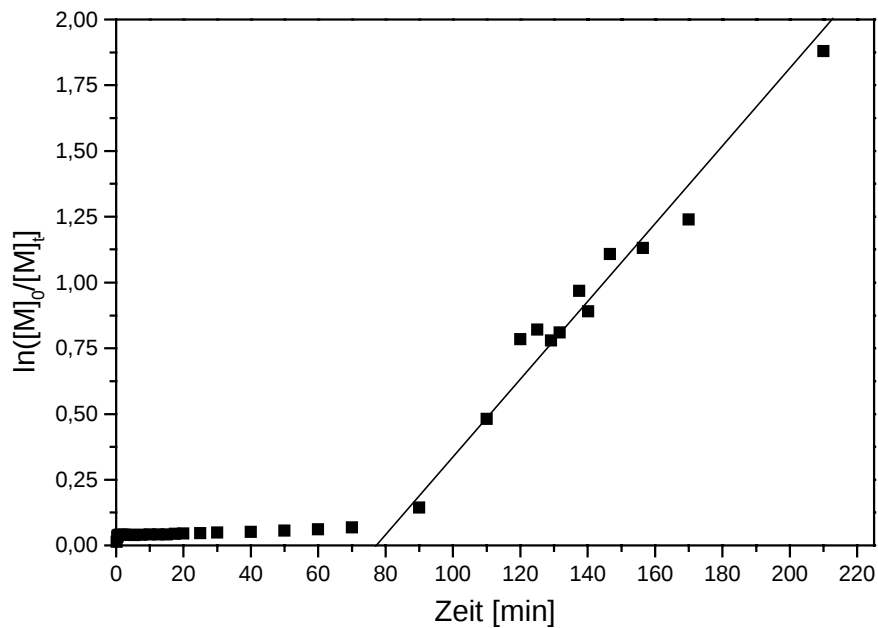


Abb. 4-17: Zeit-Umsatz-Kurve der Terpolymerisation von 5-(*N,N*-Diethylamino)isopren mit 1,3-Butadien und Styrol nach einer Kinetik erster Ordnung

Ein analoges Verhalten zeigt die Terpolymerisation von 5-(*N,N*-Diethylamino)isopren mit 1,3-Butadien und Styrol. Auch hier lassen sich bei der Auftragung nach einer Kinetik erster Ordnung unterschiedliche Bereiche mit unterschiedlichen Wachstumsgeschwindigkeiten einteilen.

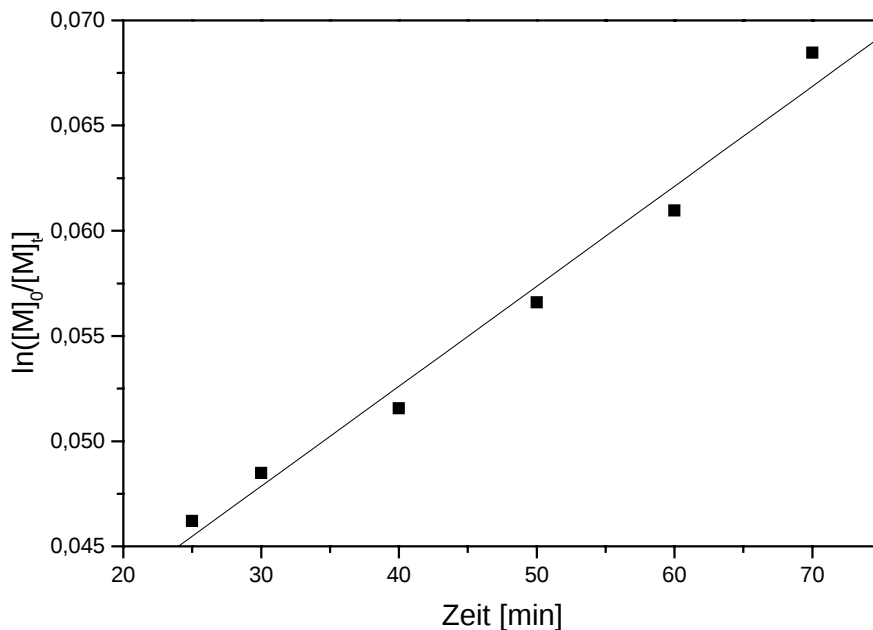


Abb. 4-18: Zeit-Umsatz-Kurve der Terpolymerisation von 5-(*N,N*-Diethylamino)isopren mit 1,3-Butadien und Styrol nach einer Kinetik erster Ordnung (Ausschnittsvergrößerung)

In dem Zeitintervall mit geringem Umsatzanstieg beträgt die apparente Geschwindigkeitskonstante $k_{\text{app}} = 7.92 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. In der anschließenden Polymerisationsphase ist sie etwa dreißig mal größer und beträgt $k_{\text{app}} = 2.26 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

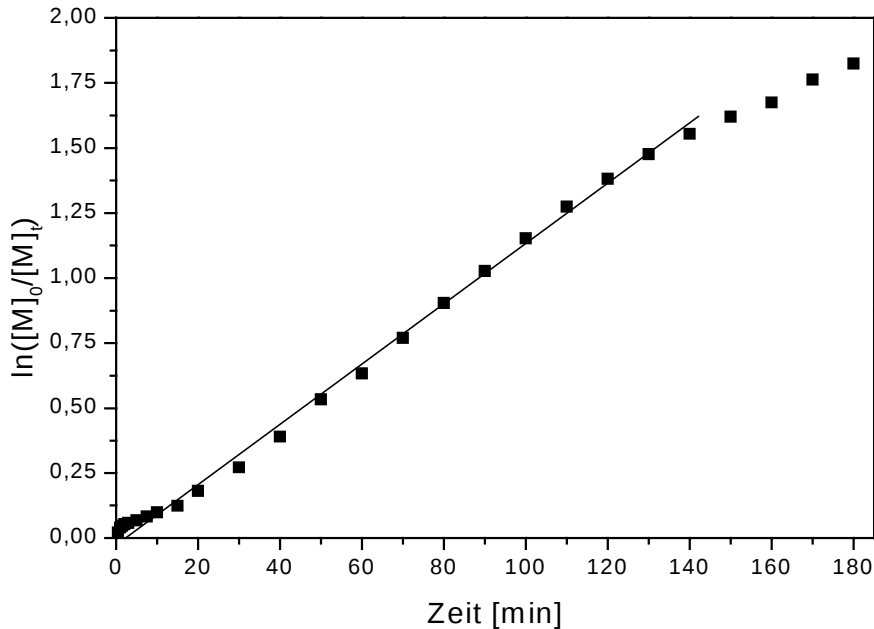


Abb. 4-19: Zeit-Umsatz-Kurve der Terpolymerisation von 5-(*N,N*-Dipropylamino)isopren mit 1,3-Butadien und Styrol nach einer Kinetik erster Ordnung

Wie bereits weiter oben beschrieben, unterscheidet sich die Terpolymerisation von 5-(*N,N*-Dipropylamino)isopren mit 1,3-Butadien und Styrol von den beiden anderen Systemen dahingehend, daß die Polymerisation zu keinem Zeitpunkt "einschläft". Dies spiegelt sich auch bei einer Auftragung gemäß einer Kinetik erster Ordnung wider. Die ersten 15 Minuten lassen sich nicht auf diese Art linearisieren; für den weiteren Verlauf erhält man eine Geschwindigkeitskonstante $k_{\text{app}} = 1.80 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Interessant ist nun ein Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten der Terpolymerisationen von 5-(*N,N*-Dialkylamino)isopren mit 1,3-Butadien und Styrol in der Anwesenheit von THF mit Literaturwerten über die Copolymerisation von 1,3-Butadien mit Styrol.

Tabelle 4-4: Reaktionskonstanten der Terpolymerisation von 5-(*N,N*-Dialkylamino)isopren mit 1,3-Butadien und Styrol in Gegenwart von THF als polares Additiv bei einer Reaktionstemperatur von 55°C

5-(<i>N,N</i> -Dialkylamino)isopren	[THF]/[BuLi]	$k_{app} \cdot 10^4$ [s ⁻¹]	$k_p (=k_{app}/[I]_0)$ [l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹]
- a),1	3	3.75	0.0625
5-(<i>N,N</i> -Dimethylamino)isopren	15	9,07	0.698
5-(<i>N,N</i> -Dimethylamino)isopren ¹²	-	0.144	0.12
5-(<i>N,N</i> -Diethylamino)isopren	15	2.26	0.348
5-(<i>N,N</i> -Dipropylamino)isopren	15	1.80	0.409

a) 1,3-Butadien 1M, Styrol 1M, n-BuLi 0.006 M, n-Heptan, 30°C

Ein direkter Vergleich der Werte ist jedoch schwierig, da bei den Experimenten von Kuntz andere Konzentrationen und eine andere Reaktionstemperatur gewählt wurden. Es fällt jedoch auf, daß im Vergleich zu den Terpolymerisationen ohne THF¹² die Geschwindigkeitskonstanten deutlich erhöht sind. Diese Beschleunigung der Polymerisation und damit die Reduzierung der Polymerisationszeit ist gerade für eine technische Anwendung solcher Polymersysteme wichtig.

4.4 Rheologische Untersuchungen an

aminoisoprenfunktionalisierten Lösungs-SBRs

Für eine systematische Untersuchung der dynamisch-mechanischen Eigenschaften an Terpolymeren aus 5-(*N,N*-Dialkylamino)isopren mit 1,3-Butadien und Styrol wurden Polymere mit einer konstanten Zusammensetzung von 1 mol% 5-(*N,N*-Dimethylamino)isopren, 79 mol% 1,3-Butadien und 20 mol% Styrol in n-Hexan bei 55°C mit einem Verhältnis [THF]/[BuLi]=15 synthetisiert. Dabei wurden unterschiedliche Initiatormengen eingesetzt, um das mittlere Molekulargewicht zu variieren. Die Umsätze betrugen bei allen Polymerisationen 95 Prozent oder mehr, weshalb bis auf kleine Schwankungen die Zusammensetzung der Polymere der Ausgangsmischung der Monomere entspricht. Der Vinylgehalt der Butadieneinheiten beträgt bei allen Polymeren 27-29 mol%, wodurch sich eine Glas temperatur für alle

Polymere von -31°C bis -34°C ergibt. Von allen Polymeren wurden zuerst bei konstanter Frequenz von 1 rad/s temperaturabhängige Messungen mit einer Heizrate von 2 K/min durchgeführt. Zur Erstellung der Masterkurven wurden Isothermen bei Frequenzen zwischen 0.05 und 500 rad/s aufgenommen.

Tabelle 4-5: Analysedaten der Polymerisationen in n-Hexan
bei einer Reaktionstemperatur von 55°C und konstanter molarer Zusammensetzung von
1% 5-(N,N-Dimethylamino)isopren, 79% 1,3-Butadien und 20% Styrol

Polymer	$M_n^{\text{theoret.}}$ [g/mol]	$M_n\text{-GPC}^{\text{a)}}$ [g/mol]	M_w/M_n [g/mol]
SBR-60	60.000	91.000	1.08
SBR-80	80.000	104.000	1.08
SBR-90	90.000	110.000	1.38
SBR-100	100.000	135.000	1.21
SBR-200	200.000	262.000	1.23

a) Polystyroleichung

Aus der Literatur¹⁴ ist bekannt, daß bei hochmolekularen Polymeren für die Nullscherviskosität gilt $\eta_0 \sim M_w^{3.4}$. Demnach sollte mit wachsendem M_w bei den synthetisierten Polymeren die dynamische Viskosität stetig ansteigen.

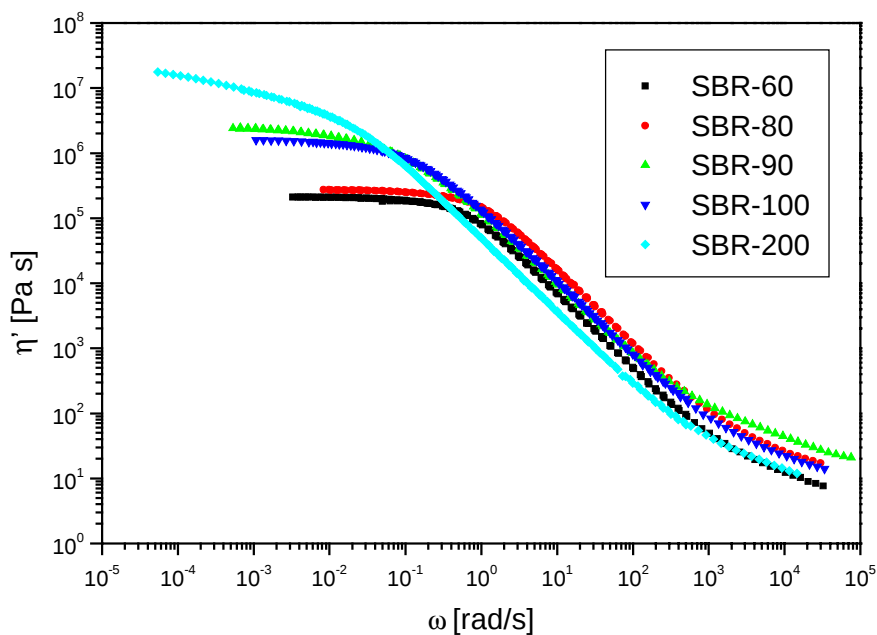


Abb. 4-20: Masterkurven der dynamischen Viskosität

Aus Abbildung 4-20 läßt sich entnehmen, daß bis auf das Polymer SBR-90, das eine größere Nullscherviskosität besitzt als SBR-100, der Anstieg in M_w der Polymere sich in einem Anstieg in η_0 widerspiegelt. Das abweichende Verhalten von SBR-90 läßt sich wohl mit der höheren Polydispersität und dem damit höheren Anteil an hochmolekularen Ketten begründen. Außerdem fällt auf, daß SBR-200 im gemessenen Temperaturintervall von 0°C bis 120°C nicht ins terminale Fließen kommt. Die tatsächliche Nullscherviskosität für dieses Polymer liegt also über dem letzten Datenpunkt.

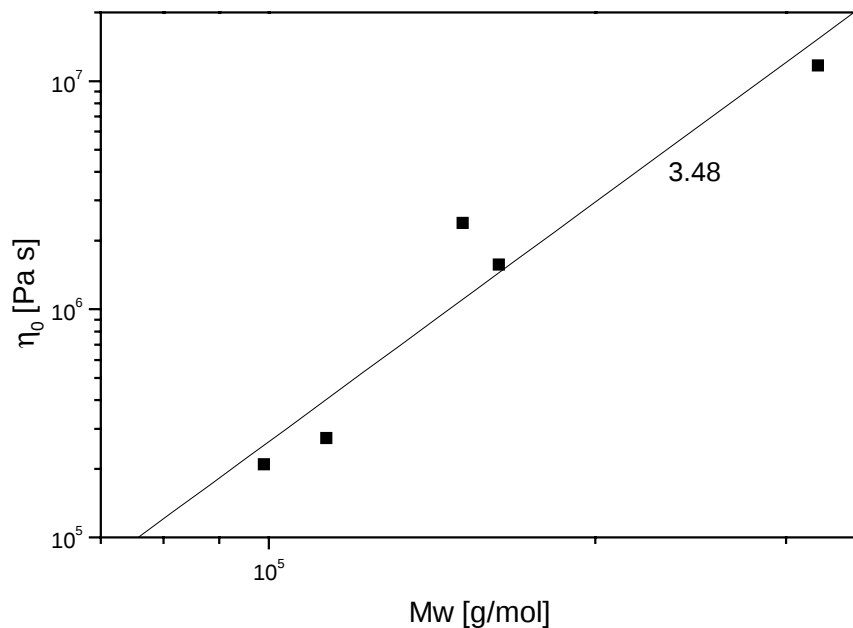
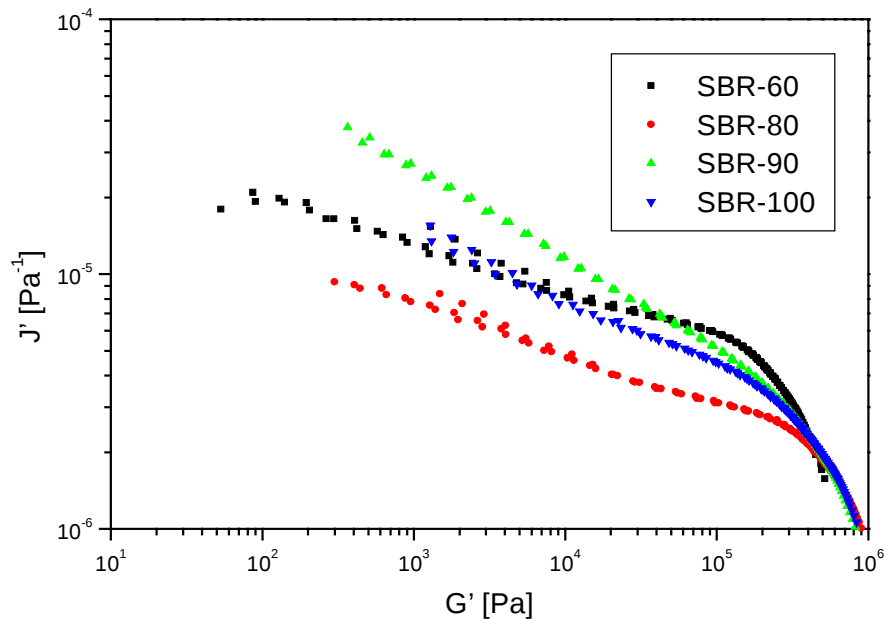


Abb. 4-21: Abhängigkeit der Nullscherviskosität η_0 vom Molekulargewicht

In einer doppelt-logarithmischen Auftragung von η_0 gegen das gewichtsmittlere Molekulargewicht sollte sich eine Gerade mit der Steigung 3.4 ergeben. In der Praxis erhält man für die aminoisoprenfunktionalisierten SBRs eine Geradensteigung von 3.48, was eine gute Übereinstimmung mit der Theorie bedeutet.

Wie bereits im Kapitel über die Copolymere der 5-(*N,N*-Dialkylamino)isoprene beschrieben, läßt sich aus den isothermen Masterkurven die stationäre Nachgiebigkeit ermitteln. Diese ist für verschlaufte Ketten unabhängig vom Molekulargewicht der Probe und wird lediglich von der Molekulargewichtsverteilung beeinflusst. Je breiter die Molekulargewichtsverteilung eines Polymeren ist, desto höher ist J_e^0 .



4-22: Masterkurven der Nachgiebigkeit

Bis auf die Ausnahme von SBR-60, welches nach den GPC-Messungen die gleiche Polydispersität besitzt wie SBR-80, erkennt man, daß die Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilung zu einer Zunahme der stationären Nachgiebigkeit führt. Die aminofunktionalisierten SBRs mit einem Anteil von lediglich 1 mol% an 5-(*N,N*-Dimethylamino)isopren lassen sich demnach gut mit den rheologischen Modellen beschreiben. Dies deckt sich mit den Ergebnissen aus dem Kapitel über die Copolymere aus 5-(*N,N*-Dialkylamino)isopren und 1,3-Butadien, wonach erst bei größeren molaren Zusätzen eine nachweisbare Wechselwirkung zwischen den Aminfunktionen auftritt.

4.5 Terpolymere aus 5-(*N,N*-Dimethylamino)isopren mit 1,3-Butadien und Styrol

Ein Ziel dieser Arbeit war es polar modifizierte Lösungs-SBRs zu synthetisieren, die aufgrund ihres polaren Charakters starke Wechselwirkungen mit Füllstoffen wie Kieselgel eingehen. Dies könnte dann zu neuartigen Profilreifen mit verbessertem Rollwiderstand und Abrieb führen. Ausgangspunkt der Überlegungen waren bereits veröffentlichte Ergebnisse und Patente, in denen die verbesserten

Materialeigenschaften von endfunktionalisierten Synthesekautschuken beschrieben wurden.^{15,16,17,18}

Allen Systemen ist jedoch gemeinsam, daß durch die Endfunktionalisierung im Allgemeinen jedes Polymer nur eine polare Einheit enthält. Die Idee bestand nun darin, die Eigenschaften solcher Polymere zu untersuchen, bei denen die Anzahl der polaren Einheiten über einen weiten Bereich variiert werden konnte. Es stellte sich jedoch schnell heraus, daß wegen der hohen Kosten bei der Synthese der 5-(*N,N*-Dialkylamino)isoprene der Anteil an diesem Monomer möglichst gering gehalten werden sollte. Aus diesem Grund wurde der Anteil an 5-(*N,N*-Dimethylamino)isopren auf 1 mol% reduziert. Im Laufe der Kooperation wurden verschiedene Polymere mit ungefähr gleicher Zusammensetzung aber unterschiedlichem Molekulargewicht der Bayer AG zur Untersuchung der Laufeigenschaften zur Verfügung gestellt.

Tabelle 4-6: Im Rahmen der Kooperation mit der Bayer AG in n-Hexan
bei 55°C synthetisierte Terpolymere

Polymer	AI [mol %]	B [mol %]	B _{1,2} [mol %]	S [mol %]	M _n -GPC ^a [g/mol]	M _w /M _n	Tg ^b [°C]
Bayer 13	1	72	16	27	100.000	1.07	-34.5
Bayer 14	1	74	16	25	80.000	1.08	-34.6
Bayer 15	1	76	18	23	100.000	1.06	-35.8
Bayer 16	1	74	17	25	90.000	1.08	-35.7
Bayer 17	1	75	16	24	130.000	1.17	-33.3
Bayer 18	1	76	17	23	110.000	1.18	-34.1
Bayer 19 ^c	1	83	16	21	150.000	1.11	-23.3
Bayer 20 ^c	1	83	16	21	150.000	1.13	-21.5
Bayer 21	1	76	19	23	110.000	1.11	-34.6

a) Polystyroleichung

b) auf Heizrate "Null" extrapoliert

c) Triblockcopolymere: PB-PAI-P(B-co-S)

Von allen Polymeren wurden jeweils mindestens 500 g synthetisiert, da eine solche Menge notwendig war, um daran die Laufeigenschaften bestimmen zu können. Das letzte Polymer wurde in einer eigens geplanten und aufgebauten Mini-Plant polymerisiert. Diese besteht aus einem 10 l Rührautoklaven, einer 140 l Destillen-

Anlage für die Reinigung des n-Hexans und zwei 500 ml Mini-Autoklaven mit Reinigungssäulen für das 1,3-Butadien. In dieser Anlage konnten 1.1 kg Monomer quantitativ umgesetzt werden.

Die beiden Polymere Bayer 19 und Bayer 20 unterscheiden sich in ihrem Aufbau grundlegend von den anderen synthetisierten Polymeren. In der Regel wurden alle Monomere im Lösungsmittel vorgelegt und dann durch die Zugabe von *sec*-BuLi initiiert. Dabei entstehen Polymere mit der bereits weiter oben beschriebenen Konstitution. Bei den Polymeren Bayer 19 und Bayer 20 handelt es sich hingegen um Dreiblockcopolymere. Zuerst wurde ein 1,4-Polybutadien mit $M_n = 50.000$ g/mol homopolymerisiert. Danach wurde die benötigte Menge an 5-(*N,N*-Dimethylamino)-isopren zugegeben und nach dessen vollständigem Umsatz Styrol und 1,3-Butadien statistisch copolymerisiert. Durch den Anfangsblock wurde die Löslichkeit des Polymeren in n-Hexan stark verbessert, wodurch der Gewichtsanteil an Styrol im statistischen Endblock auf 50 Gewichtsprozent gesteigert werden konnte, weshalb bei diesen Polymeren auch die Glasstemperatur für den statistischen Teil deutlich höher liegt als bei den Vergleichspolymeren.

Für die Vulkanisation bei 160°C wurden ein Blend aus 75 Gewichtsteilen SBR und 25 Gewichtsteilen eines 1,4-Polybutadiens mit 11 Prozent Vinylgehalt hergestellt. Bei den Messungen zeigte sich, daß die Laufeigenschaften im Vergleich zu einem unmodifizierten handelsüblichen Lösungs-SBR deutlich besser sind. Je nach Zusammensetzung des Vulkanisates geht der Abrieb um bis zu 40 Prozent zurück bei gleichem Rollwiderstand und Naßhaftung.¹³ Die Ergebnisse der Kooperation wurden von der Bayer AG zum Patent angemeldet.

4.6 Zusammenfassung

Durch die Zugabe von THF können aminoisoprenfunktionalisierte Lösungs-SBRs hergestellt werden, bei denen der Anteil an 5-(*N,N*-Dialkylamino)isopren bei 1 mol% liegt. Dabei dient das THF als Randomizer für eine statistische Copolymerisation von Styrol und 1,3-Butadien. Aus diesem Grund können auch statistische Copolymere mit 5-(*N,N*-Diethylamino)- und 5-(*N,N*-Dipropylamino)isopren synthetisiert werden. Bei letzteren wird der Vinylgehalt des Butadiens ausschließlich von der Menge des zugesetzten THF bestimmt. Außerdem bewirkt THF eine Erhöhung der Polymerisationsgeschwindigkeit. Im Vergleich des Terpolymerisationsverhaltens

zwischen den unterschiedlichen 5-(*N,N*-Dialkylamino)isoprenen findet man, daß mit wachsender Raumerfüllung der Alkylseitenketten am Stickstoff zu Beginn der Polymerisation mehr 1,3-Butadien und Styrol eingebaut wird. Dies bedeutet, daß der vollständige Umsatz des 5-(*N,N*-Dialkylamino)isoprens erst bei höherem Gesamtumsatz erfolgt ist.

Die rheologischen Eigenschaften der Polymere werden wegen des geringen Anteils an 5-(*N,N*-Dialkylamino)isopren durch Wechselwirkungen zwischen den Aminogruppen nicht beeinflusst. Die dynamische Viskosität steigt proportional mit $M_w^{3.48}$, was dem theoretischen Exponenten 3.4 sehr nahe kommt. Des weiteren nimmt die stationäre Nachgiebigkeit mit zunehmender Molekulargewichtsverbreiterung zu. Vergleicht man die Laufeigenschaften von aminofunktionalisierten SBRs mit handelsüblichen Polymeren, so zeigen erstere ein deutlich verbessertes Abriebverhalten bei gleichbleibendem Rollwiderstand und Naßhaftung.

4.7 Literatur

- ¹ I. Kuntz, *J. Polym. Sci.*, **54**, 569 (1961)
- ² H.L. Hsieh, W.H. Glaze, *Rubber Chem. Technol.*, **43**, 22 (1970)
- ³ V.G. Rakova, A.A. Korotkov,
Doklady Akad. Nauk., **119**, 982 (1958)
- ⁴ R. Ohlinger, F. Bandermann, *Makromol. Chem.*, **181**, 1935 (1980)
- ⁵ A.A. Krotov, N.N. Chesnokova,
J. Polym. Sci. USSR (Engl. Trans.), **2**, 284 (1961)
- ⁶ M. Morton, F. Ells, *J. Polym. Sci.*, **61**, 25 (1962)
- ⁷ A.F. Johnson, D.J. Worsfold, *Makromol. Chem.*, **85**, 273 (1965)
- ⁸ G. Wittig, F.J. Meyer, M. Lange, *Ann.*, **571**, 167 (1951)
- ⁹ R.N. Young, L.J. Fetters, J.S. Huang, R. Krishnamoorti,
Polym. Int., **33**, 217 (1994)
- ¹⁰ D.J. Kelley, A.V. Tobolsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 1597 (1959)
- ¹¹ C.F. Wofford, H.L. Hsieh, *J. Polym. Sci.*, **Part A 7**, 461 (1969)
- ¹² R. Morschhäuser, *Dissertation* (Mainz, April 1997)
- ¹³ Dr. Th. Scholl, BAYER AG, *persönliche Mitteilung*
- ¹⁴ J.D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, 3rd Edition, J. Wiley & Sons Inc.,
New York (1989)
- ¹⁵ K. Morita, A. Nakayama, Y. Ozawa, N. Oshima, R. Fujio, T. Fujimaki,
Polymer Preprints, **37**, 700 (1996)
- ¹⁶ T. Toshihiro, I. Hattori, F. Tsutsumi, *Polymer Preprints*, **37**, 686 (1996)
- ¹⁷ W.H. Waddel, L.R. Evans, *Rubber Chemistry and Technology*, **69**, 377 (1996)
- ¹⁸ W.C. Fultz, L.R. Evans, J.M. Huber, *Rubber World*, **218**, 39 (1998)

Kapitel 5

Experimenteller Teil

5.1 Chemikalien

Die in den Reaktionen verwendeten Chemikalien wurden, sofern nicht anders angegeben, in der käuflichen Qualität ohne weitere Reinigung verwendet. Bei Arbeiten an der Stickstofflinie wurde mit Oxisorb getrockneter Stickstoff verwendet.

5.2 Synthese der 5-(*N,N*-Dialkylamino)isoprene

5.2.1 Darstellung von trans-1,4-Dibrom-2-methyl-but-2-en

In einem 2l Dreihalskolben mit Tropftrichter, Innenthermometer und Magnetrührer werden 408 g (6 mol) Isopren vorgelegt. Mittels Aceton-Trockeneis-Kühlung wird das Isopren auf -50°C gekühlt. Unter starkem Rühren tropft man 906 g (6 mol) Brom langsam zu. Dabei ist es wichtig, daß die Temperatur kontinuierlich bis auf etwa -20°C ansteigt, damit die entstehenden Dibromide in der Lösung nicht ausfrieren. Die Umsetzung verläuft quantitativ und das orangerote Produkt kann ohne weitere Aufarbeitung für die anschließende Eliminierung eingesetzt werden.

Sdp. (3 mbar): 35-40°C

¹H-NMR (250MHz, CDCl₃): δ = 5.87 (t, 1H, CH=C), 3.95 (s, 2H, CH-CH₂Br), 3.92 (s, 2H, C-CH₂Br), 1.83 (s, 3H, CH₃)

5.2.2 Darstellung von 2-Brommethyl-1,3-butadien

In einer Destillationsapparatur mit 20 cm Vigreuxkolonne und Magnetrührer werden in einem 1l-Rundkolben 342 g (1.5 mol) 1,4-Dibrom-2-methyl-but-2-en und 320 g (2.5 mol) 1,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydro-2(1H)-pyrimidon (DMPU) vorgelegt. Unter heftigem Rühren wird das Reaktionsgemisch bei einem angelegten Vakuum von 100 mbar in einem auf 180 °C vorgeheizten Ölbad erhitzt. Nach kurzer Zeit verfärbt sich das Reaktionsgemisch schwarz und eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit beginnt zu destillieren. Das Produkt siedet dabei in einem relativ breiten Siedeintervall von 50-75 °C (100 mbar). Das erhaltene Produkt besteht aus 5 Isomeren, wovon circa 50% 2-Brommethyl-1,3-butadien ausmachen.

Ausbeute: ca. 100 g (0.68 mol) an Isomerengemisch (45% der Theorie)

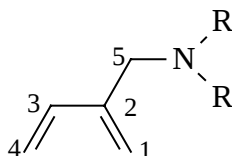
Sdp.(100 mbar): 50-75 °C, Lit.: 35-37 °C (27 mmHg)

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 6.32 (dd, 1H, CH₂=CH), 5.45-5.22 (m, 4H, CH₂=C), 4.09 (s, 2H, CH₂-Br)

5.2.3 Darstellung von 5-(N,N-Dialkylamino)isopren aus 2-Brommethyl-1,3-butadien

In einem 1l Rundkolben mit Tropftrichter und Magnetrührer werden 147 g (0.5 mol) 2-Brommethyl-1,3-butadien vorgelegt. Unter kräftigem Rühren und Eiskühlung werden 1 mol des betreffenden sekundären Amins langsam zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird die Lösung für 1 Stunde weiter gerührt. Die Reaktionslösung wird mit 100 ml halbgesättigter Natriumhydroxidlösung versetzt, um das sekundäre Amin in der wässrigen Phase zu lösen. Die wässrige Phase wird abgetrennt. Die organische Phase wird anschließend mit 75 ml halbkonzentrierter Salzsäure versetzt. Das 5-(N,N-Dialkylamino)isopren löst sich als sein Hydrochlorid in der wässrigen Phase. Diese wird abgetrennt und zweimal mit jeweils 30 ml Diethylether ausgeschüttelt. Durch vorsichtige Zugabe von NaOH-Plätzchen wird das 5-(N,N-Dialkylamino)isopren freigesetzt und scheidet sich als organische Phase ab. Die wässrige Phase wird zweimal mit jeweils 30 ml Diethylether ausgeschüttelt. Die

organischen Phasen werden vereinigt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Produkt wird durch Vakuumdestillation gereinigt.



5-(*N,N*-Dimethylamino)isopren: Sdp: 112°C (40°C / 20 mbar); $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 6.34 (dd, 1H; $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 5.37 (d, 1H; $\text{HCH}=\text{CH}$ trans), 5.10, 5.08 (ds, 2H; $\text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2$), 5.05 (d, 1H; $\text{HCH}=\text{CR}_2$ cis), 2.98 (s, 2H; $\text{H}_2\text{C}-\text{N}$), 2.17 (s, 6H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$) $^{13}\text{C-NMR}$ (62.5 MHz, CDCl_3): δ = 144.1 (C-2), 137.5 (C-3), 117.8 (C-1), 114.3 (C-4), 58.0 (C-5), 43.5 ($\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$)

5-(*N,N*-Diethylamino)isopren: Sdp: 48°C (20 mbar); $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 6.34 (dd, 1H; $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$); 5.40 (d, 1H; $\text{HCH}=\text{CH}$); 5.15, 5.08 (d br. s, 2H; $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 5.02 (d, 1H; $\text{HCH}=\text{CH}$, cis), 3.01 (br. s, 2H; $\text{H}_2\text{C}-\text{N}$), 2.51 (q, 4H; $\text{N}-(\text{CH}_2-\text{CH}_3)_2$), 0.95 (t, 6H; $\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}_3)_2$): $^{13}\text{C-NMR}$ (62.5 MHz, CDCl_3): δ = 144.0 (C-2), 137.1 (C-3), 117.0 (C-4), 114.0 (C-1), 55.2 (C-5), 45.0 ($\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}_3)_2$), 11.8 ($\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}_3)_2$)

5-(*N,N*-Dipropylamino)isopren: Sdp: 80-83°C (20 mbar); $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 6.38 (dd, 1H; $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$); 5.42 (d, 1H; $\text{HCH}=\text{CH}$ trans); 5.19, 5.10 (d br. s, 2H; $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$), 5.04 (d, 1H; $\text{HCH}=\text{CH}$, cis), 3.11 (br. s, 2H; $\text{H}_2\text{C}-\text{N}$), 2.36 (q, 4H; $\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3)_2$), 1.35 (m, 4H; $\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3)_2$), 0.88 (t, 6H; $\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3)_2$): $^{13}\text{C-NMR}$ (62.5 MHz, CDCl_3): δ = 144.1 (C-2), 137.9 (C-3), 116.2 (C-4), 113.8 (C-1), 56.6 (C-5), 53.9 ($\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3)_2$), 20.7 ($\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3)_2$), 11.8 ($\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3)_2$)

5-(*N,N*-Diisopropylamino)isopren: Sdp: 60°C (20 mbar); $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 6.40 (dd, 1H; $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$); 5.36 (d, 1H; $\text{HCH}=\text{CH}$ trans); 5.35, 5.10 (d br. s, 2H; $\text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2$), 5.00 (d, 1H; $\text{HCH}=\text{CH}$, cis), 3.01 (br. s, 2H; $\text{H}_2\text{C}-\text{N}$), 2.51 (q, 4H; $\text{N}-(\text{CH}_2-\text{CH}_3)_2$), 0.95 (t, 3H; $\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}_3)_2$): $^{13}\text{C-NMR}$ (62.5 MHz, CDCl_3): δ = 145.9 (C-2), 138.2 (C-3), 116.2 (C-4), 112.6 (C-1), 46.5 (C-5), 48.1 ($\text{N}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$), 20.6 ($\text{N}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$)

5-(3-(methylamino)-propionsäurenitril)isopren: Sdp: 53°C ($2 \cdot 10^{-3}$ mbar); $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 6.36 (dd, 1H; $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$); 5.45 (d, 1H; $\text{HCH}=\text{CH}$ trans); 5.35, 5.17 (d br. s, 2H; $\text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2$), 5.01 (d, 1H; $\text{HCH}=\text{CH}$, cis), 3.15 (br. s, 2H; $\text{H}_2\text{C}-\text{N}$), 2.71 (t, 2H; $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$), 2.47 (t, 2H; $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$), 2.26 (s, 3H; $\text{N}-\text{CH}_3$); $^{13}\text{C-NMR}$ (62.5 MHz, CDCl_3): δ = 142.5 (C-2), 137.1 (C-3), 118.1 (C-4), 114.7 (C-1), 66.2 (C-5), 118.8 (-CN), 59.4 ($\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$), 41.6 ($\text{N}-\text{CH}_3$), 16.0 ($\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$)

5.3 Anionische Polymerisationen

5.3.1 Reinigung des Lösungsmittels

In einem 6l Kolben mit Rückflußkühler wird n-Hexan über CaH_2 und unter N_2 -Schutzgas mindestens dreimal mehrere Stunden unter Rückfluß aufgeköcht und dann unter N_2 -Begasung auf Raumtemperatur abgekühlt. Anschließend wird das Lösungsmittel destillativ in einen weiteren 6l Kolben überführt und dort erneut mindestens dreimal über einer NaK-Legierung aufgeköcht. Danach kann das n-Hexan ohne weitere Reinigung für die anionische Polymerisation verwendet werden.

5.3.2 Reinigung der 5-(*N,N*-Dialkylamino)isoprene

An einer Hochvakuumlinie wird in einem 100 ml Kolben das betreffende 5-(*N,N*-Dialkylamino)isopren vorgelegt. Der Kolben wird mittels flüssigem Stickstoff abgekühlt, evakuiert und anschließend wieder auf Raumtemperatur erwärmt. Dieser Zyklus wird dreimal wiederholt, um das Monomer zu entgasen. In einem zweiten 100 ml Kolben werden 10 ml einer 1 molaren Dibutylmagnesium-Lösung in n-Hexan/Cyclohexan vorgelegt und vom Lösungsmittel befreit. Auf das so getrocknete Dibutylmagnesium wird die benötigte Menge Aminoisopren unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff aufkondensiert. Die Lösung färbt sich nach dem Auftauen sofort gelb und wird für circa 30 Minuten gerührt. Danach wird das

Aminoisopren in einen weiteren 100ml Kolben einkondensiert und das so gereinigte Monomer wird im N₂-Gegenstrom mittels einer Spritze entnommen.

5.3.3 Reinigung von 1,3-Butadien

Das 1,3-Butadien wird aus der Gasbombe über zwei Reinigungssäulen in einen geeigneten Druckautoklaven einkondensiert und dort über Dibutylmagnesium mehrere Stunden bei Raumtemperatur gerührt. In der ersten Reinigungssäule befindet sich Molsieb der Porengröße 3 Å, um Restwasser zu entfernen. Die zweite Reinigungssäule ist mit basischem Aluminiumoxid gefüllt, um den Stabilisator und saure Verunreinigungen zu entfernen. Über Stahlkappilaren kann anschließend das 1,3-Butadien in das Reaktionsgefäß überführt werden.

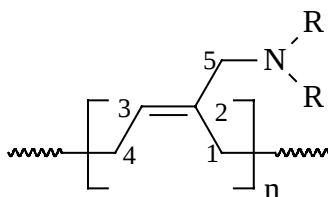
5.3.4 Reinigung von Styrol

Die Reinigung von Styrol verläuft analog zu der Vorschrift in Abschnitt 5.3.2. Die benötigte Menge an Styrol wird anschließend in eine Glasampulle einkondensiert und diese dann mit dem Reaktionsgefäß verbunden.

5.3.5 Darstellung der Copolymere aus 5-(*N,N*-Dialkylamino)isopren

In einem temperierbaren Rührautoklaven werden Lösungsmittel und Monomere vorgelegt. Die gewünschte Reaktionstemperatur wird mittels eines Kryo- oder Thermostaten eingeregelt. Anschließend wird die anionische Polymerisation durch die Zugabe der berechneten Menge an *sec*-BuLi initiiert. Am Ende der Reaktion wird die Polymerisation durch einige Milliliter entgastes Methanol abgebrochen.

Die ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Daten der Copolymere setzen sich additiv aus den Spektren der entsprechenden Homopolymere zusammen, weshalb diese anstatt der Spektren der einzelnen Copolymere aufgelistet werden.



Poly-[5-(*N,N*-Dimethylamino)isopren] $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 5.31 (br. s, 1H; $\text{R}_2\text{C}=\text{CH}$ trans), 5.28 (br. s, 1H; $\text{R}_2\text{C}=\text{CH}$ cis), 5.00, 4.84 (br. ds, 2H; $\text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{RCH}_2$ 4,3-Einheiten), 2.82 (s, 2H; $\text{C}-\text{CH}_2-\text{NR}_2$ trans), 2.71 (s, 2H; $\text{C}-\text{CH}_2-\text{NR}_2$ cis), 2.12 (s, 6H; $\text{R}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.12 (br. s, 4H; $\text{R}-\text{CH}_2$ -allyl) $^{13}\text{C-NMR}$ (62.5 MHz, CDCl_3): δ = 136.6 (C-2), 128.4 (C-3), 66.5, 50.7 (C-5), 35.7, 28.7 (C-1), 26.2 (C-4), 46.3 ($\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$)

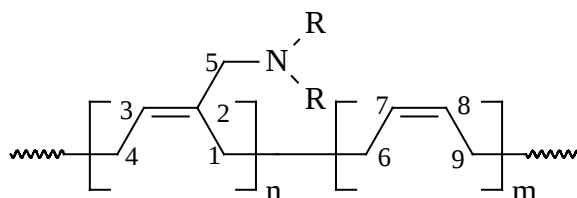
Poly-[5-(*N,N*-Diethylamino)-isopren] $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 5.28 (br. s, 1H; $\text{R}_2\text{C}=\text{CH}$ trans), 5.25 (br. s, 1H; $\text{R}_2\text{C}=\text{CH}$ cis), 5.01, 4.81 (br. ds, 2H; $\text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{RCH}_2$ 4,3-Einheiten), 2.91 (s, 2H; $\text{C}-\text{CH}_2-\text{NR}_2$ trans), 2.82 (s, 2H; $\text{C}-\text{CH}_2-\text{NR}_2$ cis), 2.38 (q, 4H; $\text{R}-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 2.08 (br. s, 4H; $\text{R}-\text{CH}_2$ -allyl), 0.95 (q, 6H; $\text{R}-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$) $^{13}\text{C-NMR}$ (62.5 MHz, CDCl_3): δ = 137.3 (C-2), 127.8 (C-3), 59.9, 50.8 (C-5), 46.4 ($\text{R}-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 35.5, 28.5 (C-1), 26.7 (C-4), 11.7 ($\text{R}-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$)

Poly-[5-(*N,N*-Dipropylamino)-isopren] $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 5.28 (br. s, 1H; $\text{R}_2\text{C}=\text{CH}$ trans), 5.25 (br. s, 1H; $\text{R}_2\text{C}=\text{CH}$ cis), 4.97, 4.78 (br. ds, 2H; $\text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{RCH}_2$ 4,3-Einheiten), 2.91 (s, 2H; $\text{C}-\text{CH}_2-\text{NR}_2$ trans), 2.82 (s, 2H; $\text{C}-\text{CH}_2-\text{NR}_2$ cis), 2.25 (s, 6H; $\text{R}-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 2.08 (br. s, 4H; $\text{R}-\text{CH}_2$ -allyl), 1.43 (s, 4H; $\text{R}-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 0.84 (s, 6H; $\text{R}-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$) $^{13}\text{C-NMR}$ (62.5 MHz, CDCl_3): δ = 137.5 (C-2), 127.8 (C-3), 61.2, 52.9 (C-5), 55.6 ($\text{R}-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 35.6, 28.5 (C-1), 27.0 ($\text{R}-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 12.0 ($\text{R}-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$)

Poly-[5-(*N,N*-Diisopropylamino)-isopren] $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 5.28 (br. s, 1H; $\text{R}_2\text{C}=\text{CH}$), 3.00, 2.94 (br. s, 4H; $\text{C}-\text{CH}_2-\text{NR}_2$, $\text{R}-\text{N}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.08 (br. s, 4H; $-\text{CH}_2$ -allyl), 0.94 (s, 12H; $\text{R}-\text{N}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$) $^{13}\text{C-NMR}$ (62.5 MHz, CDCl_3): δ = 138.5 (C-2), 127.1 (C-3), 50.9 (C-5), 46.4 ($\text{R}-\text{N}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$), 28.5 (C-1), 27.0 (C-4), 20.2 ($\text{R}-\text{N}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$)

5.3.6 Darstellung der Copolymere aus 5-(*N,N*-Dialkylamino)isopren und 1,3-Butadien

Wie bei der Copolymerisation der 5-(*N,N*-Dialkylamino)isoprene werden die entsprechenden Monomere und das Lösungsmittel im Rührautoklaven vorgelegt und mit *sec*-BuLi gestartet. Dabei erwies es sich als günstig zuerst das 5-(*N,N*-Dialkylamino)isopren und dann das 1,3-Butadien in den Reaktor einzubringen, da bei einer Reaktionstemperatur von 40°C das 1,3-Butadien einen beträchtlichen Eigendruck besitzt.



Poly-[5-(*N,N*-Dimethylamino)isopren-co-butadien] $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3):
 $\delta =$ 5.48 (br. s, 1H; $-\text{CH}=\text{CH}_2$ B_{1,2}), 5.31 (br. s, 3H; $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2$, $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CR}-\text{CH}_2$), 4.95 (br. m, 4H; $-\text{CH}=\text{CH}_2$ B_{1,2}, $-\text{CR}=\text{CH}_2$ AM_{4,3}), 2.81 (s, 1H; $\text{C}-\text{CH}_2-\text{NR}_2$ trans), 2.71 (s, 1H; $\text{C}-\text{CH}_2-\text{NR}_2$ cis), 2.14 (s, 6H; $-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.10 (s, 4H; $-\text{CH}_2$ -allyl AM_{4,1}), 2.00 (br. s., 4H; $-\text{CH}_2$ -allyl B_{4,1}), 1.24 (br. s, 3H; $-\text{CRH}-\text{CH}_2-$ B_{1,2})

Poly-[5-(*N,N*-Diethylamino)-isopren-co-butadien] $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3):
 $\delta =$ 5.53 (br. s, 1H; $-\text{CH}=\text{CH}_2$ B_{1,2}), 5.39 (br. m, 3H; $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2$, $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CR}-\text{CH}_2$), 4.98 (br. m, 4H; $-\text{CH}=\text{CH}_2$ B_{1,2}, $-\text{CR}=\text{CH}_2$ AM_{4,3}), 2.91 (s, 1H; $\text{C}-\text{CH}_2-\text{NR}_2$ trans), 2.83 (s, 1H; $\text{C}-\text{CH}_2-\text{NR}_2$ cis), 2.39 (q, 4H; $\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}_3)_2$), 2.01 (br. s, 8H; $-\text{CH}_2$ -allyl AM_{4,1}, B_{1,4}), 1.29 (br. s, 3H; $-\text{CRH}-\text{CH}_2-$ B_{1,2}), 0.98 (t, 6H; $\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}_3)_2$)

Poly-[5-(*N,N*-Dipropylamino)-isopren-co-butadien] $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3):
 $\delta =$ 5.53 (br. s, 1H; $-\text{CH}=\text{CH}_2$ B_{1,2}), 5.39 (br. m, 3H; $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2$, $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CR}-\text{CH}_2$), 4.97 (br. m, 4H; $-\text{CH}=\text{CH}_2$ B_{1,2}, $-\text{CR}=\text{CH}_2$ AM_{4,3}), 2.89 (s, 1H; $\text{C}-\text{CH}_2-\text{NR}_2$ trans), 2.81 (s, 1H; $\text{C}-\text{CH}_2-\text{NR}_2$ cis), 2.23 (q, 4H; $\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3)_2$),

2.01 (br. s, 8H; $-\text{CH}_2\text{-allyl}$ AM_{4,1}, B_{1,4}), 1.38 (N(CH₂-CH₂-CH₃)₂), 1.26 (br. s, 3H; $-\text{CRH-CH}_2\text{-}$ B_{1,2}), 0.83 (t, 6H; N(CH₂-CH₂-CH₃)₂)

Poly-[5-(*N,N*-Diisopropylamino)-isopren-co-butadien] ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 5.53 (br. s, 1H; $-\text{CH}=\text{CH}_2$ B_{1,2}), 5.39 (br. m, 3H; CH₂-CH=CH-CH₂, CH₂-CH=CR-CH₂), 4.98 (br. m, 4H; $-\text{CH}=\text{CH}_2$ B_{1,2}, $-\text{CR}=\text{CH}_2$ AM_{4,3}), 2.92 (m, 4H; C-CH₂-NR₂, N(CH(CH₃)₂)₂), 2.05 (br. s, 8H; $-\text{CH}_2\text{-allyl}$ AM_{4,1}, B_{1,4}), 1.25 (br. s, 3H; $-\text{CRH-CH}_2\text{-}$ B_{1,2}), 0.95 (d, 6H; N(CH(CH₃)₂)₂)

5.3.7 Darstellung der Terpolymere von 5-(*N,N*-Dialkylamino)isopren mit Styrol und 1,3-Butadien

Alle drei Monomere und das Lösungsmittel werden im Rührautoklaven vorgelegt. Dabei sollte, wie im Falle der Copolymere aus 5-(*N,N*-Dialkylamino)isopren und 1,3-Butadien, das 1,3-Butadien als letztes Monomer in den Autoklaven gegeben werden. Nach der Initiierung durch *sec*-BuLi wird sofort die notwendige Menge an THF der Reaktionslösung zugefügt. Bei der Polymerisation von größeren Mengen an Monomer steigt die Temperatur durch die frei werdende Reaktionswärme schnell an. Aus diesem Grund ist es ratsam den Rührautoklaven abzukühlen, wenn die Temperatur der Lösung 60°C überschreitet. Bei der Synthese der Terpolymere ist weiterhin darauf zu achten, daß der molare Anteil an Styrol einen Wert von 25-26% nicht überschreitet, da ansonsten nach dem vollständigen Umsatz von 1,3-Butadien das nicht umgesetzte Styrol am Ende blockcopolymerisiert. Durch Methanolzugabe wird schließlich die Polymerisation abgebrochen.

5.4 Analytik

NMR-Spektroskopie:

Zur Bestimmung der Copolymerzusammensetzung und der Mikrostruktur der Polymere wurden standardmäßig ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren aufgenommen. Alle Messungen wurden an Spektrometern der Firma Bruker (Bruker AC90, Bruker

AC200, Bruker AC250 und Bruker AC400) durchgeführt. Als Lösungsmittel dienten Deuteriochloroform (CDCl_3) und Deuterobenzol (C_6D_6) der Firma Deutero-GmbH.

DSC-Messungen:

Zur Bestimmung der Glastemperatur wurden die Proben an einer DSC7 der Firma Perkin Elmer vermessen. Alle Spektren wurden basislinienkorrigiert und als Eichsubstanzen wurden Chloroform und Indium verwendet. Die Proben wurden mit drei unterschiedlichen Heizraten vermessen (20, 30 und 40 K/min) und die Glastemperatur durch Extrapolation auf die Heizrate 0 K/min bestimmt.

GPC-Messungen:

Als GPC diente eine mit Polystyrolstandards geeichte Anlage der Firma Waters unter Verwendung von vernetzten Polyester-Säulen („GRAM-Säulen“) mit Porengrößen von 1000 Å, 3000 Å und 10.000 Å der Firma Polymer-Standard-Service „PSS“. Zur Probenvorbereitung wurden 2 mg Polymer in 1 ml THF gelöst, dem Toluol als interner Standard zugesetzt war.

Rheologiemessungen:

Alle dynamisch-mechanischen Messungen wurden an einem ARES Rheometer (Advanced Rheometric Expansion System) der Firma Rheometrics durchgeführt. Zur Bestimmung der Glastemperatur wurden Edelstahlplatten mit einem Durchmesser von 8 mm verwendet. Zur Erstellung der Masterkurven wurden 25 mm Edelstahlplatten genutzt. Zur Probenvorbereitung wurden konzentrierte Lösungen der Polymere in Chloroform hergestellt und diese in Teflonschälchen gegeben. Das Lösungsmittel wurde bei Raumtemperatur langsam abdampfen gelassen und die Filme anschließend für mehrere Tage im Hochvakuum getrocknet. Die Messungen wurden unter Stickstoff als Schutzgas durchgeführt, um ein frühzeitiges Vernetzen der Polymere zu unterdrücken.

Kapitel 6

Zusammenfassung

Durch die Einführung einer Aminofunktion in Diene entstehen polare Monomere, die einen Zugang zu neuartigen Polymeren mit vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten bieten. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Homo- und Copolymere mit 5-(*N,N*-Dialkylamino)isoprenen in *n*-Hexan und THF synthetisiert.

Es konnte gezeigt werden, daß bei erhöhten Temperaturen in unpolaren Lösungsmitteln Nebenreaktionen auftreten, die unter diesen Bedingungen bei längeren Reaktionszeiten keinen vollständigen Umsatz erlauben. Eine alkyllithium-initiierte Polymerisation in THF ist nur bedingt möglich, da die Geschwindigkeit der Polymerisation sehr niedrig ist. Im Unterschied zu unpolaren Lösungsmitteln läßt sich die Polymerisation in THF mit einer Reaktionskinetik erster Ordnung bezüglich der Monomerkonzentration beschreiben.

Bei der Copolymerisation der 5-(*N,N*-Dialkylamino)isoprene in *n*-Hexan wird die Konstitution des Copolymeren durch den Raumbedarf der Alkylseitenketten am Stickstoff bestimmt. Je größer dieser Unterschied ist, desto blockartiger ist die Primärstruktur des Copolymeren.

Die Untersuchungen zur Copolymerisation von 5-(*N,N*-Dialkylamino)isopren mit 1,3-Butadien ergeben, daß zu Beginn der Polymerisation hauptsächlich das polare Aminoisopren eingebaut wird. Dabei entstehen je nach Derivat des 5-(*N,N*-Dialkylamino)isoprens Gradienten- oder Blockcopolymere mit unterschiedlichem 1,2-Anteil der Butadieneinheiten. Mit kinetischen Experimenten konnte gezeigt werden, daß durch intra- und intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den Aminfunktionen und dem lebenden Kettenende sowohl die Löslichkeit der lebenden Polymere als auch die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflusst wird. Für die verschiedenen Aminoisoprene konnten die Copolymerisationsparameter mit 1,3-Butadien bestimmt

werden. Bei rheologischen Untersuchungen wurden Hinweise auf eine assoziative Wechselwirkung der Aminogruppen in der Polymerschmelze und für eine Mikrophasenseparation gefunden.

Bei der anionischen Terpolymerisation von 5-(*N,N*-Dialkylamino)isopren mit Styrol und 1,3-Butadien in *n*-Hexan können durch die Zugabe kleiner Mengen an THF polar modifizierte Lösungs-SBRs synthetisiert werden. Zusätzlich erhöht die Anwesenheit von THF die Geschwindigkeit der Terpolymerisation. Die Ergebnisse einer Kooperation mit der Bayer AG zeigen, daß diese neuartigen polar modifizierten Lösungs-SBRs in Kautschukmischungen für Profilreifen gegenüber handelsüblichen Polymeren deutlich verbesserte Eigenschaften besitzen.

Summary

The incorporation of amine functions into diene monomers leads to polar monomers which provide access to new polymers with a wide range of properties. Within this work homo- and copolymers of 5-(*N,N*-dialkylamino)isoprenes were prepared in *n*-hexane and THF.

It is shown that side reactions occur in nonpolar solvents at elevated temperatures, which prevent full conversion. A polymerization in THF - initiated with alkyllithium - is extremely slow. In contrast to nonpolar solvents it shows first order kinetics with respect to the concentration of monomers.

In the copolymerization of 5-(*N,N*-dialkylamino)isoprenes in *n*-hexane the composition of the copolymers is strongly dependent on the steric effects of the alkyl side chains of the amino group. For larger differences in the bulkiness of the alkyl side chains the structures are more blocklike.

During the copolymerization of 5-(*N,N*-dialkylamino)isoprene with 1,3-butadiene one finds that the polar aminoisoprene is incorporated first into the polymer. On varying the dialkylaminogroup, copolymers with tapered or blocklike structures are obtained which contain different 1,2-contents of butadiene.

Kinetic experiments show that the solubility of the living polymer and the rate of propagation are dependent on intra- and intermolecular interactions between the amino functions and the living chain ends. The reactivity ratios in the copolymerization with 1,3-butadiene were determined. Rheological experiments

indicate an interaction of the dialkylamino groups in the polymer melt as well as microphase separation.

Polar modified solution SBRs were synthesized by anionic terpolymerization of 5-(*N,N*-dialkylamino)isoprenes with styrene and 1,3-butadiene in *n*-hexane, with an addition of small amounts of THF. By comparing the kinetic experiments in the absence and presence of THF an increase of the rate of propagation is found for the statistical copolymerization of styrene with 1,3-butadiene. In a cooperation with BAYER AG these new polarmodified solution SBRs were investigated in rubber mixtures and an enhancement of properties compared to conventional polymers used for profile tires was found.

Danksagung

An dieser Stelle danke ich allen herzlich, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt...

Prof. Dr. R. Stadler für die interessante Themenstellung, die freundliche Aufnahme in seinen Arbeitskreis, seine Unterstützung und die vielen anregenden Diskussionen im Laufe der Arbeit. Leider konnte Herr Stadler die Fertigstellung dieser Dissertation nicht mehr erleben. Ich hoffe jedoch, das Thema in seinem Sinne weitergeführt zu haben.

Prof. A. Müller für die prompte Bereitschaft zur Weiterbetreuung und die engagierten Diskussionen am Ende der Arbeit.

Dr. V. Abetz für die kritische Durchsicht meines Manuskriptes.

Lydia Braun und Annette Krökel für die wertvolle Unterstützung bei der Monomersynthese.

Prof. Dr. Liane de Lucca Freitas, Harald Schmitz und Stefan Stangler, die mir bei Problemen mit der Rheologie tatkräftig weitergeholfen haben. Kirsten Markgraf und Alexander Böker für die vielen Messungen und Auswertungen der GPC-Proben. Alexander Böker für die XPS-Messungen während seiner Zeit bei BAYER. Astrid Göpfert, für die leider erfolglosen Versuche meine Proben für TEM-Aufnahmen zu schneiden.

Allen Kolleginnen und Kollegen unseres Arbeitskreises in Mainz und Bayreuth, insbesondere Thomas Geiger, Claudius Neumann, Holger Schmalz, Kerstin Matussek und Thomas Breiner für die gute Arbeitsatmosphäre und die vielen nicht-chemischen Gespräche.

Mein ganz besondere Dank gilt weiterhin Katja Loos, die mit unzähligen kleinen und großen Hilfen mich und den Fortgang der Arbeit stets unterstützt hat.

Meinen Eltern und meinem Bruder danke ich für die unentbehrliche Hilfe während meines Studiums.