

# **Polarmodifikation von Butadienkautschuk mit Polyethylenglykol**

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

im Fach Chemie der Fakultät Biologie, Chemie und Geowissenschaften  
der Universität Bayreuth

vorgelegt von

Mabel Graf

geboren in Regensburg

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 1998 bis Juli 2002 an der Universität Bayreuth am Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie II unter Betreuung von Prof. Dr. Reimund Stadler (†) und Prof. Dr. Axel H. E. Müller durchgeführt.

Vollständiger Abdruck der von der vom Fachbereich Biologie, Chemie und Geowissenschaften der Universität Bayreuth genehmigten Dissertation zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.).

Promotionsgesuch eingereicht am 17. Juli 2002

Tag des wissenschaftlichen Kolloquiums: 28. Oktober 2002

Prüfungsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. Max Herberhold

Erstgutachter: Prof. Dr. Axel H. E. Müller

Zweitgutachter: Prof. Dr. Peter Strohriegl

Prof. Dr. Rainer Schoberth

Prof. Dr. Heinz Hofmann

für Ingrid  
Wolfgang Graf  
Maren  
Lena

Wenn sich der Most auch ganz absurd gebärdet,  
es gibt zuletzt doch noch e' Wein.

*Johann Wolfgang von Goethe*

# Inhaltsverzeichnis

<b>Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und Einheiten</b>	<b>IV</b>
<b>Verzeichnis der Abbildungen und Tabellen</b>	<b>VII</b>
<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Zur Geschichte des Kautschuks</b>	<b>1</b>
<b>1.2 Entwicklungen in der Reifentechnologie</b>	<b>3</b>
1.2.1 Füllstoffe	5
1.2.2 Polarmodifizierte Kautschuke	7
<b>1.3 Motivation und Aufgabenstellung</b>	<b>9</b>
<b>1.4 Literatur</b>	<b>11</b>
<b>2. Anionische Polymerisation</b>	<b>14</b>
<b>2.1 Einführung</b>	<b>14</b>
2.1.1 Monomere, Initiatoren und Lösungsmittel	14
2.1.2 Mechanismus und Reaktionsbedingungen	16
2.1.3 1,1-Diphenylethylen in der anionischen Polymerisation	18
<b>2.2 Polymerisation von 1,3-Butadien</b>	<b>19</b>
2.2.1 Synthese von Polybutadien mit hohem 1,4-Gehalt	22
2.2.2 Apparatur zur anionischen Polymerisation	23
<b>2.3 Literatur</b>	<b>24</b>
<b>3. Modifizierung von Polybutadien mit endfunktionalisierten Polyethylenglykolen</b>	<b>26</b>
<b>3.1 Strategie</b>	<b>26</b>
3.1.1 Modifizierung durch Alkylierung von Polybutadienyllithium	27
3.1.2 Modifizierung durch Addition eines funktionalisierten Polyethers	28
<b>3.2 Besondere Methoden zur Charakterisierung der Polyether und der Copolymere</b>	<b>29</b>
3.2.1 NMR-Spektroskopie	29
3.2.2 Adsorptionschromatographie unter kritischen Bedingungen und deren Kopplung mit GPC	29

<b>3.3</b>	<b>Synthese der endfunktionalisierten Polyether</b>	<b>32</b>
3.3.1	Halogenfunktionalisierte Polyethylenglykole	32
3.3.1.1	<i>Chlorfunktionalisierte Polyethylenglykole</i>	33
3.3.1.2	<i>Bromfunktionalisiertes Polyethylenglykol</i>	35
3.3.1.3	<i>Iodfunktionalisiertes Polyethylenglykol</i>	36
3.3.2	Polyethylenglykole mit Sulfonsäureester-Endgruppe	38
3.3.3	Polyethylenglykole mit nicht homopolymerisierbarer Doppelbindung	40
3.3.3.1	<i>Polyethylenglykol mit Diphenylethylen-Endgruppe</i>	40
3.3.3.2	<i>Benzophenonfunktionalisierte Polyethylenglykole</i>	42
<b>3.4</b>	<b>Copolymer-synthese und Charakterisierung der Reaktionsprodukte</b>	<b>46</b>
3.4.1	Copolymere aus halogenfunktionalisierten Polyethylenglykolen und Polybutadien	46
3.4.1.1	<i>Chlorfunktionalisierte Polyethylenglykole</i>	49
3.4.1.2	<i>Iodfunktionalisiertes Polyethylenglykol</i>	59
3.4.2	Copolymere aus Polyethylenglykol-Sulfonsäureestern und Polybutadien	61
3.4.3	Copolymere aus Polyethylenglykolen mit nicht homopolymerisierbarer Doppelbindung und Polybutadien	63
3.4.3.1	<i>Polyethylenglykol mit Diphenylethylen-Endgruppe</i>	64
3.4.3.2	<i>Polyethylenglykol mit Benzophenon-Endgruppe</i>	67
<b>3.5</b>	<b>Zusammenfassung zur Copolymer-synthese</b>	<b>77</b>
<b>3.6</b>	<b>Literatur</b>	<b>79</b>
<b>4.</b>	<b>Polyethylenglykol-modifizierte Polybutadiene in Kautschukmischungen</b>	<b>81</b>
<b>4.1</b>	<b>Prüfmethoden für Kautschukmischungen und Vulkanisate und deren Signifikanz</b>	<b>81</b>
4.1.1	Prüfungen an unvulkanisierten Materialien	81
4.1.1.1	<i>Mooney-Prüfung</i>	82
4.1.1.2	<i>Defo-Prüfung</i>	82
4.1.2	Prüfung der Vulkanisate	83
4.1.2.1	<i>Statische Prüfungen</i>	83
4.1.2.2	<i>Dynamische Prüfungen</i>	84
4.1.2.3	<i>Abriebprüfung</i>	85
4.1.3	Signifikanz der ermittelten Prüfwerte	86
<b>4.2</b>	<b>Kautschukmischungen und Vulkanisate mit PEG-modifizierten Polybutadienen und deren Eigenschaften</b>	<b>89</b>
4.2.1	Zusammensetzung und Charakterisierung der Mischungen	89
4.2.2	Vulkanisierung der Mischungen und Charakterisierung der Vulkanisate	94
<b>4.3</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>97</b>
<b>4.4</b>	<b>Literatur</b>	<b>98</b>

---

<b>5.</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>99</b>
<b>5.1</b>	<b>Methoden und Geräte</b>	<b>99</b>
5.1.1	NMR-Spektroskopie	99
5.1.2	IR-Spektroskopie	99
5.1.3	Größenausschlusschromatographie (GPC)	99
5.1.4	Flüssigchromatographie unter kritischen Bedingungen und deren Kopplung mit GPC	100
5.1.5	Elementaranalyse	100
5.1.6	Dünnschichtchromatographie	101
5.1.7	Säulenchromatographische Reinigung der Polyethylenglykole	101
<b>5.2</b>	<b>Darstellung der funktionalisierten Polyethylenglykole</b>	<b>102</b>
5.2.1	Reinigung der Edukte und Lösungsmittel	102
5.2.2	Halogenidfunktionalisierte Polyethylenglykole	102
5.2.2.1	<i>Darstellung chlortermierter Polyether</i>	<i>102</i>
5.2.2.2	<i>Synthese des iodfunktionalisierten Polyethylenglykols</i>	<i>103</i>
5.2.3	Darstellung von Polyethern mit Sulfonsäureester-Endgruppe	104
5.2.4	Polyether mit nicht homopolymerisierbarer Doppelbindung	106
5.2.4.1	<i>Diphenylethylenfunktionalisierter Polyether</i>	<i>106</i>
5.2.4.2	<i>Benzophenonfunktionalisierte Polyether</i>	<i>107</i>
<b>5.3</b>	<b>Anionische Polymerisation von 1,3-Butadien</b>	<b>110</b>
5.3.1	Monomer, Lösungsmittel, Initiator und weitere Chemikalien	110
5.3.2	Anlage zur anionischen Polymerisation	111
5.3.3	Polymerisationsreaktion	111
<b>5.4</b>	<b>Reaktion der funktionalisierten Polyethylenglykole mit Polybutadienyllithium</b>	<b>112</b>
5.4.1	Chlor-, iod- und sulfonsäureesterfunktionalisierte Polyether	112
5.4.2	DPE- und benzophenonfunktionalisierte Polyether	114
<b>5.5</b>	<b>Herstellung von Polybutadienen für den Einsatz in Kautschukmischungen</b>	<b>115</b>
<b>6.</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>116</b>
<b>7.</b>	<b>Summary</b>	<b>117</b>

## Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und Einheiten

% d. Th.	Prozent der Theorie
%ig	prozentig (bei Lösungen)
2D	zweidimensional
Abb.	Abbildung
AIBN	Azobis(isobutyro)nitril
BP	Benzophenon
BR	butadiene rubber, Polybutadienkautschuk
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
D	Bruchdehnung
DE <sub>30</sub>	Defo-Elastizität
DH <sub>30</sub>	Defo-Härte
DPE	1,1-Diphenylethylen
ELSD	evaporative light scattering detector
engl.	englisch
E <sub>R</sub>	Rückprallelastizität
exp.	experimentell
g	Gramm
Gew%	Gewichtsprozent
GPC	Gelpermeationschromatographie, Größenausschlußchromatographie
h	Stunde
H <sub>A</sub>	Shore A Härte
Kap.	Kapitel
KFZ	Kraftfahrzeug
konz.	konzentriert

---

LACCC	Flüssigchromatographie unter kritischen Bedingungen
lfd. Nr.	fortlaufende Nummer
m	Masse
ME	Mooney-Einheiten
Mes	Methylsulfonyl-
$M_{\text{gesamt}}$	Gesamtmolekulargewicht
min	Minuten
Mio.	Millionen
ml	Milliliter
ML(1+4)	Mooney-Viskosität
mm	Millimeter
$M_n$	Zahlenmittel des Molekulargewichts
mol%	Molprozent
MPa	Megapascal
$M_w$	Gewichtsmittel des Molekulargewichts
n	molare Menge
NBS	N-Bromsuccinimid
NR	natural rubber, Naturkautschuk
PB	Polybutadien
PEG	Polyethylenglykol
phr	parts per hundred rubber, bezogen auf den Dienkautschukanteil
$P_n$	Polymerisationsgrad
RT	Raumtemperatur
s.	siehe
S.	Seite
SBR	styrene butadiene rubber, Styrol-Butadien-Kautschuk
sec	Sekunden
SET	single electron transfer
spez.	spezifisch
SR	synthetic rubber, Synthesekautschuk
t	Tonne
Tab.	Tabelle
$\tan \delta$	mechanischer Verlustfaktor
theoret.	theoretisch

THF	Tetrahydrofuran
$T_{\text{Koppl.}}$	Kopplungstemperatur
$T_{\text{Misch}}$	Mischtemperatur
$t_{\text{Misch}}$	Mischzeit
Tos	Toluylsulfonyl-
$t_{\text{Vulk.}}$	Vulkanisationszeit
U/min	Umdrehungen pro Minute
UV	ultraviolette Strahlung
v. a.	vor allem
$V_e$	Elutionsvolumen
vgl.	vergleiche
$V_{\text{krit.}}$	kritisches Elutionsvolumen
$\sigma_{300}$	Spannungswert, Spannung bei 300 % Elongation
$\sigma_{\text{max}}$	Bruchspannung

## Verzeichnis der Abbildungen und Tabellen

### Kapitel 1: Einleitung

Abb. 1-1	Strukturen von Naturkautschuk und <i>cis</i> -1,4-Polybutadien.	3
Abb. 1-2	Weltbestand an Kraftfahrzeugen nach dem 2. Weltkrieg bis 1996 und Kautschukverbrauch bis 2000.	4
Abb. 1-3	Zusammenhang zwischen Produkt- und Materialeigenschaften bei Reifen.	5
Abb. 1-4	Funktionelle Monomere zur Copolymerisation mit Kautschukmonomeren.	8
Abb. 1-5	Funktionelle Abbruchreagenzien zur Endfunktionalisierung von SR.	8

### Kapitel 2 Anionische Polymerisation

Abb. 2-1	Teilreaktionen der anionischen Polymerisation am Beispiel eines Vinylmonomeren. 16	
Abb. 2-2	Gleichgewicht der Assoziate der anionischen Kettenenden (Winstein-Spektrum).	18
Abb. 2-3	Reaktion eines Alkylolithium-Kettenendes mit 1,1-Diphenylethylen.	18
Abb. 2-4	Mögliche Mikrostrukturen von Poly(1,3-butadien).	20
Abb. 2-5	Lösungsmittelabhängigkeit der Ladungsverteilung am anionischen Kettenende und Bildung von 1,2- bzw. 1,4-Polydienen.	21
Abb. 2-6	Zur Struktur des anionischen Kettenendes bei der Polymerisation von 1,3-Butadien.	21
Abb. 2-7	<sup>1</sup> H-NMR-Spektrum von Poly(1,3-butadien), polymerisiert mit <i>sec</i> -Butyllithium in <i>n</i> -Hexan bei 50 °C.	22
Abb. 2-8	Apparatur zur anionischen Polymerisation.	23

### Kapitel 3: Modifizierung von Polybutadien mit endfunktionalisierten Polyethylenglykolen

#### Abbildungen:

Abb. 3-1	Schematische Darstellung der Alkylierung einer Organoalkaliverbindung.	27
Abb. 3-2	Kritische Bedingungen für Polybutadien, Eichung der Elutionsvolumina verschiedener Polyethylenglykol-dimethylether und Elugramme der PEG-dimethylether.	31
Abb. 3-3	Darstellung von $\omega$ -Chlor-Polyethylenglykol-monomethylether aus Polyethylenglykol-monomethylether.	34
Abb. 3-4	<sup>13</sup> C-NMR-Spektren von Polyethylenglykol <sup>900</sup> und $\alpha,\omega$ -Dichlor-polyethylenglykol <sup>900</sup> .	34
Abb. 3-5	<sup>13</sup> C-NMR-Spektren von Cl-PEG <sup>900</sup> -Cl und I-PEG <sup>900</sup> -I.	37
Abb. 3-6	Darstellung eines $\alpha,\omega$ -Disulfonyl-polyethylenglykoles.	38
Abb. 3-7	<sup>1</sup> H-NMR-Spektrum von $\alpha,\omega$ -Di-(methylsulfonyl)-polyethylenglykol <sup>900</sup> .	39
Abb. 3-8	Synthese von Polyethylenglykol <sup>900</sup> - $\alpha,\omega$ -di-[4'-(1''-phenyl)ethenyl]benzylether.	41

Abb. 3-9	$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Polyethylenglykol <sup>900</sup> - $\alpha,\omega$ -di-[4'-(1''-phenyl)ethenyl]-benzylether.	41
Abb. 3-10	Darstellung von 4-Brommethylbenzophenon aus 4-Methylbenzophenon.	42
Abb. 3-11	Synthese von Polyethylenglykol- $\alpha,\omega$ -di-[(4'-carboxyphenyl)benzylether].	43
Abb. 3-12	$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Polyethylenglykol <sup>350</sup> - $\omega$ -(4'-carboxyphenyl)-benzylether.	44
Abb. 3-13	Schematische Darstellung der Synthese von Polybutadien-b-Polyethylenglykol unter Verwendung von halogenfunktionalisiertem Polyethylenglykol.	48
Abb. 3-14	Größenausschlusschromatogramme der Polymere <b>1</b> und <b>2</b> und der PB-Precursoren im Vergleich.	50
Abb. 3-15	LACCC-Elugramme der Polymere <b>1</b> und <b>2</b> .	52
Abb. 3-16	2D-Chromatogramm von <b>1</b> .	53
Abb. 3-17	2D-Chromatogramm von <b>2</b> .	54
Abb. 3-18	Bildung von Nebenprodukten durch Metall-Halogen-Austausch, „falsche“ Kopplungen.	55
Abb. 3-19	Produkte der Reaktion von Cl-PEG <sup>750</sup> -OCH <sub>3</sub> mit Polybutadienyllithium und PB-Precursoren bei verschiedenen Reaktionstemperaturen.	56
Abb. 3-20	Produkte der Reaktion von Cl-PEG <sup>900</sup> -Cl mit Polybutadienyllithium und PB-Precursoren bei verschiedenen Reaktionstemperaturen.	57
Abb. 3-21	2D-Chromatogramm des Polymeren <b>3</b> .	60
Abb. 3-22	GPC-Elugramme der Polymere <b>12</b> , <b>13</b> , <b>15</b> und <b>16</b> .	62
Abb. 3-23	GPC-Elugramm des Polymeren <b>18</b> mit Peakfit und Zuordnung der Signale.	65
Abb. 3-24	Bildung höherer Kopplungsprodukte bei der Reaktion von DPE-PEG <sup>900</sup> -DPE und Polybutadienyllithium.	66
Abb. 3-25	Mechanismus der Reaktion von Polybutadienyllithium mit benzophenonfunktionalisiertem PEG und Bildung von Nebenprodukten.	68
Abb. 3-26	Größenausschlusschromatogramme der Polymere <b>19</b> und <b>20</b> und Anteile der gebildeten Produkte.	69
Abb. 3-27	LACCC-Elugramme der Polymere <b>19</b> und <b>20</b> und des bei der Synthese eingesetzten Polyethylenglykols.	70
Abb. 3-28	Zweidimensionales Chromatogramm des Polymeren <b>19</b> .	70
Abb. 3-29	Zweidimensionales Chromatogramm des Polymeren <b>20</b> .	71
Abb. 3-30	Mehrfachankopplung von Polybutadien durch überzählige Bromfunktionalitäten am funktionalisierten Polyethylenglykol.	72
Abb. 3-31	Nukleophile Substitution des Polyethers durch das Polybutadienylanion.	72
Abb. 3-32	Modellreaktion zur Untersuchung der Reaktion von Polybutadienyllithium mit einem Benzylether.	73
Abb. 3-33	Größenausschlusschromatogramm des Polymeren <b>21</b> mit Peakfit und Zuordnung der Peaks.	73
Abb. 3-34	GPC-Elugramme des Polymeren <b>22</b> zu verschiedenen Zeitpunkten der Kopplungsreaktion.	75
Abb. 3-35	2D-Chromatogramm des Polymeren <b>22</b> .	75

**Tabellen:**

Tabelle 3-1	Dargestellte halogenfunktionalisierte Polyethylenglykole und -monomethylether.	33
Tabelle 3-2	Elementaranalytische Überprüfung der Chlorfunktionalisierung.	35
Tabelle 3-3	Elementaranalysen der bromierten Polyethylenglykole.	35
Tabelle 3-4	Elementaranalyse des iodfunktionalisierten Polyethylenglykols.	36
Tabelle 3-5	Elementaranalyse von $\text{H}_3\text{CSO}_3\text{-PEG}^{900}\text{-SO}_3\text{CH}_3$ .	38
Tabelle 3-6	Dargestellte benzophenonfunktionalisierte Polyethylenglykole.	42
Tabelle 3-7	Elementaranalyse von Polyethylenglykol <sup>1500</sup> - $\alpha,\omega$ -di-[(4'-carboxyphenyl)-benzylether].	45
Tabelle 3-8	Blockcopolymere aus halogenfunktionalisierten Polyethylenglykolen und Polybutadienyllithium.	49
Tabelle 3-9	Anteile verschiedener Produktkomponenten der Polymere <b>4 - 6</b> .	57
Tabelle 3-10	Anteile verschiedener Produktkomponenten der Polymere <b>8 - 10</b> .	58
Tabelle 3-11	Polyetheranteile der Copolymere aus Polybutadien und chlorfunktionalisierten PEG und Vergleich mit den theoretischen Anteilen.	59
Tabelle 3-12	Polymere aus Polyethylenglykol- $\alpha,\omega$ -disulfonsäureestern und Polybutadienyllithium.	61
Tabelle 3-13	Dargestellte Blockcopolymere aus Polyethylenglykolen mit DPE- oder Benzophenonfunktionalität und Polybutadien.	64
Tabelle 3-14	Polyetheranteile der Copolymere <b>19 - 22</b> und Vergleich mit den theoretischen Anteilen.	76

**Kapitel 4: Polyethylenglykol-modifizierte Polybutadiene in Kautschukmischungen****Abbildungen:**

Abb. 4-1	Dämpfungsprüfungsgerät nach H. Roelig.	85
Abb. 4-2	Apparatur zur Ermittlung des Abriebs einer vulkanisierten Kautschukprobe.	86
Abb. 4-3	Mechanischer Verlustfaktor $\tan \delta$ in Abhängigkeit von der Temperatur.	88
Abb. 4-4	Temperaturabhängiger Verlauf von $\tan \delta$ für ruß- bzw. silicagefüllte Reifenmischungen.	88
Abb. 4-5	Mooney-Viskosität und Defo-Härte der Kautschukmischungen <b>a - e</b> in Abhängigkeit vom Molekulargewicht der Polybutadienkomponente.	93
Abb. 4-6	$\tan \delta$ der Vulkanisate <b>A - E</b> in Abhängigkeit von der Temperatur.	96

**Tabellen:**

Tabelle 4-1	Unmodifizierte Polybutadiene und deren Eigenschaften.	90
Tabelle 4-2	PEG-modifizierte Polybutadiene und deren Eigenschaften.	90
Tabelle 4-3	Rezeptur der hergestellten Kautschukmischungen.	91
Tabelle 4-4	Hergestellte Kautschukmischungen mit unterschiedlicher Polybutadienkomponente und Mischbedingungen.	92
Tabelle 4-5	Eigenschaften der unvulkanisierten Mischungen.	92
Tabelle 4-6	Vulkanisationszeiten $t_{\text{vulk}}$ der Mischungen <b>a - e</b> .	94
Tabelle 4-7	Mechanische Eigenschaften der Vulkanisate <b>A - E</b> .	95

## Kapitel 5: Experimenteller Teil

Tabelle 5-1	Copolymere aus halogenfunktionalisierten Polyethylenglykolen und Polybutadien.	113
Tabelle 5-2	Copolymere aus Polyethylenglykol- $\alpha,\omega$ -disulfonsäureestern und Polybutadien.	113
Tabelle 5-3	Blockcopolymere aus Polyethylenglykolen mit DPE- oder Benzophenonfunktionalität und Polybutadien.	114
Tabelle 5-4	PEG-modifizierte und unmodifizierte Polybutadiene für den Einsatz in Kautschukmischungen.	115

# 1. Einleitung

## 1.1 Zur Geschichte des Kautschuks

Die ersten Menschen, die Kautschuk verarbeiteten waren die Azteken und Mayas Südamerikas. Sie verwendeten dieses Material, das sie aus dem Milchsaft verschiedener Pflanzen (v. a. *Hevea brasiliensis*) gewannen, um Schuhsohlen, beschichtete Textilien, wasserdichte Gefäße und Bälle zum Spielen herzustellen. So wurden bei Ausgrabungen in den südwestlichen USA Ballspielplätze aus der Zeit um 600 - 900 n. Chr. gefunden und für die Zeit des Aztekenkönigs Montezuma werden Spiele mit Kautschukbällen beschrieben<sup>1,2</sup>. Der erste Europäer, der von Kautschuk berichtete, war Christoph Kolumbus um 1490. Er hatte bei einer Reise nach Haiti die dortigen Ureinwohner beobachtet, die mit Bällen, hergestellt aus einem Baumextrakt spielten<sup>3</sup>. Der deutsche Name „Kautschuk“ geht auf die Bezeichnung der Indianer für dieses Material zurück. Sie nannten es nach seiner Art der Gewinnung „caa-o-chu“ - das bedeutet in ihrer Sprache „weinender Baum“<sup>3</sup>. Den englischen Name „rubber“ bekam das Material 1770 von dem Chemiker J. B. Priestley. Er entdeckte, dass man damit Bleistiftspuren wegradieren (engl. „to rub“) konnte.

In dieser Zeit begann der Naturkautschuk (natural rubber, NR), sich als nützliches Material in Europa zu etablieren. Bereits 1772 wurden in Paris und London die ersten kleinen NR-Würfel als Radiergummi verkauft<sup>2</sup>. Schon am Ende des Jahrhunderts verbrauchten Europa und Amerika einige Tonnen Naturkautschuk pro Jahr. Doch die Verarbeitung des Kautschuks und die hergestellten Produkte waren noch nicht ausgefeilt. Einerseits war der Rohkautschuk für viele Verarbeitungsmethoden zu hart und andererseits wurden Artikel aus diesem Material bei heißem Wetter klebrig und bei niedrigen Temperaturen steif<sup>3</sup>. Im 19. Jahrhundert wurden zwei Verfahren entdeckt, die den Anwendungsbereich des Naturkautschuks beträchtlich erweiterten und so den Grundstein für einen noch immer wachsenden Industriezweig legten. T. Hancock erfand 1820 den „Mastikator“, eine Maschine mit der der Kautschuk erweicht, gemischt und geformt werden konnte. Bei der Mastikation wird eine Erniedrigung des mittleren Molekulargewichts und somit eine bessere Verarbeitbarkeit des Kautschuks durch oxidative Spaltung der Polymerketten erreicht. Dies ist auch heute noch ein wichtiger Schritt in der Verarbeitung von Naturkautschuk. 1839 stellte C. Goodyear ein neues Material durch Erhitzen von Naturkautschuk und Schwefel in Anwesenheit von Bleiweiß her, welches deutlich bessere physikalische Eigenschaften und eine höhere Lebensdauer als der

Rohkautschuk hatte. Diese Reaktion ist heute als Vulkanisation bekannt<sup>1</sup>. Dabei werden die Ketten des Kautschuks durch Schwefelbrücken zu einem Netzwerk verbunden. Die Vernetzung ebnete den Weg für eine gezielte Modifikation der Elastizität des Naturkautschuks, was einen weiten Anwendungsbereich zugänglich machte. So stieg der brasilianische Rohkautschukexport von einigen hundert Tonnen im Jahr 1846 auf fast 10 000 Tonnen im Jahr 1880. Nur ein knappes halbes Jahrhundert nach der Entdeckung von Goodyear wurde von J. B. Dunlop der erste luftgefüllte Fahrradreifen aus vulkanisiertem Naturkautschuk vorgestellt. Diese Erfindung und der nahezu zeitgleiche Bau des ersten motorgetriebenen Fahrzeugs durch G. Daimler<sup>4</sup> trieben die Suche nach optimierten Kautschukprodukten voran. 1904 wurde in England entdeckt, dass einige mechanische Eigenschaften des Naturkautschuks durch das Zumischen von Ruß deutlich verbessert werden können<sup>5</sup>. Doch erst als ab 1910 das Motorfahrzeug Marktreife erreichte, wurde diese Entdeckung genutzt. Gefragt waren nun Luftreifen mit geringem Abrieb. Diese konnten durch den Einsatz von Ruß als Füllstoff und Verstärker im NR hergestellt werden.

Bald konnte der Naturkautschuk (*cis*-1,4-Polyisopren) allein die steigende Nachfrage nicht mehr befriedigen und während des 1. Weltkriegs war Europa von Kautschuklieferungen aus Übersee abgeschnitten. So begann eine intensive Suche nach synthetischen Substituten auf Rohölbasis. 1910 gelang es Lebedev<sup>6</sup> in Russland, 1,3-Butadien mit Natrium als Initiator zu polymerisieren. Die synthetischen Kautschuke (SR) Polyisopren und Poly(2,3-dimethylbutadien) (Methylkautschuk) waren bereits Jahre vorher entdeckt worden<sup>7,8</sup>. In Deutschland produzierte Bayer ab 1915 pro Jahr 2350 Tonnen Methylkautschuk und hatte somit die industrielle Großproduktion synthetischer Kautschuke eingeleitet<sup>9</sup>. Ende der 20er Jahre wurde erstmals ein Emulsionsprozess zur natriuminitiierten Copolymerisation von Butadien mit Styrol (BUNA S)<sup>10</sup> oder Acrylnitril (BUNA N)<sup>11</sup> vorgestellt und im folgenden Jahrzehnt konzentrierte man sich auf diese radikalischen Prozesse<sup>12</sup>. Obwohl beide Produkte deutlich bessere mechanische Eigenschaften als reines Polybutadien hatten, konnten diese SR auch nach Compoundierung mit Ruß dem NR noch keine Konkurrenz machen. Zudem war ihre Herstellung im Vergleich zu den nach dem Krieg gesunkenen Preisen für Naturkautschuk zu teuer. So flaute das Interesse an Synthesekautschuken nach dem 1. Weltkrieg zunächst wieder ab<sup>13</sup>.

Erst der Ausbruch des 2. Weltkrieges - und damit einhergehend ein neuer Mangel an Naturkautschuk in den westlichen Industrienationen - erzwang wieder eine Fokussierung auf die Herstellung synthetischer Kautschuke. Während des zweiten Weltkrieges stieg die Weltproduktion an SR um das 35fache und im wirtschaftlichen Aufschwung der Nachkriegs-

jahre fiel dieser Anstieg sogar noch drastischer aus<sup>14</sup>. Eine entscheidende Entdeckung war die der katalytischen Lösungspolymerisation durch Ziegler und seine Mitarbeiter<sup>15</sup> Mitte der 50er Jahre. Kurz danach konnten Isopren und Butadien erstmals unter Kontrolle der Konfiguration zu hoch-*cis*-1,4-Produkten (Abb. 1-1) polymerisiert werden<sup>16,17</sup>. Die Entdeckung und Weiterentwicklung der katalytischen Lösungspolymerisation ebnete in den Folgejahren den Weg für die Herstellung maßgeschneiderter Synthetikgumme, die heute in vielfältigen Anwendungsbereichen den Naturkautschuk ergänzen oder ersetzen.

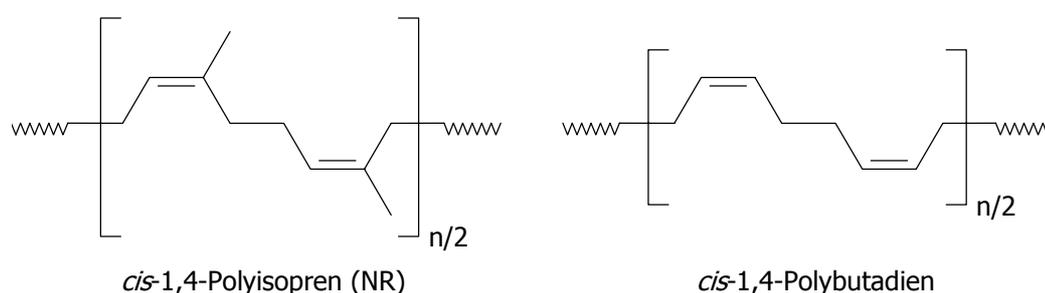


Abb. 1-1 Strukturen von Naturkautschuk (NR) und *cis*-1,4-Polybutadien.

## 1.2 Entwicklungen in der Reifentechnologie

Der wirtschaftliche Aufschwung nach dem 2. Weltkrieg und die damit verbundene Zunahme der Zahl an Kraftfahrzeugen führte zu einer drastischen Erhöhung des weltweiten Verbrauchs an Kautschuk (Abb. 1-2). Schon in diesen Jahren zeigt sich ein Trend, der auch die weitere Entwicklung beschreibt. Der Verbrauch an Naturkautschuk stagniert und der Gesamtverbrauch steigt zugunsten der Synthetikgumme. Der Anteil des Naturkautschuks hat sich bis 1999 auf nur 40 % reduziert, während sich der gesamte Kautschukverbrauch auf 14,8 Mio. t erhöhte. Mehr als die Hälfte dieser weltweit erzeugten Kautschuke (NR und SR) wird von der Reifenindustrie verarbeitet<sup>18</sup>. Hier sind die hauptsächlich verwendeten synthetischen Kautschuke Polybutadien, Polyisopren und statistische Styrol-Butadien-Copolymere mit Styrolanteilen von ca. 25 % (SBR).

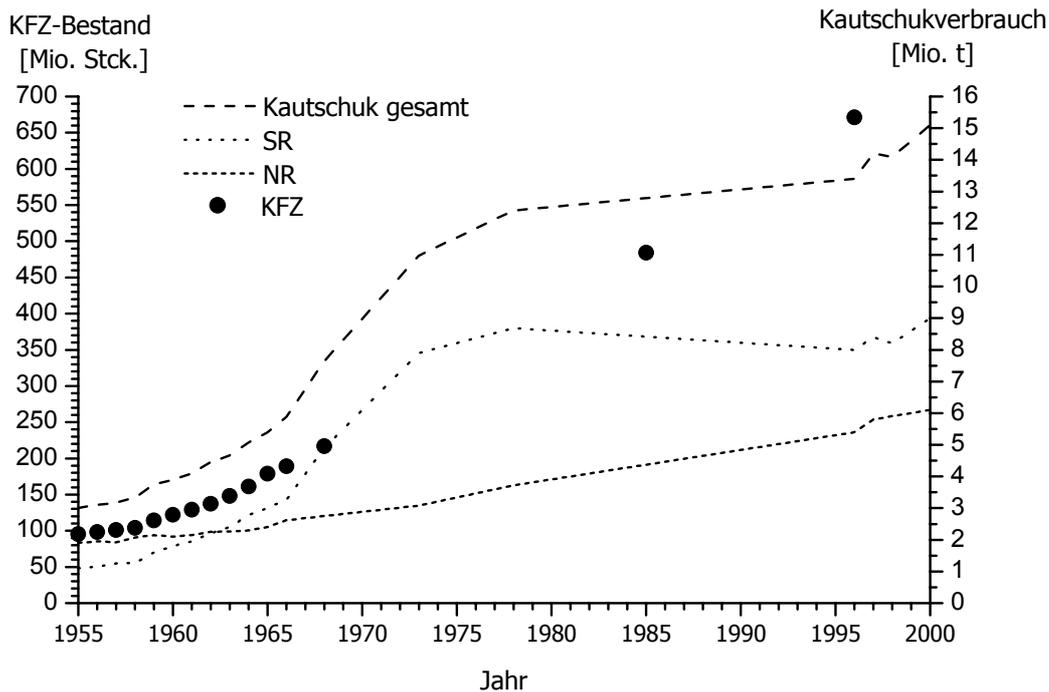


Abb. 1-2 Weltbestand an Kraftfahrzeugen (●) nach dem 2. Weltkrieg bis 1996<sup>14,19</sup> und Kautschukverbrauch (-----) bis 2000<sup>14,20,21</sup>.

Ein moderner Profilreifen besteht zu etwa 50 % aus Kautschukmischungen, mindestens 10 verschiedene Mischungen sind in diesem hochentwickelten Produkt enthalten<sup>22</sup>. Die Erniedrigung des Rollwiderstands der Reifen ist heute ein vorrangiges Entwicklungsziel. Wichtige ökologische und ökonomische Aspekte sind die damit einhergehende Verringerung des Benzinverbrauchs der Fahrzeuge und die höhere Laufruhe der Reifen<sup>23</sup>. Für den Rollwiderstand ist in erster Linie der Hystereseverlust verantwortlich, der bei einer dynamischen Belastung des Reifens entsteht<sup>24</sup>. Dieser wiederum wird durch die Wechselwirkung zwischen Kautschuk und Füllstoff maßgeblich beeinflusst. Doch die Veränderung des Rollwiderstands hat auch Auswirkungen auf andere Produkteigenschaften, die wiederum von verschiedensten Materialeigenschaften abhängen. So sinkt z. B. im Allgemeinen die Nasshaftung mit einer Erniedrigung des Rollwiderstands. Eine vereinfachte Darstellung der komplexen Zusammenhänge zeigt Abb. 1-3. Um rollwiderstandsarme Reifen mit guter tribologischer Charakteristik herzustellen, wird also versucht, mit dem Wissen um die Einflussgrößen die Ausgangsmaterialien maßzuschneidern.

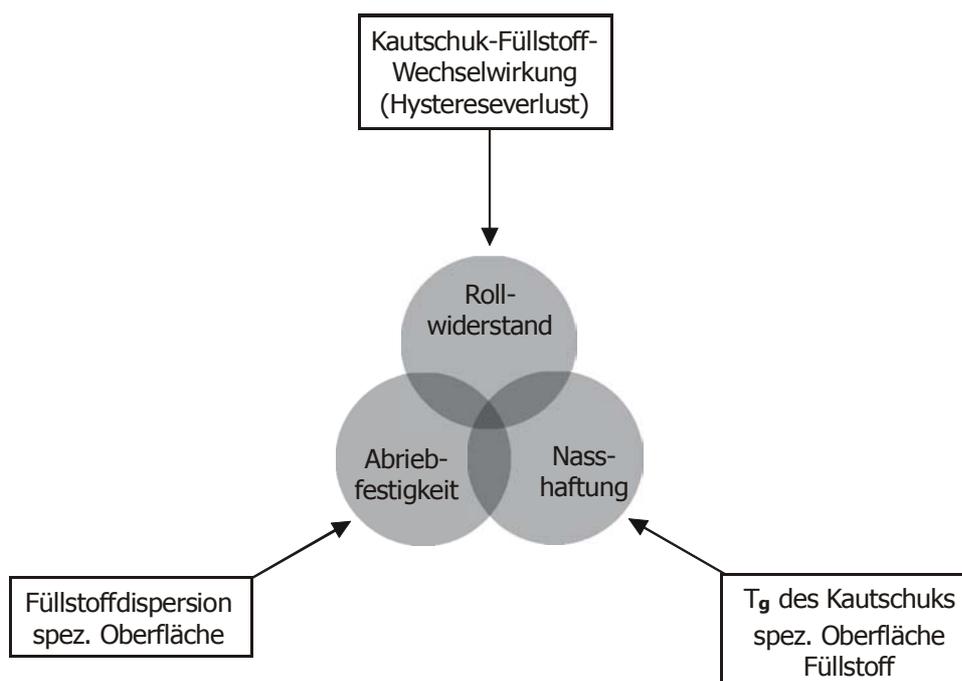


Abb. 1-3 Zusammenhang zwischen Produkt- und Materialeigenschaften bei Reifen<sup>25,26</sup>.

### 1.2.1 Füllstoffe

Bereits Anfang des 20. Jahrhunderts erkannte man den nutzbringenden Effekt von Ruß als Füllstoff in Reifenkautschuken (vgl. 1.1) und diese Entwicklung begleitet seither die Fortschritte in der Reifenherstellung. Ruß erhöht das E-Modul, die Härte und Zugfestigkeit, den Weiterreißwiderstand und v. a. den Abriebwiderstand eines Vulkanisats. So beträgt die Lebensdauer eines rußgefüllten Reifens heute 30 000 - 50 000 km, während frühere Reifen mit ungefüllten Laufflächen aus NR bereits nach 2000 km ersetzt werden mussten.

Reifenkautschukmischungen können Füllstoffanteile von 20 - 60 % enthalten und das Ausmaß der Verstärkung des Kautschuks durch den Füllstoff ist von dessen Anteil abhängig. Weitere Faktoren für die Verstärkung sind zum einen die Morphologie und Größe der Füllstoffteilchen, zum anderen die Wechselwirkung zwischen Füllstoff und Kautschuk<sup>27</sup>. Ist die Kautschuk-Füllstoff-Wechselwirkung energetisch günstiger als die Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkung, so wird der Füllstoff besser dispergiert und dabei eine größere Grenzfläche zwischen Kautschuk und Füllstoff ausgebildet. Die Wechselwirkungen zwischen Füllstoff und Kautschuk werden durch die Oberflächenaktivität der Füllstoffe und durch den chemischen Aufbau der Kautschuke und deren Mikrostruktur beeinflusst. Die Makrostruktur

(Verzweigungsgrad, Molmasse und -verteilung) spielen dabei nur eine untergeordnete Rolle<sup>22</sup>.

Der Standardfüllstoff in der Reifenproduktion ist auch heute noch Ruß. Die jährliche Produktionskapazität beträgt etwa 7,5 Mio. t und der Großteil dieser Menge wird von der Reifenindustrie verarbeitet. Es gibt verschiedenste Verfahren zur Herstellung von Rußen mit den erwünschten Eigenschaftsprofilen<sup>22,28</sup> aus Erdöl. So können spezifische Oberfläche, Partikelgröße und Agglomerationszustand eingestellt werden. Ruß kann besonders gut in SBR dispergiert werden und zeigt eine starke Wechselwirkung zu diesem Kautschuk, was auf die Phenylseitengruppen im SBR zurückzuführen ist<sup>26</sup>. Hier zeigt sich erneut die Abhängigkeit der Kautschuk-Füllstoff-Wechselwirkung und somit des Rollwiderstands von der chemischen Struktur des Polymeren (vgl. auch 1.2.2).

Neuere Arbeiten beschäftigen sich mit dem Ersatz von Ruß durch Kieselgele (Silica)<sup>29</sup>. Ökonomische Vorteile dieser Füllstoffgruppe sind der günstige Preis und die nahezu unbegrenzte Verfügbarkeit. Kontrollierte Fällungsverfahren erlauben es heute, Kieselgele mit hoher Dispergierbarkeit herzustellen<sup>30,31</sup>. Die verstärkende Wirkung von Silica wurde bereits vor dem 2. Weltkrieg entdeckt<sup>32</sup>. Eingesetzt wurden gefällte Kieselsäuren jedoch erst 1951 - in Kautschukmischungen für Schuhsohlen. Diese Entdeckung revolutionierte die Schuhmode, da nun die Herstellung farbiger Sohlen möglich geworden war<sup>33</sup>. Für den Reifenbereich ist wiederum die Wechselwirkung dieser Füllstoffe mit den Reifenkautschuken und ihr Einfluss auf Rollwiderstand und Nasshaftung wichtig. Letztere wird, anders als beim Ruß, bei einer gleichzeitigen Erniedrigung des Rollwiderstandes nicht mehr verringert oder sogar erhöht<sup>34</sup>. Dies kann auf die Polarität der Kieselgele zurückgeführt werden. Ein Nachteil des polaren Silica ist allerdings seine verminderte Wechselwirkung mit den unpolaren Kautschuken, was bisher einen Totalersatz von Ruß durch Silica in Reifenmischungen verhinderte. Um Kieselgele in Reifenkautschuken einsetzen zu können, werden zwei Konzepte zur Optimierung der Mischungen verfolgt. Entweder werden die verwendeten Kautschuke mit polaren Gruppen modifiziert (dazu Kap. 1.2.2) und so van-der-Waals-Wechselwirkungen zum Füllstoff erzeugt oder man verknüpft den Füllstoff kovalent mit dem Kautschuk. Dies geschieht mittels spezieller Kopplungsreagenzien, die zunächst mit den Kieselgelen reagieren und deren Teilchen zu einem Netzwerk verbinden. Anschließend können weitere funktionelle Gruppen im Füllstoffnetzwerk mit den C-C-Doppelbindungen der Kautschuke reagieren<sup>35,36</sup>. Diese Methodik konnte bereits in der Reifenherstellung etabliert werden. Im sogenannten „green tire“ wird für die Lauffläche eine Mischung aus SBR und BR (Polybutadien) mit Silica und Ruß als Füllstoff verwendet<sup>37,38</sup>.

### 1.2.2 Polarmodifizierte Kautschuke

Die Polarmodifikation von Kautschuken zur Verbesserung ihrer Wechselwirkung mit dem Füllstoff kann bereits während der Synthese der Kautschuke oder durch anschließende polymeranaloge Reaktionen erfolgen. Erste reifentaugliche Materialien durch polymeranaloge Funktionalisierung entstanden z. B. bei der Teilhalogenierung<sup>39,40</sup> oder Hydrosilylierung<sup>41</sup> bekannter Kautschuke. Ein erstes Beispiel für Polarmodifizierung während der Kautschukdarstellung ist Buna N (Butadien-Acrylnitril-Copolymer), allerdings lief diese Synthese noch ohne genaue Kontrolle der resultierenden Kautschukeigenschaften ab. Ein weites Feld der kontrollierten Synthese von Kautschuken eröffnet die anionische Polymerisation. So kann nicht mehr nur die Zusammensetzung - z. B. von SBR - sondern auch die Verteilung der Comonomere entlang der Polymerkette gesteuert werden. Die Glasübergangstemperatur, eine wichtige Determinante für die Nasshaftung und die Abriebeigenschaften von Reifenmischungen<sup>25,42</sup> ist ebenfalls regelbar geworden: durch die Wahl der Reaktionsbedingungen erfolgt bei der anionischen Dienpolymerisation eine genaue Einstellung der Mikrostruktur des Kautschuks (s. Kap. 2). Die anionische Polymerisation bietet auch die Möglichkeit, durch Endfunktionalisierung oder Copolymerisation polare Gruppen in SBR und Dienkautschuke einzubauen. Die polaren Gruppen erhöhen die attraktiven Wechselwirkungen zwischen Kautschuk und polarem Füllstoff (Silica) und verbessern so die Füllstoffdispersion und damit die mechanischen Eigenschaften.

Der statistische Einbau polarer Gruppen durch Copolymerisation mit geeigneten funktionellen Monomeren ist eine erfolgversprechende Methode, den polaren Anteil sowohl bezüglich seiner Menge als auch bezüglich der Verteilung im Kautschuk zu regeln. Bisher sind jedoch erst wenige funktionelle Monomere bekannt, die mit 1,3-Butadien und Styrol copolymerisiert werden können (Abb. 1-4). Meist sind die Copolymerisationsparameter der verwendeten Monomere so stark unterschiedlich, dass ein statistischer Einbau nicht möglich ist. Quirk et al.<sup>43</sup> beschäftigten sich mit anionischen Copolymerisationen von Styrol und Butadien mit 1-(4-Dimethylamino)-1-phenylethylen; Stadler und seine Mitarbeiter<sup>44-46</sup> untersuchten die Copolymerisation von 5-(N,N-Dialkylamino)-isoprenen mit verschiedenen kautschukrelevanten Monomeren und Tate<sup>47</sup> funktionalisierte Butadienkautschuk mit 2-Vinylpyridin. Problematisch ist bei dieser Methodik die Anwesenheit polarer Komponenten im Reaktionsmedium während der gesamten Polymerisationsreaktion. Diese Komponenten polarisieren die C-Li-Bindung des carbanionischen Kettenendes und führen bei der Dienpolymerisation zu einem verstärkten Einbau von 1,2-verknüpften Einheiten (vgl. 2.2), was wiederum eine nachteilige Erhöhung der Glasübergangstemperatur des Kautschuks nach sich zieht.

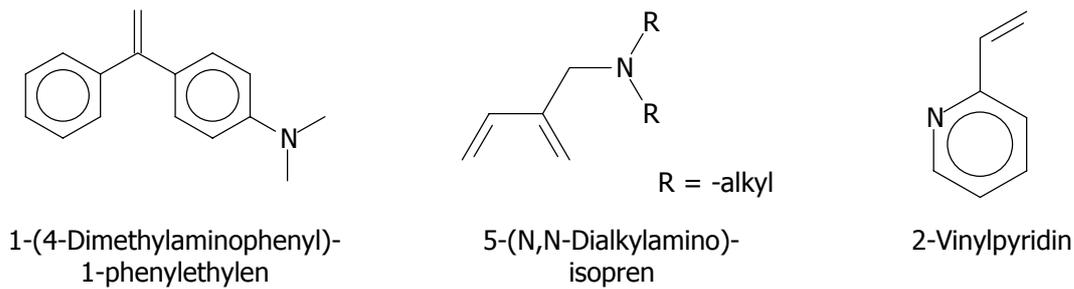


Abb. 1-4 Funktionelle Monomere zur Copolymerisation mit Kautschukmonomeren<sup>43-47</sup>.

Mittels Polarmodifikation durch Kettenendfunktionalisierung kann die Anwesenheit polarer Komponenten während der Dienpolymerisation vermieden werden, allerdings kann so nur ein begrenzter polarer Anteil in den Kautschuk eingebaut werden. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass bereits eine Aminogruppe am Kettenende eines SBR eine Verringerung des Hystereseverlusts in rußgefüllten Kautschukmischungen bewirkt<sup>48</sup>. Die anionische Polymerisation erlaubt es, sowohl am Kettenanfang als auch am Ende eine polare Gruppe einzufügen<sup>49,50</sup>. Polare Initiatoren haben dabei den Nachteil, durch ihre Anwesenheit während der Polymerisation wiederum eine verstärkte 1,2-Verknüpfung von Dienmonomeren zu bewirken Ihr Vorteil ist, dass alle Ketten modifiziert werden, was bei Kettenabbruch mit einer polaren Verbindung nicht immer der Fall ist. In Abb. 1-5 sind einige Abbruchreagenzien gezeigt, die zur polaren Modifizierung von Kautschuken eingesetzt werden.

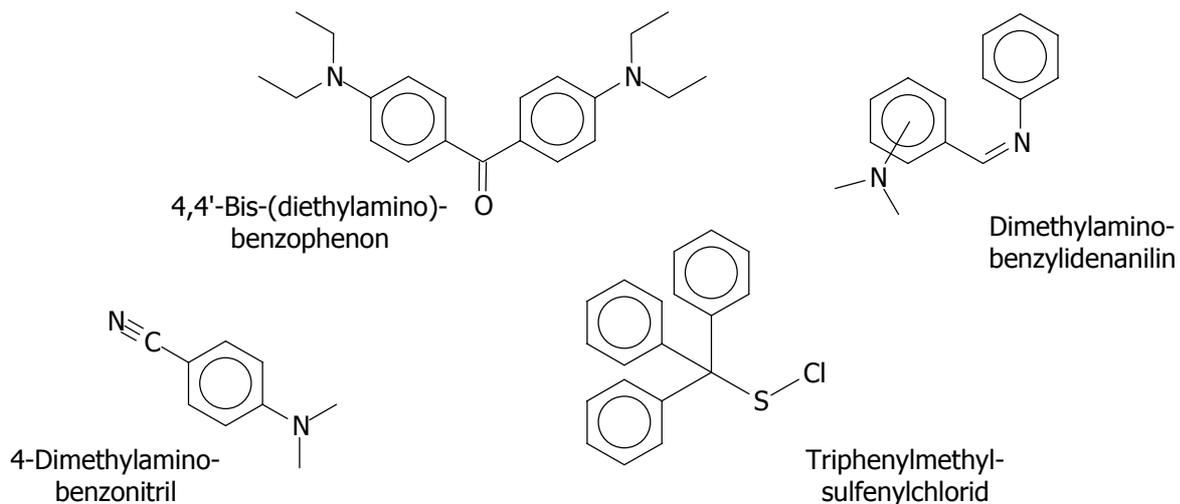


Abb. 1-5 Funktionelle Abbruchreagenzien zur Endfunktionalisierung von SR<sup>51-54</sup>.

### 1.3 Motivation und Aufgabenstellung

Zur Herstellung polar modifizierter Kautschuke für eine Verwendung in Reifenkautschukmischungen werden in der vorliegenden Arbeit lebende Polybutadienylanionen mit endfunktionalisierten Polyethylenglykolen zur Reaktion gebracht. Die Wahl dieses Reaktionssystems wird aus den bisher dargestellten Fakten zur Polarmodifikation ersichtlich: die Vorteile der beiden beschriebenen Funktionalisierungsmethoden (Copolymerisation und Endfunktionalisierung) sollen in einer Reaktion genutzt werden. Durch Endfunktionalisierung mit Polyethylenglykolen kann man (wie bei der Copolymerisation) einen höheren polaren Anteil in den Kautschuk einbauen als durch Endfunktionalisierung z. B. mit den in Abb. 1-5 gezeigten Verbindungen. Trotzdem ist während der Dienpolymerisation keine polare Komponente im Reaktionsmedium vorhanden, so dass Produkte mit hohem Anteil an 1,4-Verknüpfungen und somit niedriger Glasübergangstemperatur erhalten werden. Die anionische Polymerisation von 1,3-Butadien soll in *n*-Hexan mit *sec*-Butyllithium als Initiator durchgeführt werden um Polybutadiene mit 1,4-Anteilen um 92 % und Glasübergangstemperaturen  $< -90$  °C zu erhalten (Kapitel 2). Die Wahl dieses Reaktionssystems war im Rahmen einer Kooperation mit der Firma Bayer AG getroffen worden.

Die Endfunktionalisierung der lebenden Anionen mit Polyethylenglykol könnte nun auf zwei Wegen erfolgen. Unter geeigneten Reaktionsbedingungen könnte Ethylenoxid direkt aufpolymerisiert werden und so ein Blockcopolymer mit einem kurzen Polyethylenglykolblock erzeugt werden. Eine solche Reaktion würde jedoch unter den gewählten Reaktionsbedingungen den Einsatz teurer Additive (vgl. Kap. 3.1) und spezielle Ausrüstung für die Arbeit mit dem hochgiftigen Ethylenoxid erfordern. Ziel dieser Arbeit ist es, einfach durchführbare Reaktionen zur Synthese solcher Blockcopolymere zu finden. Daher wird die zweite Möglichkeit gewählt, bei der die Polarmodifikation durch Kopplung der lebenden Polybutadienylanionen mit endfunktionalisierten Polyethylenglykolen durchgeführt wird. Polyethylenglykole sind in anderen Bereichen (Kosmetika und Reinigungsmittel, Tinten, Batterien, Zementadditive u. v. m.) vielfach eingesetzte Komponenten und daher leicht zugänglich. Die Methodik der Blockkopplung hat weiterhin den Vorteil, dass durch Verwendung bifunktionaler Polyether Dreiblockcopolymere PB-PEG-PB erzeugt werden können.

In der vorliegenden Arbeit sollen Zwei- und Dreiblockcopolymere mit mittleren Molekulargewichten von 100 000 bis 200 000 g/mol und einem Polyetheranteil von bis zu 1 Gew% dargestellt werden. Dazu werden  $\omega$ -funktionalisierte Polyethylenglykol-mono-

methylether der mittleren Molekulargewichte 350 g/mol, 750 g/mol und 1500 g/mol und  $\alpha,\omega$ -difunktionalisierte Polyethylenglykole der mittleren Molekulargewichte 900 g/mol und 1500 g/mol eingesetzt. Es werden zwei Gruppen funktionalisierter Polyethylenglykole hergestellt (Kapitel 3.3): solche, die mit einer nukleophil substituierbaren Endgruppe funktionalisiert werden und solche, die eine nicht homopolymerisierbare Doppelbindung am Kettenende tragen. Unter Verwendung dieser Polyethylenglykole werden Blockcopolymere mit einem mittleren Molekulargewicht von  $< 10\ 000$  g/mol dargestellt und durch Flüssigchromatographie unter kritischen Bedingungen (LACCC) und deren Kopplung mit Größenausschlusschromatographie (GPC) untersucht werden. Dies dient zur Ermittlung geeigneter Reaktionsbedingungen und zur Aufklärung ablaufender Nebenreaktionen. Anschließend werden langkettigen Copolymere hergestellt und bezüglich Molekulargewicht und -verteilung, Mikrostruktur und Polyetheranteil charakterisiert werden. Auf Basis dieser Ergebnisse soll die Eignung der durchgeführten Reaktionen für die angestrebte Zielsetzung beurteilt werden.

Schließlich werden im Rahmen der Kooperation mit der Bayer AG ausgewählte Blockcopolymere und unmodifizierte Polybutadiene im 500g-Maßstab hergestellt und dem Kooperationspartner zur Verfügung gestellt. Diese werden dort in Kautschukmischungen für Reifen verarbeitet und die typischen Eigenschaften der Mischungen und der daraus hervorgehenden Vulkanisate ermittelt.

## 1.4 Literatur

1. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*; 2. Ausg.; Wiley, New York, 1988; Bd. 14.
2. *Römpp Lexikon Chemie*; 10 Ausg.; Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1998.
3. A. Subramaniam, in M. Morton (Hrsg.): *Rubber Technology*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1987, S. 179 - 208.
4. *Meyers enzyklopädisches Lexikon*; 9. Ausg.; Bibliogr. Inst., Mannheim.
5. H. J. Stern, in C. M. Blow (Hrsg.): *Rubber Technology and Manufacture*, Newnes-Butterworths, London, 1977.
6. S. V. Lebedev, *J. Russ. Phys. Chem. soc.* **1910**, *42*, 949-61.
7. W. A. Tilden, *India Rubber J.* **1912**, *36*, 321.
8. GB Patent, No. 1014281, 1910.
9. K. Gottlob, *Gummi. Ztg.; India Rubber J.* **1919**, *58*, 305-8,348-50,391-5,433-6.
10. E. Tschunker und W. Bock, US Patent, No. 1938731, 1933.
11. E. Konrad und E. Tschunker, US Patent, No. 1973000, 1934.
12. L. J. Kuzma, in M. Morton (Hrsg.): *Rubber Technology*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1987, S. 235-59.
13. A. Springer: *Kunstkautschuk*; Carl Hanser, München, 1947.
14. K. Möbius: *Natur- und Synthesekautschuk in der Weltwirtschaft*; J. C. B. Mohr, Tübingen, 1969; Bd. 102.
15. K. Ziegler, et al., *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 426.
16. S. E. Horne, Jr., et al., *Ind. Eng. Chem.* **1956**, *48*, 784-91.
17. C. F. Gibbs, et al., GB Patent, No. 916383, 1963.
18. W. Hofmann und H. Gupta, *Handbuch der Kautschuktechnologie*; Dr. Gupta Verlag, Ratingen, 2001.
19. M. Stasenko, in G. Elert (Hrsg.): *The Physics Factbook*, <http://hypertextbook.com>; 2002.
20. J. Ick, Der Geschäftsbereich Kautschuk: Die Zukunft aus der Sicht des Marktführers, [www.leverkusen.com](http://www.leverkusen.com); 2002.
21. Wirtschaftsverband der deutschen Kautschukindustrie e. V., *wdk-Reporte*; 1990.
22. W. Baumann und M. Ismeier: *Kautschuk und Gummi*; Springer, Berlin, 1998.

23. Y. Ishikawa, *Kagaku to Kyoiku* **1991**, 39, 633-7.
24. W. E. Claxton und F. S. Conant, *Rubber Chem. Technol.* **1974**, 47, 717-28.
25. I. G. Hargis, R. A. Livigni und S. L. Aggarwal, in A. Whelan und K. S. Lee (Hrsg.): *Developments in Rubber Technology, Bd. 4*; Elsevier, London, 1987, S. 1-56.
26. R. H. Schuster, *Dynamic-mechanical Properties of Elastomers*; Kursusskript, 2001.
27. G. Huber, Dissertation; Mainz, 1997.
28. J. T. Byers, in M. Morton (Hrsg.): *Rubber Technology*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1987, S. 59-85.
29. M. P. Wagner, *Rubber Chem. Technol.* **1976**, 49, 703-74.
30. W. H. Dokter und I. I. M. Tjiburg, WO Patent, No. 0107364, 2001.
31. L. R. Evans und W. C. Fultz, WO Patent, No. 9850305, 1998.
32. J. W. Church, US Patent, No. 1819356, 1931.
33. S. Wolff, *Kautschuk Gummi, Kunststoffe* **1988**, 41, 674-87.
34. M. Nahmias und A. Serra, *Rubber World* **1997**, 216, 38-42.
35. R. Rauline, EP Patent, No. 501227, 1992.
36. N. L. Hewitt, *Rubber World* **1982**, 186, 24-7, 29-30.
37. S. Uhrlandt und A. Blume, *Kautschuk Gummi Kunststoffe* **2001**, 54, 520, 522, 524, 526-527.
38. J. W. M. Noordermeer, *Macromolecular Symposia* **1998**, 127, 131-9.
39. G. C. Blackshaw und I. M. Kristensen, *Rubber Age (N. Y.)* **1975**, 107, 25-8.
40. J. R. Condon und C. Fischer M, *Hule Mex. Plast.* **1968**, 24, 5-8, 10, 12.
41. J. Witte, et al., DE Patent, No. 2344734, 1975.
42. E. F. Engel, Erdoel Kohle, Erdgas, Petrochem. Brennst.-Chem. **1973**, 26, 185-91.
43. R. P. Quirk und L. Zhu, *Polym. Int.* **1992**, 27, 1-6.
44. F. Hasche, Dissertation; Mainz, 1996.
45. R. Morschhäuser, Dissertation; Mainz, 1997.
46. G. Mannebach, et al., *Macromolecular Symposia* **1998**, 132, 245-8.
47. D. P. Tate und D. F. Graves, EP Patent, No. 177695, 1986.
48. K. Morita, et al., US Patent, No. 5625017, 1997.
49. R. P. Quirk, et al., *Rubber Chem. Technol.* **1991**, 64, 648-60.
50. R. P. Quirk und S. H. Jang, *Rubber Chem. Technol.* **1996**, 69, 444-61.

51. M. L. Stayer, Jr., et al., EP Patent, No. 451604, 1991.
52. R. P. Quirk, et al., J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp. **1992**, 50, 23-41.
53. D. F. Lawson, M. L. Stayer, Jr. und T. A. Antkowiak, EP Patent, No. 1016674, 2000.
54. D. F. Lawson, M. L. Stayer, Jr. und T. A. Antkowiak, US Patent, No. 5153271, 1992.

## 2. Anionische Polymerisation

### 2.1 Einführung

Erste Klassifizierungen der Polyreaktionen richteten sich noch nach den dabei entstehenden Produkten, nicht nach mechanistischen Aspekten der Reaktion<sup>1</sup>. Erst später erkannte man, dass nicht das Polymerisationsprodukt, sondern der Reaktionsablauf ausschlaggebend für eine Einteilung der Reaktionen ist. Carothers<sup>2</sup> definierte 1929 die Klassen „addition polymers“ und „condensation polymers“. Ionische und damit auch anionische Polymerisationen zählen zur Klasse der „addition polymerisations“, den Kettenpolymerisationen. Hier werden an ein aktives Kettenende nach und nach die Monomermoleküle addiert. Im Gegensatz dazu reagieren bei Stufenpolymerisationen bifunktionelle Monomere zunächst zu Oligomeren, welche sich dann weiter zu Polymeren verbinden. Die anionische Polymerisation wurde schon wenige Jahre nach der Erkenntnis Carothers' zum ersten Mal von Ziegler<sup>3</sup> formuliert. Die erste anionische Polymerisation ohne Abbruch konnte Szwarc<sup>4</sup> durchführen. Er definierte den Begriff „lebende Polymerisation“ für diesen Reaktionstyp und mit seiner Entdeckung begann eine umfassende Erforschung der anionischen Polymerisationsreaktionen auch durch die Industrie. Binnen kurzer Zeit wurden erfolgreich industrielle Prozesse etabliert. Auch heute noch ist die anionische Polymerisation von vielfältigem industriellem und akademischem Interesse<sup>5</sup>, allerdings steht nicht länger nur die Aufklärung des Reaktionsmechanismus' im Vordergrund. Heute stellt die kontrollierte anionische Polymerisation, neben kontrollierten radikalischen Mechanismen, einen wichtigen Prozess zu Darstellung definierter Polymerstrukturen dar. Durch geeignete Wahl des Reaktionssystems (2.1.1) können die molekularen Eigenschaften wie Molekulargewicht und -verteilung, Molekülarchitektur und -funktionalität, Taktizität und Mikrostruktur beeinflusst werden (2.1.2 und 2.2).

#### 2.1.1 Monomere, Initiatoren und Lösungsmittel

Das aktive Reaktionszentrum bei der anionischen Polymerisation ist - daher der Name für diese Kettenreaktion - ein Anion. Je nach verwendetem Monomer kann es sich dabei um ein Carbanion, ein Sauerstoff-, Stickstoff- oder Schwefelanion handeln. Allgemein werden die anionisch polymerisierbaren **Monomere** in zwei Gruppen unterteilt: Verbindungen mit einem elektronenziehenden (also die negative Ladung stabilisierenden) Substituenten an einer

Doppelbindung und heterozyklische Monomere. Hierbei handelt es sich z. B. um Oxirane, zyklische Siloxane, Lactone und Lactame, deren Ring bei der Polymerisation nukleophil angegriffen und geöffnet wird. Doppelbindungshaltige Monomere sind beispielsweise vinylsubstituierte Aromaten (Styrol, Vinylpyridine usw.), Acryl- und Methacrylverbindungen (Ester und andere Derivate der Acryl- und Methacrylsäure), 1,3-Diene (Butadien, Isopren), aber auch Moleküle mit Heterodoppelbindung wie bestimmte Aldehyde, Ketone oder Isocyanate. Einige dieser Monomere werden in industriellem Maßstab polymerisiert. Wichtige Produkte sind z. B. Blockcopolymeren (meist Styrol-Dien-Copolymeren), die in Schuhsohlen und Bodenbelägen Verwendung finden; Poly(meth)acrylate, die so unterschiedliche Anwendungsgebiete wie Klebstoffe, Additive oder die Kosmetikindustrie bedienen und die Elastomere 1,4-Polybutadien und 1,4-Polyisopren, die zur Herstellung von Reifen und anderen Gummiprodukten eingesetzt werden<sup>6</sup>.

Anionische Polymerisationen können in den meisten aprotischen organischen **Lösungsmitteln** durchgeführt werden, die Polarität des Lösungsmittels hat dabei - neben dem Gegenion des Kettenendes - entscheidende Bedeutung für die Mikrostruktur und Taktizität des gebildeten Polymeren<sup>7</sup> (vgl. auch 2.2.1). Die gebräuchlichsten Lösungsmittel sind Tetrahydrofuran, Alkane (z. B. *n*-Hexan) und Aromaten wie Benzol und Toluol.

Als **Initiatoren** für anionische Polymerisationen können Alkaliorganyle (z. B. Butyllithium), Alkalimetalle (z. B. Natrium, Kalium) und Alkalimetall/Naphthalin-Gemische, aus denen initiierende Radikalanionen gebildet werden, Alkylamide (z. B. Natriumamid), Grignardverbindungen, Alkalialkoholate und -enolate, Amine, Phosphine, Alkalicarbonate und auch Natriumcyanid eingesetzt werden. Die Wahl des richtigen Initiators für ein bestimmtes Monomer richtet sich dabei nach Nukleophilie des Initiatoranions bzw. Elektrophilie des Monomeren und natürlich dem gewählten Lösungsmittel. Alkylolithiumverbindungen sind z. B. sowohl in polaren als auch in unpolaren Lösungsmitteln gut löslich und daher die wichtigste Initiatorgruppe für die anionische Polymerisation. Auch sind für eine kontrollierte Polymerisation (siehe unten) nicht alle genannten Initiatoren geeignet, weshalb beispielsweise der Einsatz von Alkalimetallen - obwohl mit ihm die Geschichte der anionischen Polymerisation begann<sup>4</sup> - heute nur noch von historischer Bedeutung ist.

### 2.1.2 Mechanismus und Reaktionsbedingungen

Der Mechanismus der anionischen Polymerisation, in Abb. 2-1 dargestellt für Vinylmonomere, kann in drei Teilreaktionen gegliedert werden. Bei der Initiierung (1) erfolgt die Addition des Initiatoranions an die Doppelbindung eines Monomermoleküls mit Übertragung der negativen Ladung unter Ausbildung eines neuen Anions. Dieses reagiert genauso mit den nächsten Monomermolekülen, wobei das Anion immer an das Kettenende übertragen wird (2). Nach Einbau aller Monomermoleküle wird die Reaktion mit einer protischen Verbindung (meist ein Alkohol) unter Zerstörung des aktiven Kettenendes abgebrochen (3). Der Abbruch kann auch mit einem speziellen Abbruchreagenz erfolgen, das die gezielte Funktionalisierung des Kettenendes ( $\omega$ -Funktionalisierung) ermöglicht (z. B.  $\text{CO}_2$ , Ethylenoxid + Alkohol, Imine usw.)<sup>5,8</sup>. Eine andere Möglichkeit zur Endfunktionalisierung ist die Verwendung eines funktionalisierten Initiators ( $\alpha$ -Funktionalisierung)<sup>9,10</sup>.

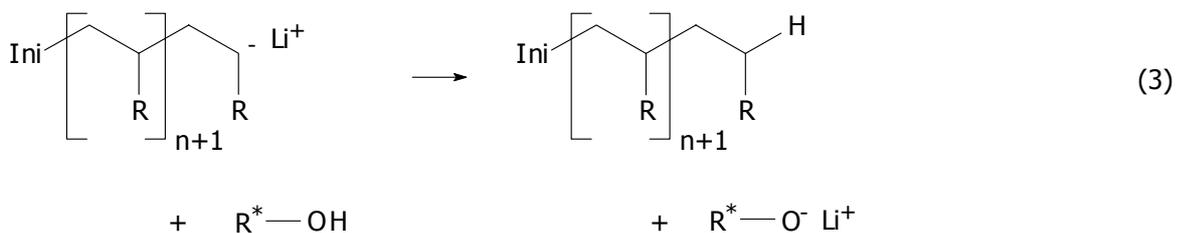
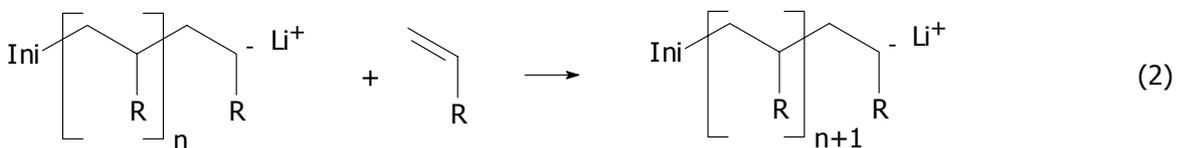
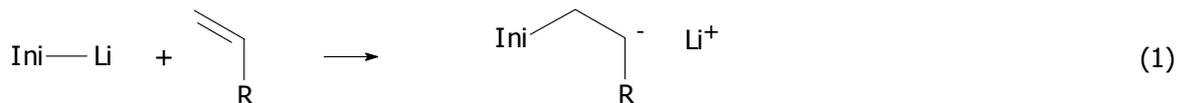


Abb. 2-1 Teilreaktionen der anionischen Polymerisation am Beispiel eines Vinylmonomeren: (1) Initiierung, (2) Wachstum, (3) Abbruch.

Aus diesen Elementarschritten sind leicht die Bedingungen für eine lebende und kontrollierte anionische Polymerisation ersichtlich. Um ein Produkt mit enger Molekulargewichtsverteilung zu erhalten, muss im Idealfall jedes monofunktionelle Initiator-molekül genau eine Polymerkette erzeugen und das vorhandene Monomer vollständig und auf alle Ketten verteilt (gleiche

Wachstumswahrscheinlichkeit aller Ketten) eingebaut werden. Die Initiierung soll dabei für alle Ketten gleichzeitig und schneller als das Kettenwachstum ablaufen. Werden ungewollte Abbruch- und Übertragungsreaktionen (durch Verunreinigungen oder Sauerstoff oder durch Reaktionen mit dem Lösungsmittel) ausgeschlossen, so ergibt sich das Zahlenmittel des Molekulargewichts  $M_n$  aus der Monomermasse  $m(\text{Monomer})$  und der Molmenge des Initiators  $n(\text{Initiator})$  als:

$$M_n = \frac{m(\text{Monomer})}{n(\text{Initiator})}$$

Ist schließlich die Rückreaktion vernachlässigbar langsam, so ist die Molekulargewichtsverteilung der Produkte der anionischen Polymerisation, im Vergleich zu Polymeren aus nichtlebenden Polymerisationen, sehr eng und kann durch eine Poisson-Verteilung beschrieben werden<sup>11</sup>. Für diesen Grenzfall berechnet sich der Polydispersitätsindex  $PDI$  wie folgt:

$$PDI = \frac{M_w}{M_n} = 1 + \frac{P_n}{(P_n + 1)^2} \approx 1 + \frac{1}{P_n} \quad (\text{für große Polymerisationsgrade } P_n)$$

In der Praxis bezeichnet man Polymere einer Molekulargewichtsverteilung von  $1,0 \leq PDI \leq 1,1$  als eng verteilt.

Von den meisten anionischen Polymerisationsreaktionen wird die Bedingung der gleichen Wachstumswahrscheinlichkeit für alle Ketten nicht erfüllt. Die aktiven Kettenenden liegen als mehr oder weniger assoziierte Spezies vor, welche abhängig von Lösungsmittel, Temperatur, Konzentration und dem Gegenion miteinander im Gleichgewicht stehen (Abb. 2-2)<sup>4</sup>. In unpolaren Lösungsmitteln liegen vorwiegend Assoziate (1) und nicht assoziierte, molekulare Spezies (2) vor, während in polaren Lösungsmitteln auch die Kontaktionenpaare (3), die solvensgetrennten Ionenpaare (4) und die vollständig solvatisierten Ionen (5) und ihr Beitrag zur Polymerisationskinetik berücksichtigt werden müssen. Um trotz dieser komplexen Einflüsse auf die Reaktionskinetik Produkte mit enger Molekulargewichtsverteilung zu erzeugen, muss das System so gewählt werden, dass sich die Gleichgewichte zwischen den Spezies deutlich schneller einstellen als das Wachstum der einzelnen Formen abläuft.

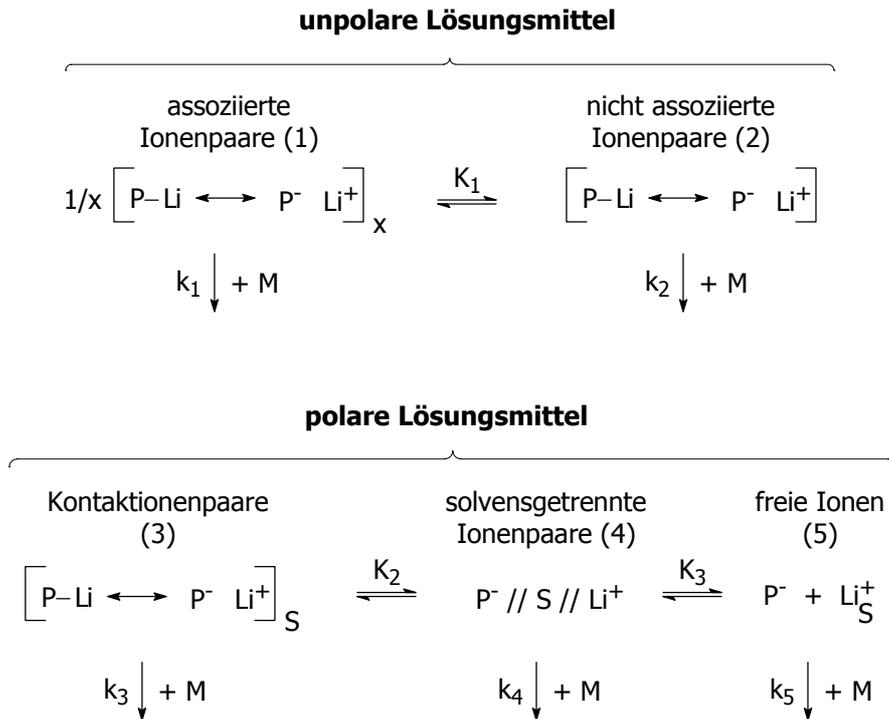


Abb. 2-2 Gleichgewicht der Assoziante der anionischen Kettenenden (Winstein-Spektrum<sup>12</sup>).

### 2.1.3 1,1-Diphenylethylen in der anionischen Polymerisation

Die Vinylverbindung 1,1-Diphenylethylen (DPE) ist aufgrund sterischer Hinderung nicht homopolymerisierbar, kann aber vielseitig bei der kontrollierten anionischen Polymersynthese eingesetzt werden. Abb. 2-3 zeigt die Reaktion eines anionischen Kettenendes mit DPE: es wird genau ein Molekül DPE addiert und die Reaktion verläuft quantitativ. Die Kinetik dieser Addition von Alkylolithiumverbindungen an 1,1-Diphenylethylen war bereits Gegenstand zahlreicher Untersuchungen<sup>13</sup>.

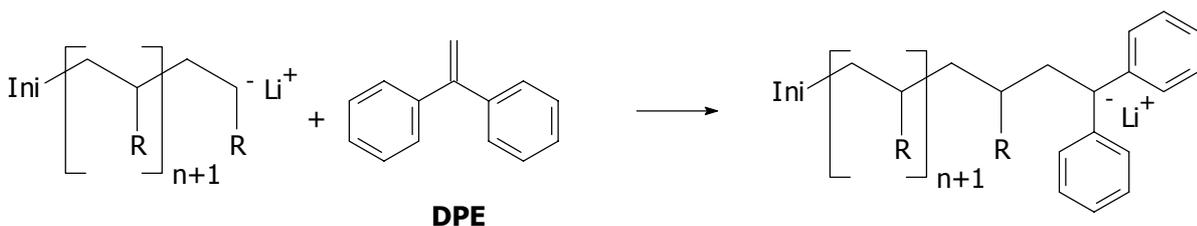


Abb. 2-3 Reaktion eines Alkylolithium-Kettenendes mit 1,1-Diphenylethylen.

Das resultierende Kettenende ist stärker sterisch gehindert, mesomer und kinetisch stabilisiert und damit oft weniger nukleophil (also weniger reaktiv) als das nicht verkappte Kettenende. Dennoch handelt es sich hier nicht um eine Abbruchreaktion, sondern das Kettenende liegt weiterhin in seiner anionischen Form vor – man spricht auch von einer „lebenden Funktionalisierung“. Aufgrund dieser speziellen Eigenschaften kann die Reaktion von Polymeranionen mit 1,1-Diphenylethylen auf unterschiedlichste Weise genutzt werden. Zunächst wird Diphenylethylen selbst bei der Synthese von Blockcopolymeren zur Erniedrigung der Nukleophilie des Kettenendes vor dem Wechsel des Monomeren herangezogen und trägt so zur Vermeidung von Nebenreaktionen bei<sup>14</sup>. Durch Copolymerisation mit aromaten-substituierten DPE-Derivaten lassen sich verschiedenste funktionelle Gruppen in variierender Zahl und Verteilung entlang der Polymerkette einbauen<sup>5,15</sup>. Werden schließlich Makromonomere mit DPE-Endgruppe mit lebenden Polymeranionen zur Reaktion gebracht und anschließend ein weiteres Monomer zugegeben, lassen sich verzweigte Polymere und Heteroarmsterne herstellen<sup>5,16,17</sup>. Auf dieser Grundlage kann eine nahezu universelle Funktionalisierungsreaktion mit Hilfe von 1,1-Diphenylethylen und dessen Derivaten formuliert werden. Auch in der vorliegenden Arbeit wurde die spezielle Chemie dieser Reaktion genutzt (vgl. Kap. 3).

## 2.2 Polymerisation von 1,3-Butadien

Die Grundlagen der Carbanionenchemie sind die Basis für die anionische Polymerisation von Vinylmonomeren. Je nach Lösungsmittel und Gegenion des anionischen Kettenendes werden unterschiedlichste stereoreguläre Polymere gebildet. So sind z. B. 1,3-Butadien und auch Isopren in der Lage sowohl Stereo- als auch Strukturisomere auszubilden. Da aus unterschiedlichen Mikrostrukturen und Taktizitäten unterschiedliche Materialeigenschaften resultieren, kommt diesen Isomeren eine nicht zu vernachlässigende wirtschaftliche Bedeutung zu. Der Einfluss von Lösungsmittel und Gegenion auf die Mikrostruktur von Polydienen war bereits Gegenstand zahlreicher Untersuchungen<sup>18-20</sup>.

In Abb. 2-4 sind die bei der Polymerisation von 1,3-Butadien möglichen Mikrostrukturen dargestellt. Hohe Anteile an 1,2-Verknüpfungen entstehen in polaren Lösungsmitteln und mit höheren Alkalimetallkationen als Gegenion. In unpolaren Lösungsmitteln und besonders mit Lithium als Gegenion werden über 90 % 1,4-Strukturen (*cis* und *trans*) gebildet<sup>5</sup>. Die *cis*-

und *trans*-Anteile sind dabei abhängig von der Wahl des unpolaren Lösungsmittels und der Monomerkonzentration, kaum jedoch der gesamte 1,4-Anteil.

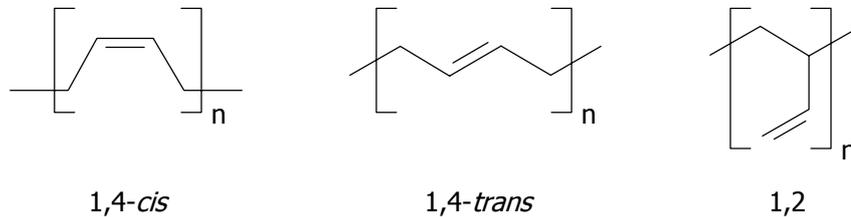


Abb. 2-4 Mögliche Mikrostrukturen von Poly(1,3-butadien).

Dieses Polymerisationsverhalten der 1,3-Diene kann durch die Ladungsverteilung am Kettenende und die Struktur des anionischen Kettenendes erklärt werden. Mittels  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie untersuchte Bywater<sup>21,22</sup> die Ladungsverteilung in einer anionischen Modellverbindung des Polybutadienyllithiums und Halasa<sup>23</sup> ermittelte diese Verteilung im Polybutadienyllithium in verschiedenen Lösungsmitteln. Sie konnten zeigen, dass in unpolaren Lösungsmitteln das kaum solvatisierte Lithiumion und somit die negative Ladung am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom lokalisiert ist. Die Bindung zwischen  $\alpha$ -Kohlenstoff und Lithium ist dabei eine hoch lokalisierte  $\sigma$ -Bindung mit partiell ionischem Charakter. Je stärker solvatisierend das Lösungsmittel wird, desto stärker ist die negative Ladung delokalisiert. Durch die damit höhere Ladungsdichte am  $\gamma$ -Kohlenstoffatom steigt der gebildete Anteil an 1,2-Verknüpfungen (Abb. 2-5). Das  $\alpha$ -Carbanion besitzt nach der Anlagerung eines Monomermoleküls zunächst *cis*-Konfiguration, diese ist durch ein Isomerisierungsgleichgewicht mit der stabileren *trans*-Konfiguration verbunden. Die Monomeranlagerung an das *cis*-Kettenende läuft deutlich schneller ab als die an das *trans*-Kettenende ( $k_p^{cis} > k_p^{trans}$ ), in beiden Fällen entsteht zunächst wieder ein *cis*-Kettenende. Ist die Isomerisierung langsamer als die Kettenwachstumsreaktion, so entsteht also hauptsächlich die *cis*-Konfiguration (kinetische Kontrolle); haben jedoch genügend Kettenenden Zeit, zur *trans*-Konfiguration zu isomerisieren, so entsteht mehr *trans*-Polydien (thermodynamische Kontrolle) (Abb. 2-6). Hieraus ist nun die ausgeprägte Abhängigkeit der Bildung verschiedener stereoisomerer Strukturen von Monomerkonzentration und Temperatur ersichtlich<sup>5,7</sup>.

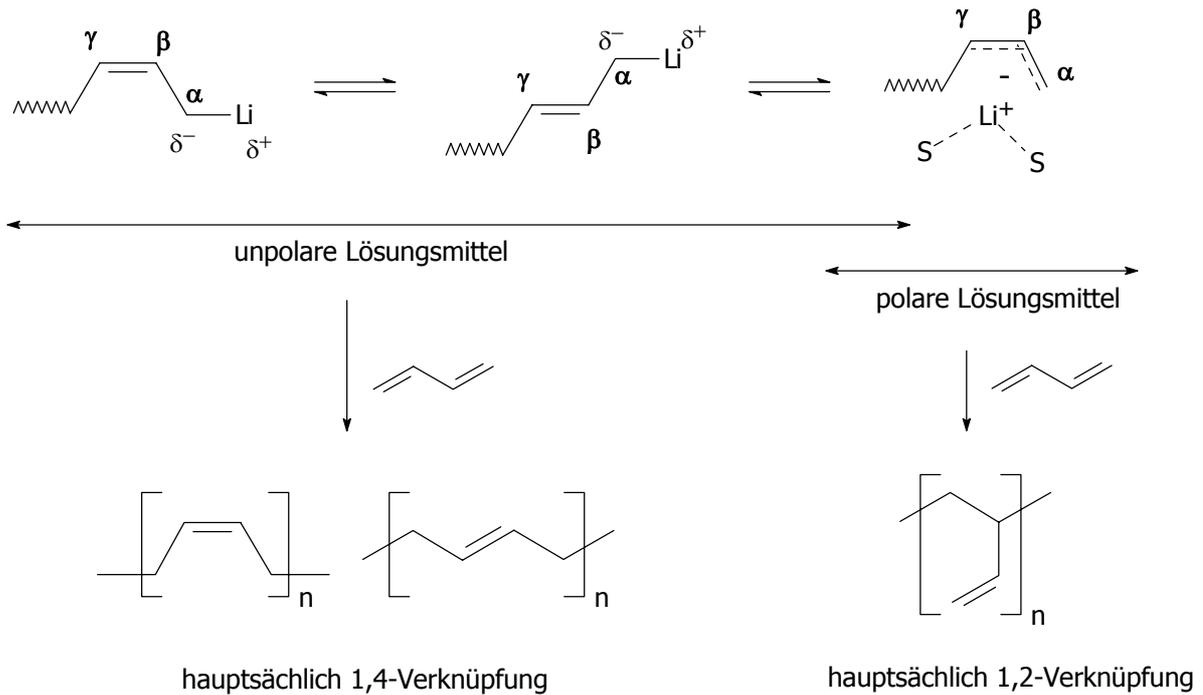


Abb. 2-5 Lösungsmittelabhängigkeit der Ladungsverteilung am anionischen Kettenende und Bildung von 1,2- bzw. 1,4-Polydienen<sup>21-23</sup>.

Über die Polymerisationsbedingungen lassen sich also leicht die Flexibilität der Polymerkette und somit die mechanischen Eigenschaften des Polymeren einstellen. Ein hoher Gehalt an 1,4-Verknüpfungen bedingt sehr niedrige Glasübergangstemperaturen (bei 1,4-Polybutadien bis zu  $-100\text{ °C}$ <sup>24</sup>). Das ermöglicht den Einsatz von derart synthetisiertem Polybutadien (oder Polyisopren) als Substitut für Naturkautschuk (*cis*-1,4-Polyisopren) in gewissen Anwendungsbereichen, z. B. bei der Reifenherstellung.

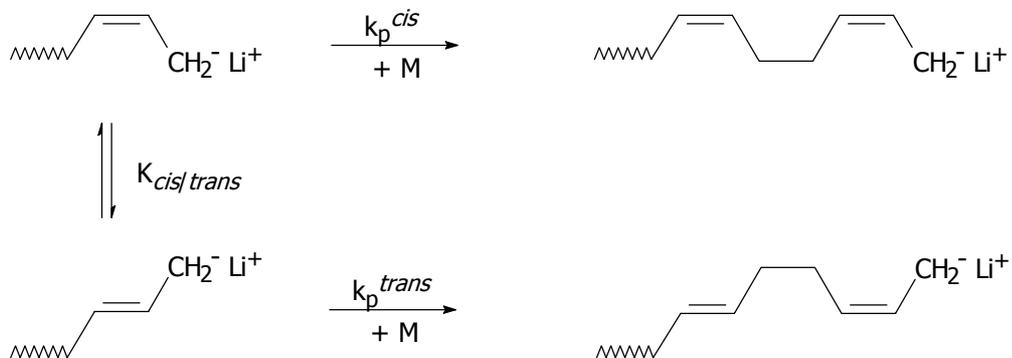


Abb. 2-6 Zur Struktur des anionischen Kettenendes bei der Polymerisation von 1,3-Butadien.

### 2.2.1 Synthese von Polybutadien mit hohem 1,4-Gehalt

In der vorliegenden Arbeit wurde 1,3-Butadien in *n*-Hexan mit *sec*-Butyllithium als Initiator bei 50 °C polymerisiert. Die Monomerkonzentration betrug dabei 0,77 – 1,15 mol/l. So wurde ein Produkt mit etwa 92 % 1,4- und 8 % 1,2-verknüpften Einheiten erhalten. Die Analyse der Mikrostruktur erfolgte mittels  $^1\text{H-NMR}$  (Abb. 2-7), die Konfiguration konnte mit den zur Verfügung stehenden Mitteln nicht terminiert werden. Genaue NMR-Untersuchungen zur Mikrostruktur und Konfiguration von anionisch hergestellten Polybutadienen wurden von van der Velden et al. durchgeführt<sup>25</sup>.

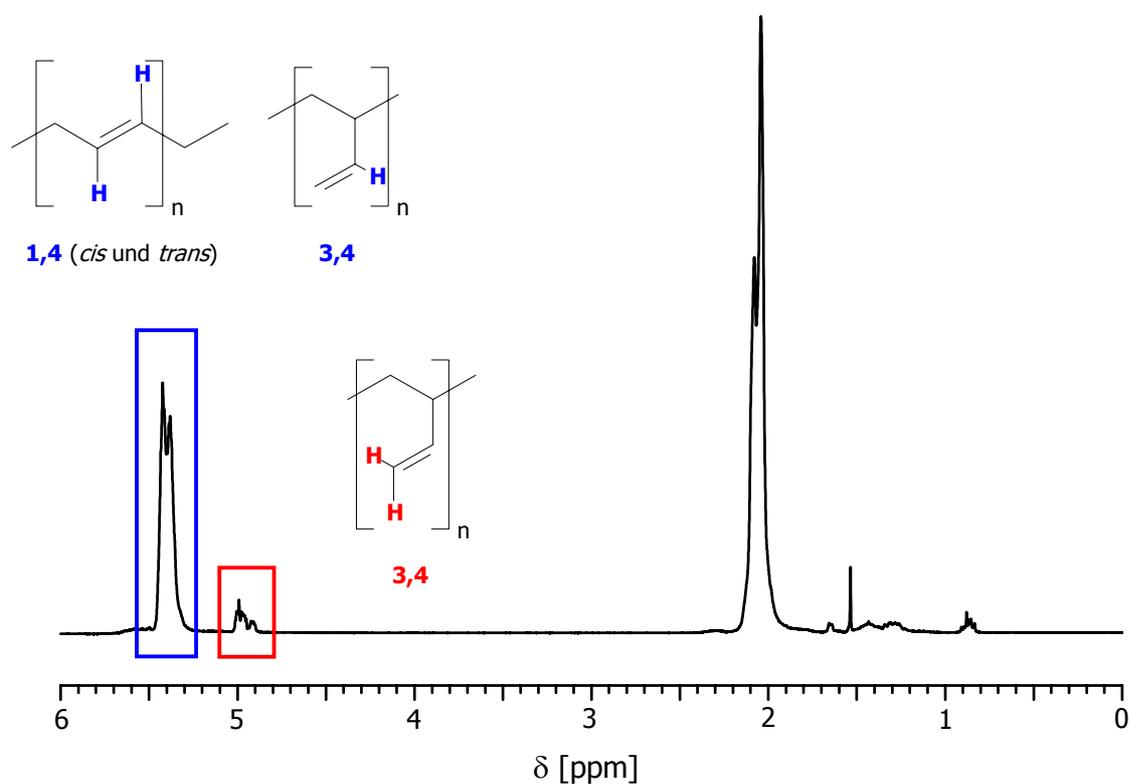


Abb. 2-7  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Poly(1,3-butadien) (25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ), polymerisiert mit *sec*-Butyllithium in *n*-Hexan bei 50 °C.

## 2.2.2 Apparatur zur anionischen Polymerisation<sup>26-28</sup>

Die Polymersynthesen wurden in einem Buechi-Rührautoklaven (1 l) aus Glas durchgeführt, der über Edelstahlkapillaren mit Reinstickstoff (Reinheitsgrad 5.3), den Monomeren und Lösungsmitteln versorgt wird und an eine Vakuumpumpe angeschlossen ist (Abb. 2-8). Proben im 500-g-Maßstab für industrielle Tests wurde in einem analog aufgebauten 10-l-Edelstahlrührautoklaven hergestellt.

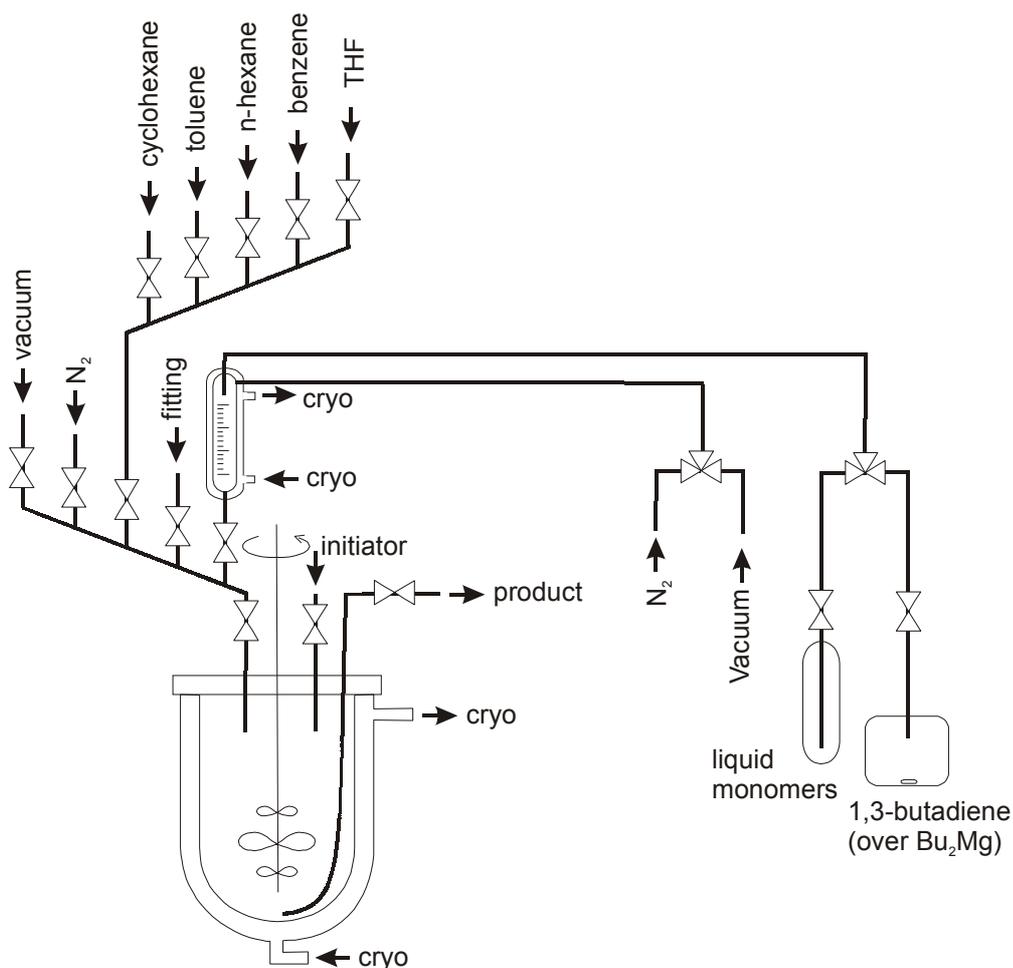


Abb. 2-8

Apparatur zur anionischen Polymerisation: Der temperierbare Reaktor (cryo) ist im Inneren ausgestattet mit einem Steigrohr zur Proben- und Produktentnahme. Der Reaktor besitzt einen Zugang für die Zugabe kleiner Flüssigkeitsmengen via Spritze (initiator) sowie (im Bild links) einen Mehrfachverteiler mit Anschlüssen für eine Vakuumleitung, eine Reinstickstoffleitung, einen Mehrfach-Lösungsmittelzulauf, eine Anschlussstelle für Glasampullen mit 25 mm-Kugelflansch (fitting) und eine temperierbare Bürette zum Dosieren der Monomermenge. Das Monomer (im Bild rechts) wird aus einem Glas-Reinigungsreaktor in die Bürette kondensiert<sup>14</sup>.

## 2.3 Literatur

1. H. Staudinger, *Ber.* **1920**, *53B*, 1073-85.
2. W. H. Carothers, *J. Am. Chem. Soc.* **1929**, *51*, 2548-59.
3. K. Ziegler, *Angew. Chem.* **1936**, *49*, 499-502.
4. M. Szwarc, *Nature (London)* **1956**, *178*, 1168.
5. H. L. Hsieh und R. P. Quirk: *Anionic Polymerization-Principles and Practical Applications*; Marcel Dekker, New York, 1996.
6. M. D. Lechner, E. Gehrke und E. H. Nordmeier: *Makromolekulare Chemie*; Birkhäuser Verlag, Basel, Boston, Berlin, 1996.
7. S. Bywater, in A. L. G. C. Eastmond, S. Russo, P. Sigwalt (Hrsg.): *Comprehensive Polymer Science, Bd. 3*, Marcel Dekker, New York, 1989, S. 433-47.
8. M. Fontanille, *Comprehensive Polymer Sci.* **1989**, *3*, 425-32.
9. R. P. Quirk, et al., *Rubber Chem. Technol.* **1991**, *64*, 648-60.
10. R. P. Quirk und S. H. Jang, *Rubber Chem. Technol.* **1996**, *69*, 444-61.
11. P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 1561-5.
12. S. Winstein, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 2597-8.
13. B. J. Wakefield: *The Chemistry of Organolithium Compounds*; Pergamon Press, Oxford, 1974.
14. T. Goldacker, Dissertation; Bayreuth, 1999.
15. R. P. Quirk, et al., *Adv. Polym. Sci.* **2000**, *153*, 67-162.
16. H. Hückstädt, Diplomarbeit; Mainz, 1996.
17. R. P. Quirk und Y. J. Kim, *Polym. Prepr.* **1996**, *37*, 643-4.
18. D. J. Worsfold und S. Bywater, *Macromolecules* **1978**, *11*, 582-6.
19. M. Morton, R. D. Sanderson und R. Sakata, *Macromolecules* **1973**, *6*, 181-5.
20. M. Morton und J. R. Rupert, *ACS Symp. Ser.* **1983**, *212*, 283-9.
21. S. Bywater und D. J. Worsfold, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *159*, 229-35.
22. S. Bywater, P. Lachance und D. J. Worsfold, *J. Phys. Chem.* **1975**, *79*, 2148.
23. A. F. Halasa, V. D. Mochel und G. Fraenkel, in J. E. McGrath (Hrsg.): *Anionic Polymerization - Kinetics, Mechanisms, and Synthesis*, American Chemical Society, Washington DC, 1980, S. 367-87.

24. J. Brandrup, E. H. Immergut und E. A. Grulke: *Polymer Handbook*; Wiley, New York, 1999.
25. G. P. M. Van der Velden und L. J. Fetters, *Macromolecules* **1990**, *23*, 2470-3.
26. C. Neumann, Dissertation; Mainz, 1996.
27. U. Krappe, Dissertation; Mainz, 1995.
28. C. Auschra und R. Stadler, *Polym. Bull.* **1993**, *30*, 257-64.

### 3. Modifizierung von Polybutadien mit endfunktionalisierten Polyethylenglykolen

#### 3.1 Strategie

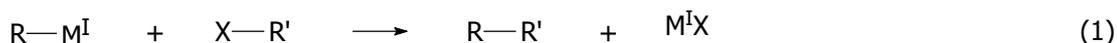
Für die industrielle Anwendbarkeit einer Modifizierungsreaktion eines Polymeren spielen verschiedene Faktoren eine Rolle. Die Modifizierung soll mit hoher Ausbeute möglichst in einer „Eintopfreaktion“, also direkt mit den reaktiven Zentren aus der Polymerisationsreaktion durchgeführt werden. Die Temperatur soll dabei möglichst Raumtemperatur nicht unterschreiten, was jedoch bei den meisten Reaktionstypen aufgrund von Nebenreaktionen nicht möglich ist (siehe 3.4). Im Rahmen dieser Arbeit sollte anionisch hergestelltes Polybutadien mit geringen Anteilen Polyethylenglykol (ca. 1 Gew% bei einem Gesamtmolekulargewicht von 100 000 – 200 000 g/mol) modifiziert werden (s. 1.3). Die lebende anionische Polymerisation bietet für die Darstellung derartiger Polymere zwei Möglichkeiten.

Zum einen kann die Funktionalisierung des Polybutadiens durch die Zugabe von Ethylenoxid zu den lebenden Anionen erfolgen (sequentielle Polymerisation). Dazu müssten gemeinsame Reaktionsbedingungen für die Polymerisation von Butadien (zu Polybutadien mit hohem 1,4-Gehalt) und Ethylenoxid gefunden werden. Für die Bildung von 1,4-Polybutadien ist Lithium das Gegenion der Wahl, Ethylenoxid kann jedoch nicht ohne weiteres mit Lithium als Gegenion polymerisiert werden. Gängige Initiatorsysteme für die anionische Polymerisation von Ethylenoxid enthalten Kalium oder höhere Alkalimetallionen<sup>1</sup> und die Polymerisation wird in der Regel in THF durchgeführt. Untersuchungen zum Einsatz von Additiven, die eine Verwendung von Lithium als Gegenion dennoch ermöglichen, wurden zuerst von Quirk<sup>2</sup> durchgeführt. Er untersuchte Polymerisationen in Benzol in Anwesenheit verschiedener Kaliumsalze. Später interessierten sich auch andere Arbeitsgruppen für diese Thematik und es wurden weitere brauchbare Additive für die anionische Ethylenoxidpolymerisation in unpolaren Lösungsmitteln gefunden<sup>3</sup>. Auch in der Patentliteratur sind Prozesse zur anionischen Herstellung von Diolefin-Ethylenoxid-Blockcopolymeren beschrieben<sup>4,5</sup>. Alle diese Prozesse haben gemeinsam, dass sie eine aufwändige Prozesstechnologie für die Verarbeitung des giftigen Ethylenoxid benötigen. Die eventuell nötigen teuren Additive oder Katalysatoren - welche unerwünschterweise im Kautschuk verbleiben - sprechen ebenfalls gegen einen Einsatz dieser Herstellungsmethode in der Industrie. Hier werden möglichst ungiftige, leicht zu handhabende und billige Reagenzien und Reaktionen verlangt.

Die zweite Methode zur Funktionalisierung der lebenden Polybutadienylanionen ist ihre Reaktion mit endfunktionalisiertem Polyethylenglykol. In dieser Arbeit wurden verschiedene endfunktionalisierte Polyethylenglykole dargestellt und ihr Einsatz zur Funktionalisierung von Polybutadienylanionen untersucht. Die Polyethylenglykole müssen bestimmte chemische Voraussetzungen erfüllen, um unter den für die Butadienpolymerisation gewählten Reaktionsbedingungen mit den lebenden Anionen reagieren zu können. Wie aus der Literatur<sup>6</sup> bekannt, ist *n*-Hexan kein Lösungsmittel für Polyethylenglykole. Da jedoch die Butadienpolymerisation in *n*-Hexan durchgeführt werden sollte (vgl. Kapitel 2), durften die verwendeten Polyether eine gewisse Kettenlänge nicht überschreiten, um nicht sofort nach Zugabe auszufallen. Es kamen daher Polyethylenglykole eines mittleren Molekulargewichts von 350 g/mol, 750 g/mol und 1500 g/mol ( $\bar{P}_n = 7, 16$  und  $33$ ; alle als Polyethylenglykolmonomethylether) und 900 g/mol ( $\bar{P}_n = 20$ ; als Polyethylenglykol) zum Einsatz, die nach der Funktionalisierung in THF gelöst und zur Polymerisationslösung gegeben wurden.\*

### 3.1.1 Modifizierung durch Alkylierung von Polybutadienyllithium

Eine der wichtigsten Reaktionen zur Bildung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen in der organischen Chemie ist die Alkylierung organometallischer Verbindungen (Abb. 3-1). Häufig werden Alkalimetallverbindungen und organische Halogenide (1) oder Sulfonsäureester (2) verwendet. Die Reaktion verläuft dann unter Austritt von Metallhalogenid oder Sulfonsäuresalz.



$M^I$  = Alkalimetall  
 $R, R', R''$  = organische Reste  
 $X = Cl, Br, J$

Abb. 3-1 Schematische Darstellung der Alkylierung einer Organoalkaliverbindung.

\* Der Einfachheit halber werden im weiteren Text die verschiedenen Polyether durch folgende Nomenklatur identifiziert, wobei die Nummer das mittlere Molekulargewicht in g/mol angibt:  
 Polyethylenglykol<sup>#</sup> bzw. PEG<sup>#</sup> für PEG mit zwei Hydroxylgruppen  
 Polyethylenglykol<sup>#</sup>-monomethylether bzw. PEG<sup>#</sup>-OCH<sub>3</sub> für PEG mit einer Hydroxylgruppe  
 f-PEG<sup>#</sup>-OCH<sub>3</sub> und f-PEG<sup>#</sup>-f für funktionalisierte PEG, f ist die jeweilige funktionelle Gruppe

Als einfachste Deutung des Reaktionsmechanismus kann eine nukleophile aliphatische Substitution angenommen werden. Diese Annahme kann jedoch nur bedingt richtig sein, da vor allem bei lithiumorganischen Verbindungen kein freies Carbanion vorliegt, das zu einem eindeutig nukleophilen Mechanismus befähigt wäre. Organolithiumverbindungen sind zwar starke Basen, doch sind einfache Alkyllithiumverbindungen nur relativ schwache Nucleophile. Vor allem bei Reaktionen mit Alkylhalogeniden spielen andere Reaktionsmechanismen als der der nukleophilen Substitution für die Bildung von unerwünschten Nebenprodukten eine erhebliche Rolle (siehe 3.4.1). Die Reaktivität der Alkyllithiumverbindungen in unpolaren organischen Lösungsmitteln wird weiterhin durch die Bildung von Aggregaten in diesen Lösungsmitteln beeinträchtigt (vgl. Abb. 2-2, S. 18). Diese Aggregatbildung kann durch den Zusatz von polaren Liganden wie z. B. N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamid oder Spuren polarer aprotischer Lösungsmittel zurückgedrängt werden, somit erhöht sich die Reaktivität der Carbanionen. Ein wesentlicher Nachteil dieser Vorgehensweise sind die möglichen Nebenreaktionen der Organolithiumverbindungen mit den polaren Zusätzen (z. B. THF<sup>7</sup>). Ausschlaggebend für den Reaktionsmechanismus sind also die strukturellen Eigenschaften aller beteiligten Moleküle, die nukleophile Aktivität der ein- und austretenden Gruppe und die Polarität des verwendeten Lösungsmittels.

### 3.1.2 Modifizierung durch Addition eines funktionalisierten Polyethers

Eine Alternative zur Modifizierung von Polybutadien durch sequentielle anionische Polymerisation von 1,3-Butadien und Ethylenoxid und zur beschriebenen Alkylierung stellt die Reaktion der lebenden Polybutadienylanionen mit Polyethylenglykolen dar, die mit einer Doppelbindung funktionalisiert wurden. Diese Doppelbindung kann homopolymerisierbar sein oder nicht. Vorteil der letzteren Endgruppe ist die Anbindung von maximal einer Polyetherkette an das Polybutadien und damit eine genaue Strukturkontrolle. Aufgrund der schlechten Löslichkeit von Polyethylenglykol in *n*-Hexan ist dabei unter den gegebenen Reaktionsbedingungen der einfügbare Polyetheranteil streng limitiert. Um mehr Polyether einzubauen ist die Verwendung von Polyether-Makromonomeren mit unter den gewählten Bedingungen homopolymerisierbarer Doppelbindung aussichtsreich. Die Blockcopolymerisation von  $\omega$ -Methacryloyloxy-polyethylenoxiden und deren  $\alpha$ -substituierten Derivaten mit Styrol und verschiedenen (Meth)acrylaten wie auch die Homopolymerisation solcher Makromonomere wurde in verschiedenen Arbeitsgruppen untersucht<sup>8-16</sup>. Die Modifizierung von Polybutadien mit Polyethylenglykol-Makromonomeren wird in der vorliegenden Arbeit betrachtet.

## 3.2 Besondere Methoden zur Charakterisierung der Polyether und der Copolymere

### 3.2.1 NMR-Spektroskopie

Sowohl die  $^1\text{H}$ - als auch die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie wurden zur Charakterisierung der hergestellten funktionalisierten Polyethylenglykole und der Kopplungsprodukte der PEG mit Polybutadienyllithium eingesetzt. Bei letzteren stand die Ermittlung des angekoppelten Polyetheranteiles im Vordergrund, was mittels der  $^1\text{H}$ -Spektren der Kopplungsprodukte erfolgte. Der molare Anteil lässt sich aus den Signalen für die Doppelbindungen des Polybutadiens (vgl. Abb. 2-7, S. 22) und dem Signal des Polyethers bei  $\delta = 3,5$  ppm berechnen. Die Analyse mancher funktionalisierter Polyether gestaltete sich schwieriger, da die charakteristischen Signale im Protonenspektrum von anderen Signalen überlagert waren (siehe 3.3.1.1 und 3.3.1.3). Hier mussten die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Verbindungen herangezogen werden. Dort sind die Signale der Kohlenstoffatome, die die funktionelle Gruppe tragen, leicht zu identifizieren. Die Spektren wurden mit einer speziellen Entkopplungstechnik (inverse gated decoupling) aufgenommen, die eine Integration der Signale möglich macht<sup>17</sup>.

### 3.2.2 Adsorptionschromatographie unter kritischen Bedingungen (LACCC) und deren Kopplung mit GPC

In der organischen Chemie ist die Adsorptionschromatographie (LAC) eine weithin angewandte Methode zur Charakterisierung von Stoffgemischen. Die Trennung der Einzelkomponenten eines Gemisches erfolgt dabei durch deren unterschiedliche Affinität zu einem ausgewählten Feststoff (Adsorptionsmittel oder stationäre Phase). Die Methode nutzt Adsorption und Desorption der Komponenten an/von der stationären Phase, die von einem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch (Elutionsmittel oder mobile Phase) durchspült wird. Dieses eluiert die einzelnen Komponenten nach einer charakteristischen Retentionszeit von der stationären Phase. Durch die Verwendung von Vergleichssubstanzen wird eine umfassende Charakterisierung des Stoffgemisches möglich.

Diese Methode kann auch zur Charakterisierung von Polymeren genutzt werden. Die Polymere werden dabei nach ihrer chemischen Zusammensetzung getrennt. Gerade bei Polymeren spielt jedoch auch die Molekülgröße für das Adsorptionsverhalten eine Rolle. Je

länger eine Polymerkette ist, desto mehr Einheiten sind zur Wechselwirkung mit dem Säulenmaterial befähigt, d. h. desto später würde diese Kette eluiert werden. Um diesen Einfluss des Molekulargewichts auszuschalten bedient man sich einer besonderen Methodik - der Adsorptionschromatographie unter kritischen Bedingungen (LACCC)<sup>18</sup>. Hier wird das Elutionsmittel so gewählt, dass die Molekülgröße keinen Einfluss mehr auf die Trennung hat, d. h. chemisch „gleiche“ Polymere unterschiedlichen Molekulargewichtes eluieren gleichzeitig. Diese Methode eignet sich besonders zur Charakterisierung von Pfropf- und Blockcopolymeren. Es werden die kritischen Bedingungen für eine Comonomerart eingestellt und das Polymer wird dann nur nach dem Anteil des anderen Comonomeren aufgetrennt.

Werden nun einzelne Fraktionen der LACCC-Trennung mittels einer zweiten Pumpe in regelmäßigen Intervallen auf GPC-Säulen injiziert - wo sie nach Molekulargewicht aufgetrennt werden - spricht man von einer zweidimensionalen Chromatographie<sup>19</sup>. Dabei betreibt man die Trennung in der LACCC sehr langsam (Pumpenfluss 0,02 ml/min), da diese im Allgemeinen schneller abläuft als die GPC-Trennung. Durch diesen geringen Fluss wird erreicht, dass nicht Komponenten, die in der LACCC nahe beieinander eluieren, gleichzeitig in die GPC gelangen.

In der vorliegenden Arbeit sollte mittels zweidimensionaler Chromatographie herausgefunden werden, ob die Anbindung eines funktionalisierten Polyethylenglykols (PEG) an Polybutadienyllithium (PB) gelungen ist - d. h. ob ein Blockcopolymer PB-PEG oder PB-PEG-PB gebildet wurde. Die kritischen Bedingungen wurden für den Polybutadien-Anteil eingestellt (vgl. Kap. 5). Das bedeutet eine Trennung des gesamten Reaktionsproduktes ausschließlich nach Polyethylenglykol-Anteil. Zusätzlich wurde eine Eichung der X-Achse (Elutionsvolumen) für verschiedene Polyethylenglykol-dimethylether durchgeführt, welche sich jedoch schwierig gestaltete. Die Polyethylenglykol-dimethylether eluierten aufgrund ihrer hohen Polarität im HPLC-Modus und die Signale wurden durch Adsorptions- und Desorptionsprozesse am Säulenmaterial verbreitert. Weiterhin eluierten Polyethylenglykol-dimethylether der Molekulargewichte 300 - 400 g/mol beim kritischen Elutionsvolumen der Polybutadiene (Abb. 3-2). Dies erschwerte die Analyse von PB-PEG<sup>350</sup>-Copolymeren.

Zur Detektion der LACCC-Elugramme und der zweidimensionalen Messungen wurde ein ELSD-Detektor (**e**vaporative **l**ight **s**cattering **d**etector) eingesetzt. Das von den Trennsäulen kommende Eluat wird dort durch einen Gasstrom zerstäubt und das in den fein verteilten Tröpfchen enthaltene Lösungsmittel in einem Ofen verdampft. Zurück bleiben kleine Tröpfchen, in denen nur Polymermoleküle enthalten sind. Diese werden per Lichtstreuung charakterisiert. Die Intensität des Signales sollte dabei proportional zur Masse des Aerosols

sein, an dem das Licht gestreut wurde<sup>20</sup>. Bei Oligomeren ist diese Proportionalität nicht mehr gegeben. Zum einen können niedrigmolekulare Oligomere bei höheren Ofentemperaturen zusammen mit dem Lösungsmittel verdampft werden und werden dann in der Lichtstreuung nicht mehr detektiert. Zum anderen ist der Responsefaktor des Detektors im Oligomerbereich abhängig von den verschiedensten Einflüssen. Trathnigg und seine Mitarbeiter<sup>21</sup> beschäftigten sich ausführlich mit dieser Thematik und fanden, dass in diesem Bereich das Signal nicht mehr linear zur Masse der gestreuten Substanz ist und eine Quantifizierung der Messung nur nach genauer Evaluierung der Detektionsbedingungen möglich ist. Diese Tatsache verdient es, hier erwähnt zu werden, da in der vorliegenden Arbeit auch LACCC-Elugramme quantifiziert wurden (s. S. 52 und S. 74). Dabei kam es teilweise zu Abweichungen von der Quantifizierung mittels <sup>1</sup>H-NMR, die standardmäßig eingesetzt wurde.

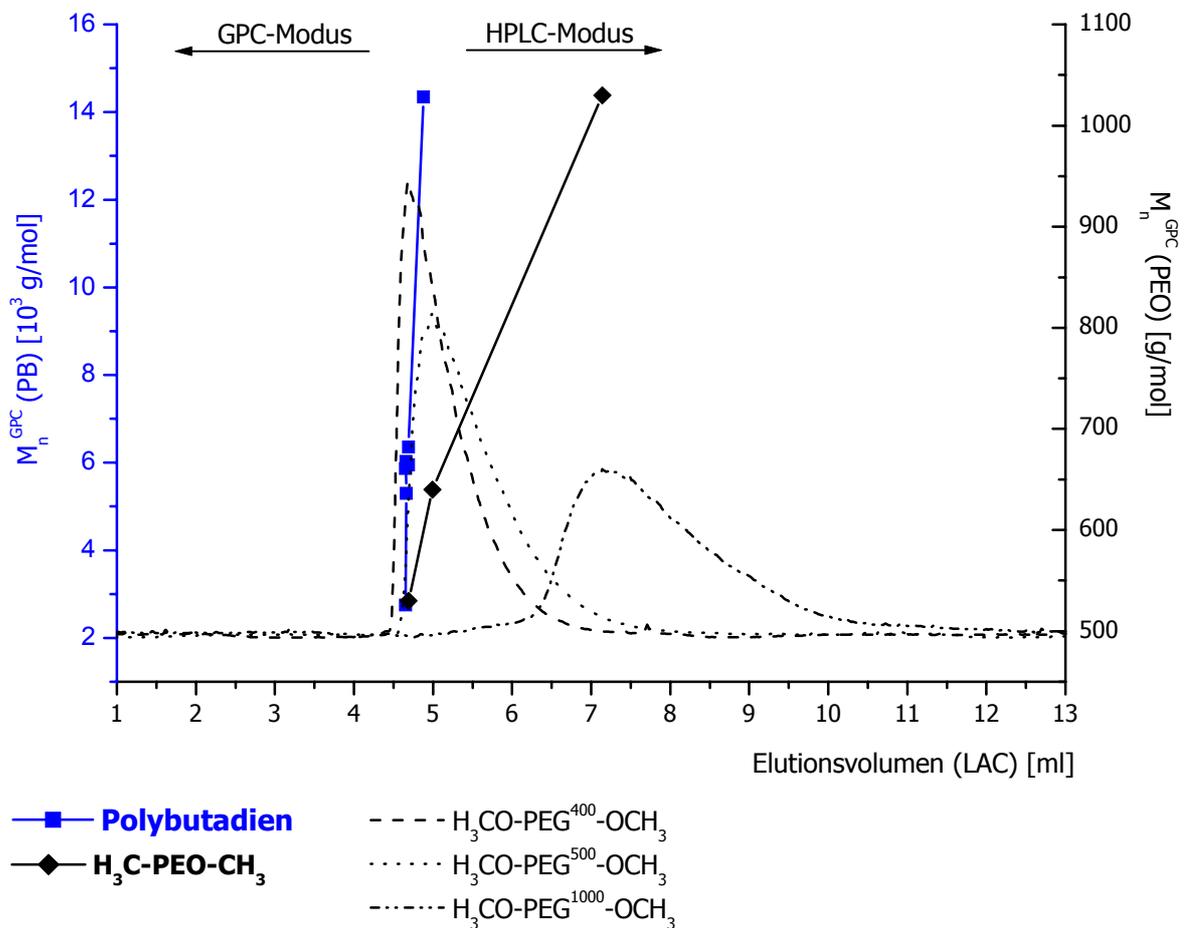


Abb. 3-2

Kritische Bedingungen für Polybutadien (blau), Eichung der Elutionsvolumina verschiedener Polyethylenglykol-dimethylether (schwarz) und Elugramme der PEG-dimethylether (gestrichelt). Eluent: 2-Butanon/Cyclohexan 98,5:1,5 Gew%, 35 °C, RP-Säulen (s. Kap. 5).

Mittels der anschließenden GPC-Trennung der LACCC-Fractionen und den Vergleich der zweidimensionalen Elugramme mit den eindimensionalen LACCC- und GPC-Trennungen konnten genaue Erkenntnisse über ablaufende Reaktionen und Nebenreaktionen gewonnen werden (vgl. 3.4).

### **3.3 Synthese der endfunktionalisierten Polyether**

#### **3.3.1 Halogenfunktionalisierte Polyethylenglykole**

In der vorliegenden Arbeit wurden Polyethylenglykole und –monomethylether mit einem maximalen Molekulargewicht von 1500 g/mol funktionalisiert und zur Reaktion mit Polybutadienyllithium gebracht. Die Funktionalisierung mit verschiedenen Halogenen erfolgte nach Standardreaktionen. In Tabelle 3-1 sind die dargestellten halogenfunktionalisierten Polyethylenglykole aufgeführt. Die Vollständigkeit der Funktionalisierungsreaktion wurde mittels Elementaranalyse, IR-,  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie überprüft. In den letzteren Spektren kann jedoch nur das Verschwinden eines breiten Signals bei  $\delta = 2,5$  ppm beobachtet werden, welches der Hydroxylgruppe am nicht umgesetzten Polyethylenglykol oder –monomethylether entspricht. Die Protonen der dem Halogen benachbarten Methylengruppe unterscheiden sich in ihrer chemischen Verschiebung nicht signifikant von den anderen Methylenprotonen im Molekül. Auch in den IR-Spektren ist nur das Verschwinden der breiten OH-Valenzschwingung bei 3600 - 3400 Wellenzahlen aussagekräftig, im „Fingerprint“-Bereich (für C-Halogen-Bindungen bei 850 - 500 Wellenzahlen) werden zwar neue Signale der gebildeten  $\text{CH}_2$ -Halogen-Bindung beobachtet, jedoch können diese nicht für eine Aussage über die Vollständigkeit der Reaktion herangezogen werden. Einzig aufgrund der chemischen Verschiebungen der Signale der Methylengruppen in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren kann eine solche Aussage getroffen werden (Abb. 3-4 und Abb. 3-5).

Tabelle 3-1 Dargestellte halogenfunktionalisierte Polyethylenglykole und -monomethylether.

Halogen	monofunktionell f-PEG-OCH <sub>3</sub>	bifunktionell f-PEG-f
Cl	Cl-PEG <sup>350</sup> -OCH <sub>3</sub>	Cl-PEG <sup>900</sup> -Cl
	Cl-PEG <sup>750</sup> -OCH <sub>3</sub>	
	Cl-PEG <sup>1500</sup> -OCH <sub>3</sub>	
Br		Br-PEG <sup>900</sup> -Br
I		I-PEG <sup>900</sup> -I

### 3.3.1.1 Chlorfunktionalisierte Polyethylenglykole

Chlorierte Polyethylenglykole wurden durch nukleophile Substitution der Hydroxylgruppe(n) am Polyethylenglykol oder -monomethylether mit Thionylchlorid und Pyridin als Hilfsbase dargestellt. Die Substitution am Alkohol verläuft dabei in einer zweistufigen Reaktion (Abb. 3-3). Zunächst entsteht der Schwefligsäureester (1), der in Gegenwart von Pyridin von einem Chloridion in einer S<sub>N</sub>2-Reaktion angegriffen wird, wobei unter Abspaltung von Schwefeldioxid das Alkylchlorid gebildet wird (2)<sup>22</sup>. Abb. 3-4 zeigt exemplarisch die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von HO-PEG<sup>900</sup>-OH und von Cl-PEG<sup>900</sup>-Cl, in Tabelle 3-2 sind ebenfalls exemplarisch die Ergebnisse der Elementaranalysen von Cl-PEG<sup>350</sup>-OCH<sub>3</sub> und Cl-PEG<sup>900</sup>-Cl im Vergleich mit den erwarteten Ergebnissen dargestellt. Innerhalb eines Fehlerbereichs für die Elementaranalyse und aufgrund der <sup>13</sup>C-NMR-Spektren kann eine vollständige Funktionalisierung der Produkte angenommen werden.

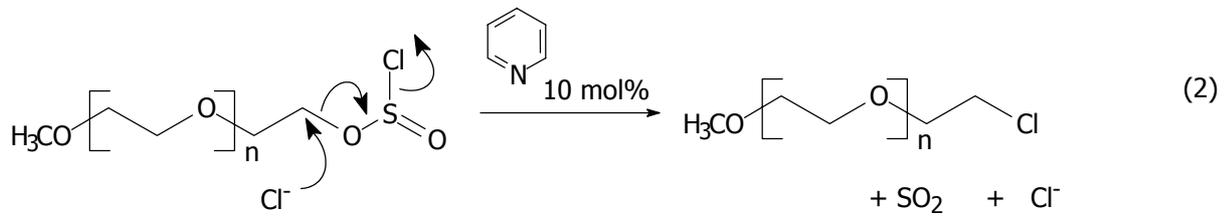
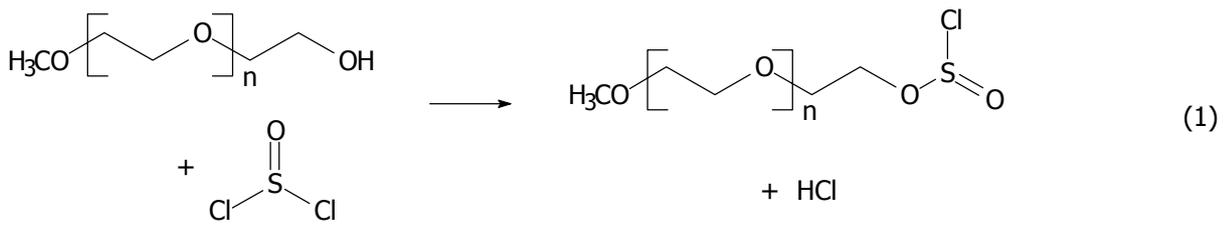


Abb. 3-3 Darstellung von  $\omega$ -Chlor-Polyethylenglykol-monomethylether aus Polyethylenglykol-monomethylether.

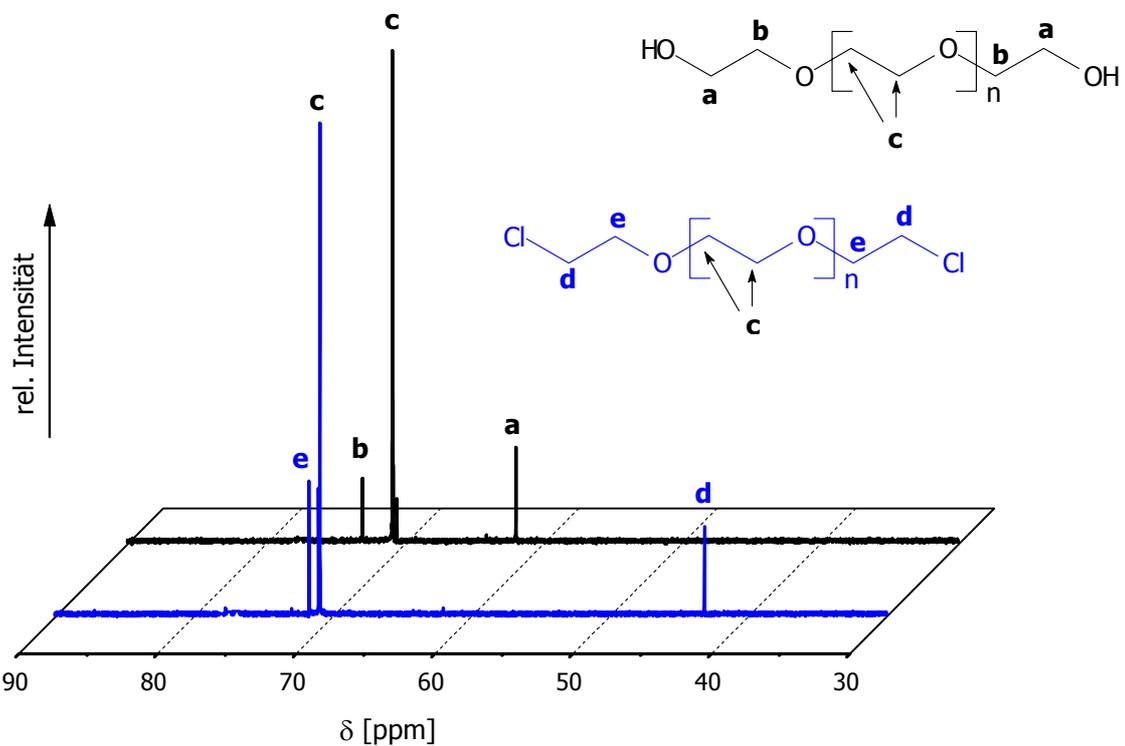


Abb. 3-4  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von Polyethylenglykol<sup>900</sup> (schwarz) und  $\alpha,\omega$ -Dichlor-polyethylenglykol<sup>900</sup> (blau) (25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde das Signal des Lösungsmittels (ca. 77 ppm) entfernt.

Tabelle 3-2 Elementaranalytische Überprüfung der Chlorfunktionalisierung.

Element	Cl-PEG <sup>350</sup> -OCH <sub>3</sub>		Cl-PEG <sup>900</sup> -Cl	
	theoret. Anteil [Gew%]	exp. [Gew%]	theoret. Anteil [Gew%]	exp. [Gew%]
C	49,42	50,38	50,98	51,05
H	8,55	9,07	8,56	8,55
Cl	9,12	9,29	7,34	8,21

### 3.3.1.2 Bromfunktionalisiertes Polyethylenglykol

Die Synthese eines bromierten Polyethylenglykols wurde analog mit Thionylbromid durchgeführt. Thionylbromid siedet bei 47 – 49 °C und zersetzt sich bei Raumtemperatur und Luftkontakt leicht, daher wurden zur Evaluierung geeigneter Reaktionsbedingungen zwei Substitutionsreaktionen bei 40 und 70 °C Reaktionstemperatur durchgeführt. In Tabelle 3-3 sind die Ergebnisse der Elementaranalysen der Produkte im Vergleich mit der Theorie gezeigt.

Tabelle 3-3 Elementaranalysen der bromierten Polyethylenglykole.

Element	theoret. Anteil [Gew%]	Br-PEG <sup>900</sup> -Br 40 °C	Br-PEG <sup>900</sup> -Br 70 °C
		exp. [Gew%]	exp. [Gew%]
C	46,18	52,99	50,56
H	7,75	9,10	8,58
Br	15,32	1,67	3,20

Aufgrund der niedrigen Funktionalisierungseffizienz und der Empfindlichkeit des Thionylbromids wurde diese Syntheseroute nicht weiterverfolgt und die erhaltenen Polyether nicht zur Umsetzung mit Polybutadienyllithium verwendet.

### 3.3.1.3 Iodfunktionalisiertes Polyethylenglykol

Ein iodfunktionalisiertes Polyethylenglykol I-PEG<sup>900</sup>-I wurde aus dem Chlorderivat via Finkelstein-Reaktion dargestellt<sup>23</sup>. Diese Umhalogenierung folgt dem Mechanismus einer S<sub>N</sub>2-Reaktion. Tabelle 3-4 zeigt das Ergebnis der Elementaranalyse des dargestellten Polyetherderivates, wobei hierbei die Zuordnung des Halogenanteils problematisch ist. Die Halogenbestimmung wurde nach dem Carius-Verfahren\* durchgeführt, daher kann in der Elementaranalyse nicht zwischen Chlor und Iod unterschieden werden. Eine Berechnung des Funktionalisierungsgrades kann also aus diesen Resultaten nicht erfolgen. In den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren kann man jedoch leicht zwischen der Cl- und der I-tragenden Methylengruppe unterscheiden (CH<sub>2</sub>-Cl bei δ = 43,07 ppm, CH<sub>2</sub>-I bei δ = 3,31 ppm). Die Spektren wurden mit inverse gated decoupling aufgenommen, um die Integration der Spektren zu ermöglichen. Man kann erkennen, dass nur etwa 60 % der Chloratome durch Iod ersetzt wurden (Abb. 3-5). Dennoch wurde der entstandene Polyether zur Kopplung mit Polybutadienyllithium eingesetzt.

Tabelle 3-4 *Elementaranalyse des iodfunktionalisierten Polyethylenglykols.  
Der gesamte Halogenanteil nach dem Carius-Verfahren\* bestimmt, anschließend als I berechnet.*

Element	I-PEG <sup>900</sup> -I	
	theoret. Anteil [Gew%]	exp. [Gew%]
C	42,86	45,48
H	7,19	7,60
I	22,09	21,78

\* Die Carius-Methode ist ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Chlor, Brom, Iod und Schwefel in organischen Substanzen. Die Untersuchungssubstanz wird zusammen mit konz. Salpetersäure und Silbernitrat in einem zugeschmolzenen Bombenrohr mehrere Stunden auf 200 bis 300 °C erhitzt. Die Halogene gehen dabei in Silberhalogenide und der Schwefel in Schwefelsäure über (Lexikon der Chemie, CD-Rom-Edition, Spektrum Akademischer Verlag GmbH, Heidelberg 2000).

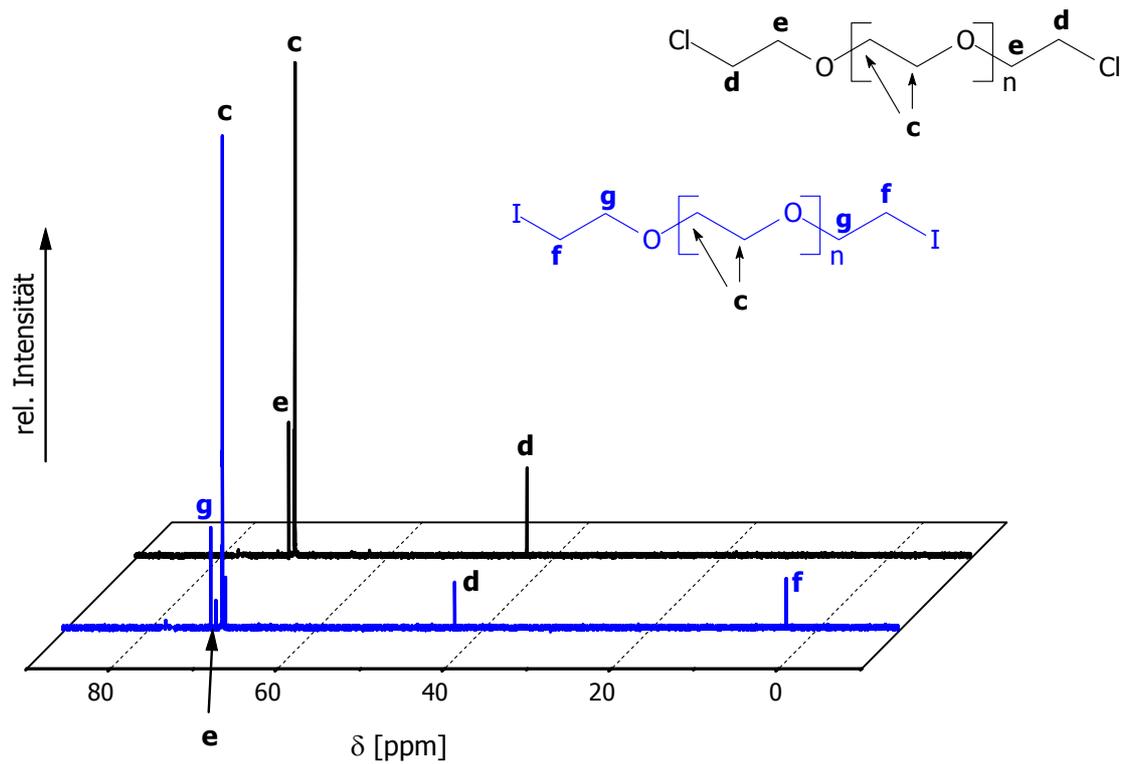


Abb. 3-5  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren (25 °C,  $\text{CDCl}_3$ , inverse gated decoupling) von  $\text{Cl-PEG}^{900}\text{-Cl}$  (schwarz) und  $\text{I-PEG}^{900}\text{-I}$  (blau). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde das Signal des Lösungsmittels (77 ppm) entfernt.

### 3.3.2 Polyethylenglykole mit Sulfonsäureester-Endgruppe

Der Toluolsulfonsäureester und auch der Methansulfonsäureester von Polyethylenglykol<sup>900</sup> wurden mittels nukleophiler Substitution hergestellt<sup>24</sup>. Abb. 3-6 zeigt schematisch die Darstellung eines solchen  $\alpha,\omega$ -Disulfonyl-polyethylenglykols.

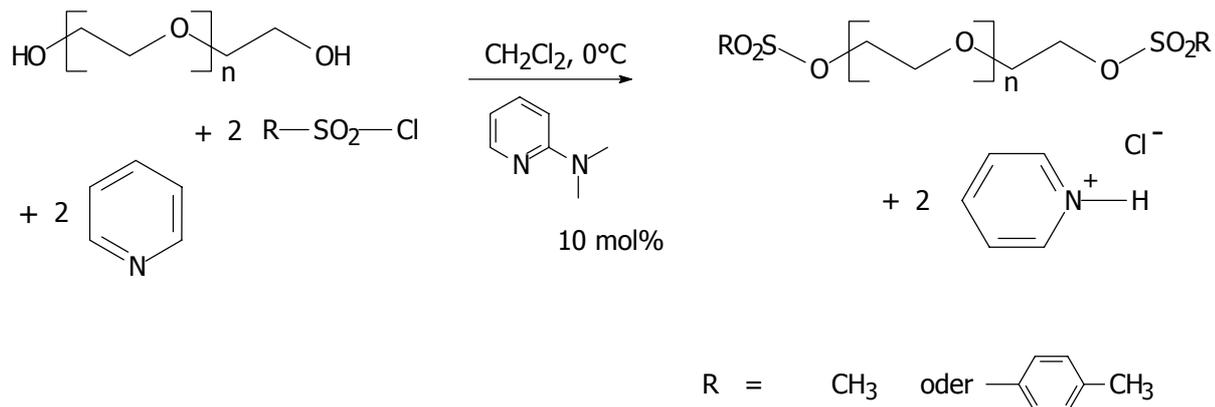


Abb. 3-6 Darstellung eines  $\alpha,\omega$ -Disulfonyl-polyethylenglykols.

Die Überprüfung der Reinheit und des Funktionalisierungsgrades erfolgte auch hier via Elementaranalyse und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie. In Tabelle 3-5 ist das Ergebnis der Elementaranalyse von  $\alpha,\omega$ -Di-(methylsulfonyl)-polyethylenglykol<sup>900</sup> dargestellt, Abb. 3-7 zeigt das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung.

Tabelle 3-5 Elementaranalyse von  $\text{H}_3\text{CSO}_3\text{-PEG}^{900}\text{-SO}_3\text{CH}_3$ .

Element	$\text{H}_3\text{CSO}_3\text{-PEG}^{900}\text{-SO}_3\text{CH}_3$	
	theoret. Anteil [Gew%]	exp. [Gew%]
C	47,59	47,90
H	8,17	8,19
S	5,91	6,12

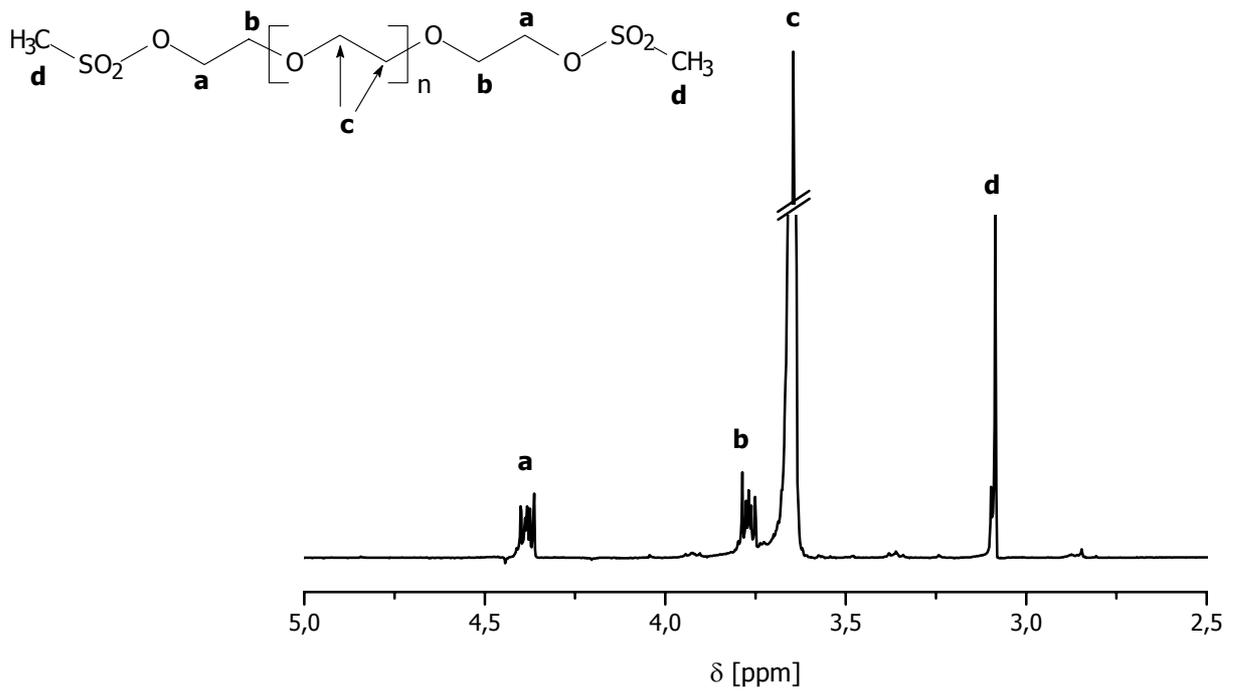


Abb. 3-7  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ) von  $\alpha,\omega$ -Di-(methylsulfonyl)-polyethylen-glykol<sup>00</sup>.

### **3.3.3 Polyethylenglykole mit nicht homopolymerisierbarer Doppelbindung**

In der vorliegenden Arbeit wurden zwei Gruppen von Polyethylenglykolen mit nicht homopolymerisierbarer Doppelbindung dargestellt. Zum einen wurden 1,1-Diphenylethylen-Endgruppen unter Erhalt der Doppelbindung in PEG eingeführt. Zum anderen wurde eine Funktionalisierung mit Benzophenon unter Erhalt der C=O-Doppelbindung durchgeführt. In beiden Reaktionen wurden die 4-Brommethyl-derivate der aromatischen Verbindungen im Überschuss eingesetzt. Da sich diese Verbindungen nicht destillativ entfernen ließen wurden die funktionalisierten Polyether mittels einer vereinfachten Form der Säulenchromatographie (vgl. Kap. 5.1.4) gereinigt. Die Charakterisierung der Zwischenstufen und Endprodukte erfolgte mittels NMR-Spektroskopie. Weiterhin wurden zur Überprüfung der Reinheit verschiedener Stufen Dünnschichtchromatogramme angefertigt (s. Kap. 5.1.3)

#### ***3.3.3.1 Polyethylenglykol mit Diphenylethylen-Endgruppe***

Ein Polyethylenglykol mit Diphenylethylen-Endgruppe wurde erneut durch nukleophile Substitution dargestellt. Dazu wurde 1-(4'-Brommethylphenyl)-1-phenylethylen\* mit dem Natriumalkoholat von Polyethylenglykol<sup>900</sup> umgesetzt, wie in Abb. 3-8 gezeigt. Der funktionalisierte Polyether wurde säulenchromatographisch gereinigt, da das überschüssige 1-(4'-Brommethylphenyl)-1-phenylethylen nicht im Hochvakuum entfernt werden konnte. Die Überprüfung des Funktionalisierungsgrades und der Reinheit der Verbindung erfolgte anschließend mit <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie (Abb. 3-9).

---

\* Für die Bereitstellung des 1-(4'-Brommethylphenyl)-1-phenylethylen sei Herrn Dr. Hanno Hückstädt gedankt. Die Synthese dieser Verbindung wurde von ihm im Lauf seiner Diplomarbeit durchgeführt<sup>25</sup>.

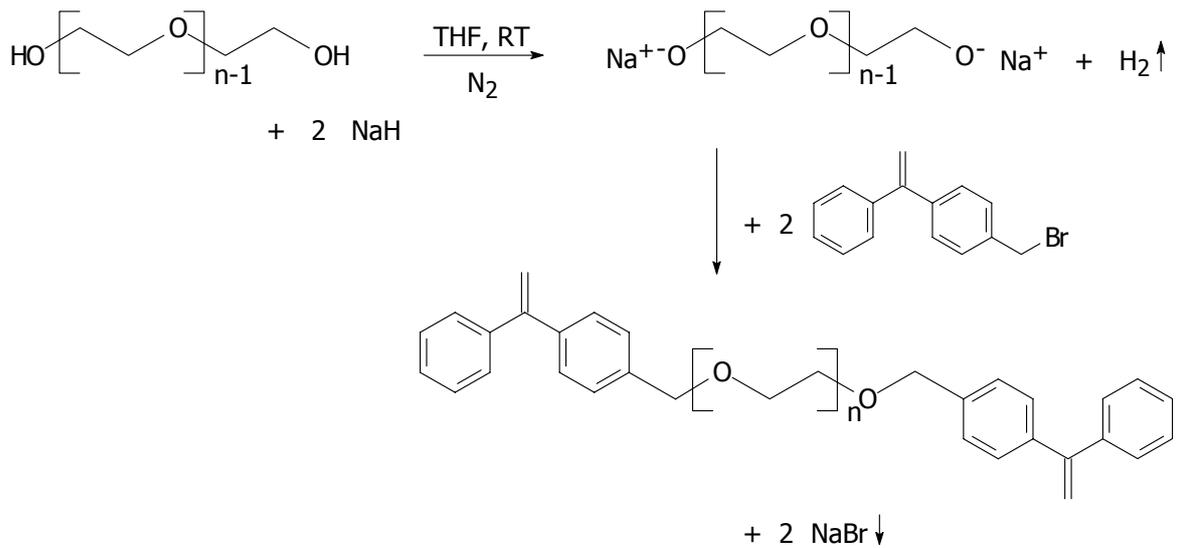


Abb. 3-8 Synthese von Polyethylenglykol<sup>900</sup>- $\alpha,\omega$ -di-[4'-(1''-phenyl)ethenyl]benzylether.

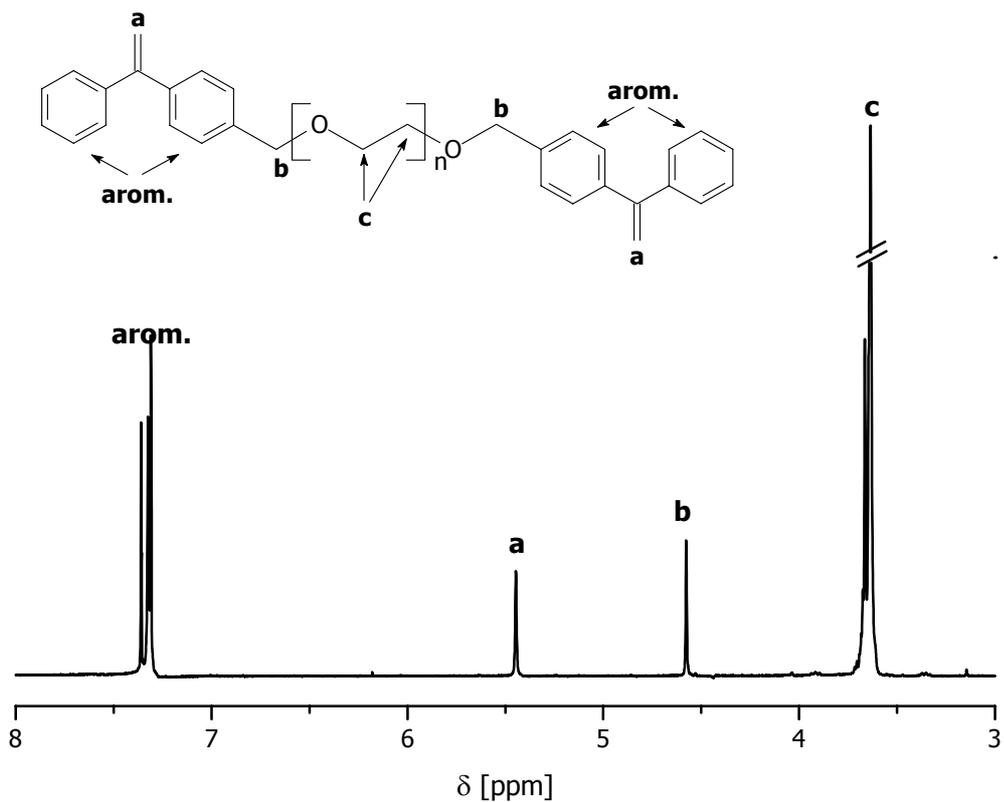


Abb. 3-9 <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (25 °C, CDCl<sub>3</sub>) von Polyethylenglykol<sup>900</sup>- $\alpha,\omega$ -di-[4'-(1''-phenyl)ethenyl]benzylether.

### 3.3.3.2 Benzophenonfunktionalisierte Polyethylenglykole

Für die Darstellung eines dem Diphenylethylenderivat analogen, benzophenonfunktionalisierten Polyethylenglykols musste zunächst das entsprechende 4-Brommethylbenzophenon hergestellt werden. Diese Synthese wurde wie von Itoh et al.<sup>26</sup> beschrieben durchgeführt und ist in Abb. 3-10 gezeigt. Als Nebenreaktion kann hierbei eine unerwünschte zwei- und dreifache Bromierung der Methylgruppe erfolgen. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des umkristallisierten Reaktionsproduktes zeigte keine Signale dieser Nebenprodukte und auch auf den Dünnschichtchromatogrammen\* war nur eine Verbindung zu erkennen.

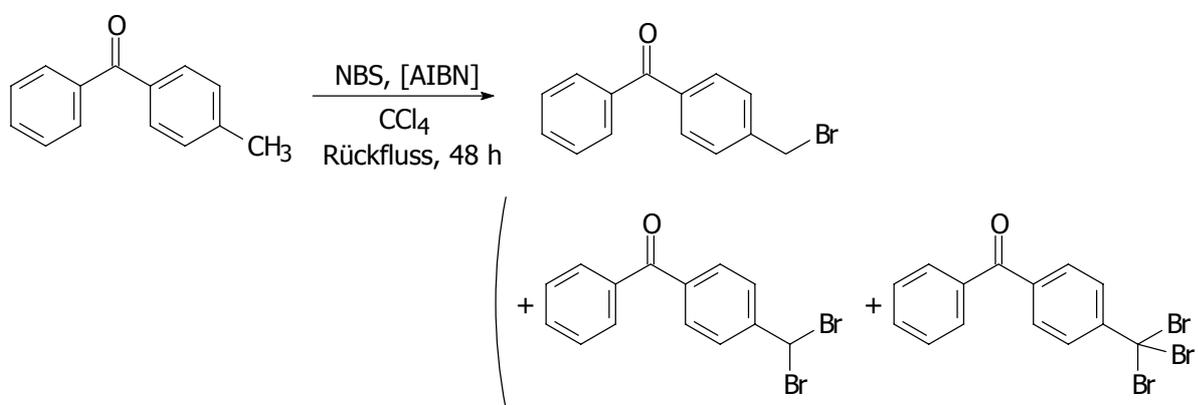


Abb. 3-10 Darstellung von 4-Brommethylbenzophenon aus 4-Methylbenzophenon.

Anschließend (Abb. 3-11) wurde die Carbonylgruppe zum Acetal umgesetzt (1), das Brom in einer nukleophilen Substitution durch den Polyether ersetzt (2) und die Schutzgruppe wieder abgespalten (3), wie von Guerrero Santos et al.<sup>27</sup> beschrieben. Das Reaktionsprodukt wurde nach Abtrennung der wässrigen Phase säulenchromatographisch gereinigt und die Funktionalisierung mittels <sup>1</sup>H-NMR überprüft (Abb. 3-12). Es wurden mono- und bifunktionelle Polyether verschiedener Molekulargewichte dargestellt (Tabelle 3-6).

\* Die Dünnschichtchromatographie wurde in Toluol auf Aluminiumoxid-Fertigplatten durchgeführt, da Kieselgel das Reaktionsprodukt debromieren würde<sup>25</sup>.

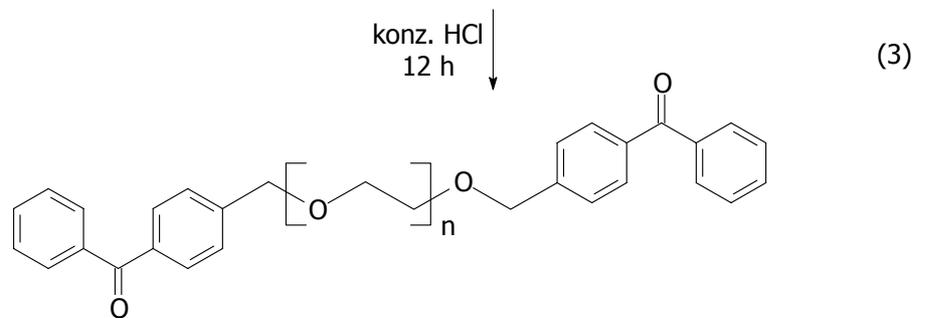
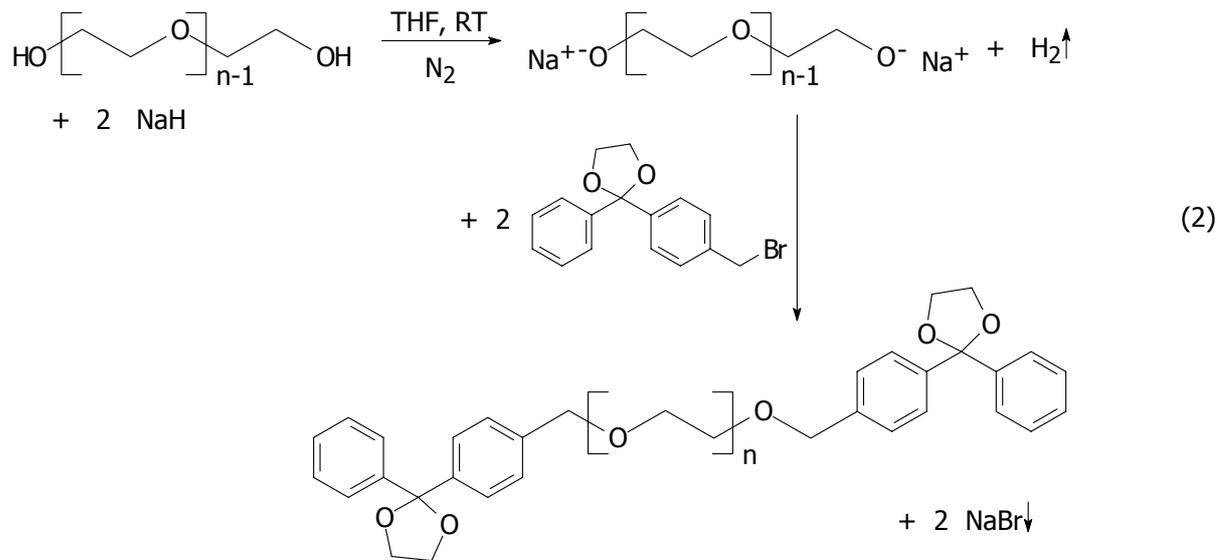
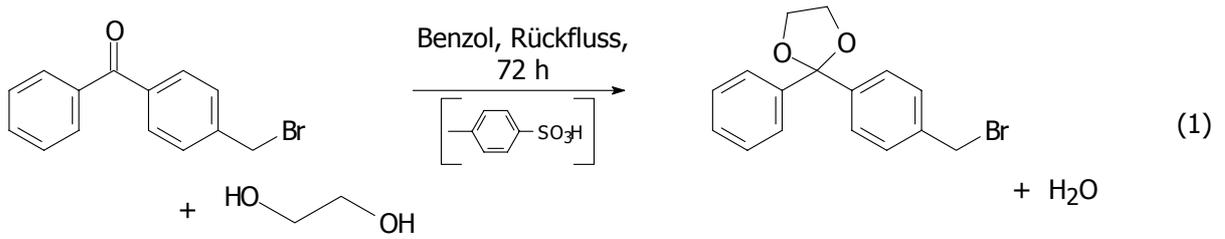


Abb. 3-11 Synthese von Polyethylenglykol- $\alpha,\omega$ -di-[(4'-carboxyphenyl)benzylether].

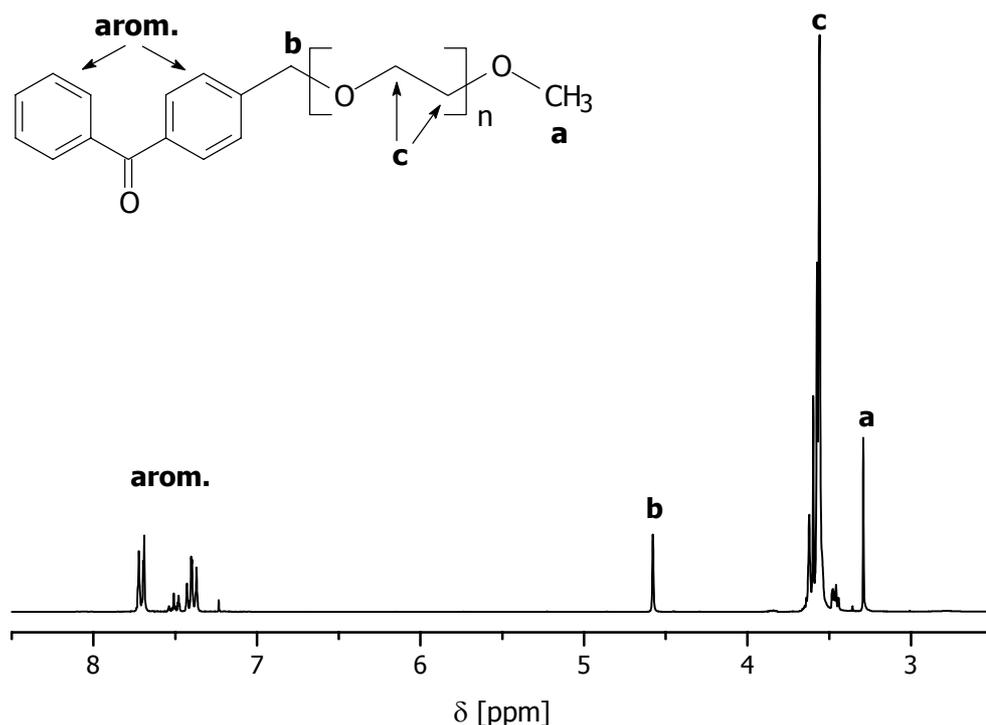


Abb. 3-12  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Polyethylenglykol<sup>350</sup>- $\omega$ -(4'-carboxyphenyl)benzylether (25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ).

Tabelle 3-6 Dargestellte benzophenonfunktionalisierte Polyethylenglykole (BP steht für die Benzophenonfunktionalität).

	monofunktionell $\text{H}_3\text{C-PEG-BP}$	bifunktionell $\text{BP-PEG-BP}$
mittl. Molekulargewicht des PEG [g/mol]	350	900 1500

Bei den ersten Kopplungen mit den so hergestellten Polyethern wurden Nebenprodukte gefunden (vgl. 3.4.3.2), die auf überzählige Bromfunktionalitäten am Polyether zurückgeführt werden konnten. Daher wurde zusätzlich eine Elementaranalyse (Tabelle 3-7) des verwendeten Polyethers durchgeführt. Diese zeigt, dass tatsächlich ein Teil der Endgruppen weitere Bromatome trägt. Der mittels Elementaranalyse bestimmte Bromgehalt im funktionalisierten PEG beträgt nur 0,016 mol% (= 0,21 Gew%), daher konnte er in NMR und DC nicht gefunden werden.

Tabelle 3-7 Elementaranalyse von Polyethylenglykol<sup>1500</sup>- $\alpha,\omega$ -di-[(4'-carboxyphenyl)-benzyl-ether].

Element	BP-PEG <sup>1500</sup> -BP	
	theoret. Anteil [Gew%]	exp. [Gew%]
C	60,69	62,14
H	8,34	8,34
Br	0	0,21

Die Entfernung der mehrfach bromierten Benzophenonmoleküle - vor der Umsetzung des 4-Brommethylbenzophenons mit Polyethylenglykol - ist durch säulenchromatographische Reinigung<sup>25</sup> oder durch mehrmaliges Umkristallisieren des 4-Brommethylbenzophenons möglich. In der vorliegenden Arbeit wurde ein weiterer Polyether BP-PEG<sup>900</sup>-BP synthetisiert bei dem das verwendete 4-Brommethylbenzophenon durch mehrmaliges Umkristallisieren gereinigt worden war, bis keine mehrfach bromierte Verbindung mehr gefunden worden war.

### 3.4 Copolymersynthese und Charakterisierung der Reaktionsprodukte

#### 3.4.1 Copolymere aus halogenfunktionalisierten Polyethylenglykolen und Polybutadien

Eine der einfachsten Substitutionsreaktionen zur Bildung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen ist die Reaktion von Organoalkaliverbindungen mit Alkylhalogeniden, dennoch wird sie kaum zur Synthese angewendet. Arbeitet man mit ad libitum stabilisierten Carbanionen und Li, Na oder K als Gegenionen, so erfolgt die Alkylierung meist einfach und in hoher Ausbeute. Analoge Reaktionen mit unstabilisierten Carbanionen werden jedoch durch verschiedenste Nebenreaktionen beeinträchtigt und gelingen im Allgemeinen nicht<sup>28</sup>. Allyllithiumverbindungen kommt aufgrund ihrer besonders stabilen elektronischen Struktur bei solchen Substitutionsreaktionen eine Sonderstellung zu, sie werden leicht durch Alkylhalogenide alkyliert<sup>29</sup>.

Auch das in der vorliegenden Arbeit gewählte System – Polybutadienyllithium und primäre Halogenide – ist von einer Reihe von Nebenreaktionen betroffen. So kann das Polybutadienyllithium die Halogenide unter Bildung von Alkenen deprotonieren. Elektronentransferprozesse verursachen Metall-Halogen-Austausch, was zur Bildung von verschiedenen gekoppelten Produkten führt<sup>30-33</sup>. Chloralkane lassen sich nur schwer substituieren und die Reaktionen verlaufen unter geringer Ausbeute. Bei Betrachtung der Reaktivität von Halogenidionen als austretende Gruppe in nukleophilen Substitutionsreaktionen zeigt sich, dass sowohl die Stärke der Kohlenstoff-Halogen-Bindung als auch die Elektronegativität in der Reihenfolge  $I < Br < Cl < F$  zunehmen<sup>34</sup>. Dies entspricht der bekannten Tatsache, dass Iodid- und Bromidionen gut als Austrittsgruppen geeignet sind, während Alkylchloride deutlich schwerer und Alkylfluoride nur noch unter ausgewählten Bedingungen substituierbar sind. Andererseits sind es gerade die Alkylchloride, die unter den Alkylhalogeniden am wenigsten leicht zu metallieren sind und am seltensten an Eliminierungs- und Austauschreaktionen teilhaben. Auch beeinflusst der Bindungszustand des Halogens die Reaktivität des Alkylhalogenids und die ablaufende Reaktion: primäre Halogenide reagieren am leichtesten unter Ausbildung neuer C-C-Bindungen (also Substitution) während bei sekundären und tertiären Halogeniden häufig  $\beta$ -Eliminierungen in den Vordergrund treten<sup>28</sup>. Die genannten Fakten machen die Funktionalisierung von Polybutadienyllithium aus einer

Polymerisation in unpolarem Lösungsmittel mit einem primären Alkylhalogenid für einen industriellen Prozess interessant.

In der vorliegenden Arbeit wurden chlor- und iodfunktionalisierte Polyethylenglykole mit Polybutadienylanionen umgesetzt. Zur Verbesserung der Löslichkeit der Polyether wurde zusätzlich THF zur Polymerisationslösung (Lösungsmittel: *n*-Hexan, vgl. Kap. 2) gegeben, und zwar jeweils im Volumenverhältnis *n*-Hexan: THF = 5:1. Dieses polare Lösungsmittel erhöht auch die Reaktivität des carbanionischen Kettenendes mit Lithium als Gegenion. Es solvatisiert das Lithiumion und bricht so die im unpolaren Lösungsmittel vorliegenden Aggregate der kovalenten Kettenenden auf. Um das Risiko von Reaktionen der Carbanionen mit THF zu verringern und den Metall-Halogen-Austausch zurückzudrängen wurde die Reaktionslösung vor der THF-Zugabe abgekühlt und 1,1-Diphenylethylen (DPE) zugegeben (Abb. 3-13). Dieses reagiert zwar in *n*-Hexan nur langsam mit dem Kettenende, bei THF-Zugabe wird jedoch instantan eine kräftige kirschrote Färbung beobachtet (Farbe des „lebenden“ DPE-Anions). Nach 30 Minuten Reaktionszeit wurde schließlich die benötigte Polyethermenge zugegeben.

In Tabelle 3-8 sind die dargestellten Polymere, die dabei verwendeten Polyethylenglykole und die Reaktionsbedingungen (DPE-Zusatz, Temperatur bei Reaktion des Anions mit dem Polyether  $T_{\text{Koppl.}}$ ) aufgelistet. Es wurden Ansätze in zwei verschiedenen Molekulargewichtsbereichen durchgeführt. Einmal wurden Blockcopolymere mit einem Gesamtmolekulargewicht von 100 000 - 200 000 g/mol dargestellt, da ein solches Molekulargewicht im Rahmen der Industriekooperation gefragt war. Andererseits wurden unter Verwendung derselben funktionalisierten Polyether Blockcopolymere mit einem Gesamtmolekulargewicht von ca. 5 000 - 10 000 g/mol hergestellt, die für manche Analytikmethoden und zur Aufklärung der ablaufenden Reaktionen besser geeignet waren. Abweichende Molekulargewichte kommen durch produktbedingte schwankende Initiatorkonzentrationen zustande. Für die Berechnung der Ansätze wurde immer die vom Hersteller angegebene Konzentration von 1,3 mol/l angenommen (siehe Kap. 5).

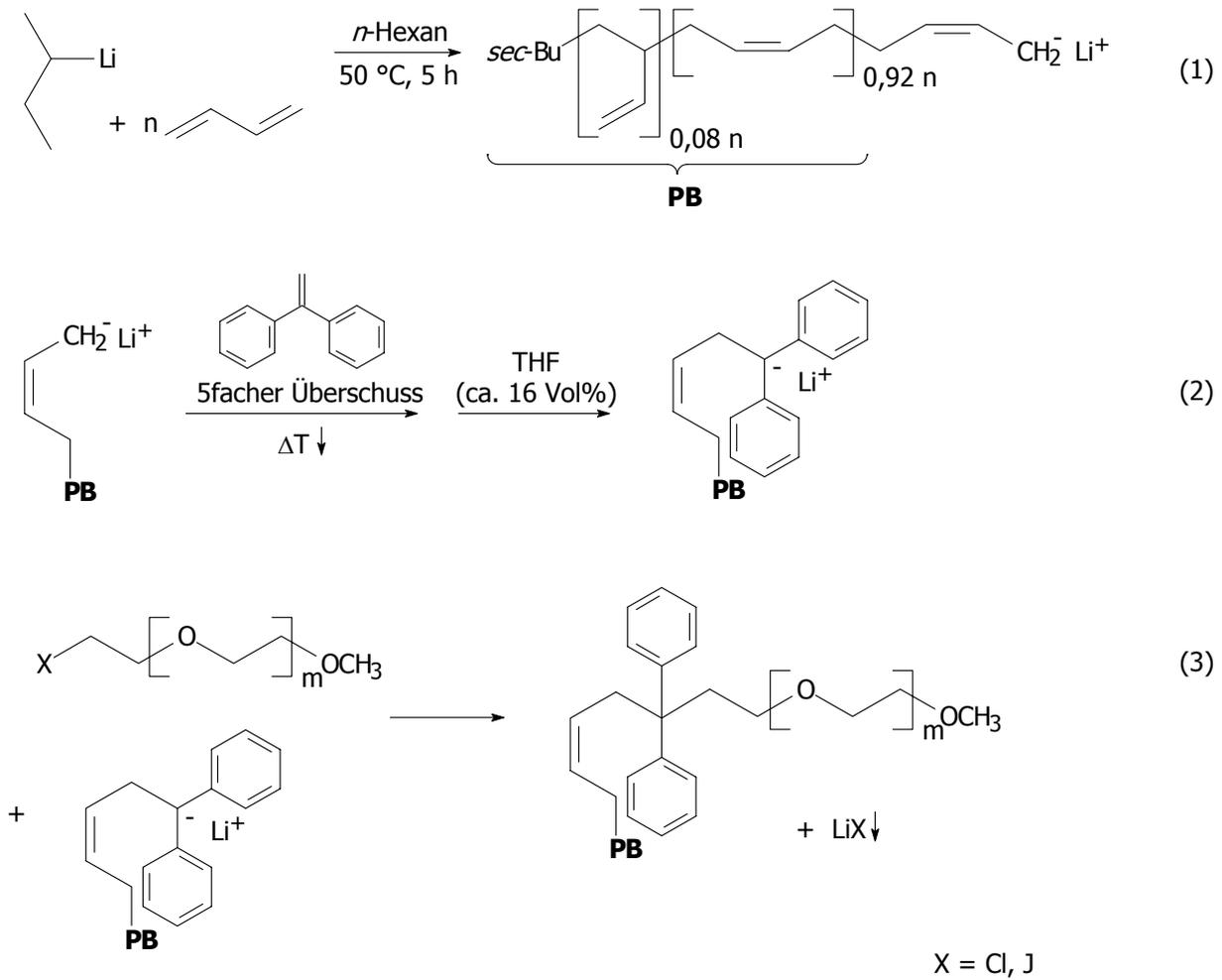


Abb. 3-13 Schematische Darstellung der Synthese von Polybutadien-*b*-Polyethylenglykol unter Verwendung von halogenfunktionalisiertem Polyethylenglykol. (1) Anionische Polymerisation von Butadien; (2) Endcapping der PB-Ketten mit 1,1-Diphenylethylen; (3) Reaktion der Ketten mit  $\omega$ -Halogenpolyethylenglykol.

Tabelle 3-8 Blockcopolymere aus halogenfunktionalisierten Polyethylenglykolen und Polybutadienyllithium.

Blockcopolymer	lfd. Nr.	Polyethylenglykol	DPE	T <sub>Koppl.</sub> [°C]
<i>M<sub>gesamt</sub> &lt; 10 000 g/mol, Triblock</i>				
PB <sup>3500</sup> -PEG <sup>900</sup> -PB <sup>3500</sup>	<b><u>1</u></b>	Cl-PEG <sup>900</sup> -Cl	-	-30
PB <sup>3500</sup> -PEG <sup>900</sup> -PB <sup>3500</sup>	<b><u>2</u></b>	Cl-PEG <sup>900</sup> -Cl	+	-30
PB <sup>4200</sup> -PEG <sup>900</sup> -PB <sup>4200</sup>	<b><u>3</u></b>	J-PEG <sup>900</sup> -J	+	-30
<i>M<sub>gesamt</sub> &lt; 200 000 g/mol, Diblock</i>				
PB <sup>87k</sup> -PEG <sup>750</sup>	<b><u>4</u></b>	Cl-PEG <sup>750</sup> -OCH <sub>3</sub>	+	0
PB <sup>88k</sup> -PEG <sup>750</sup>	<b><u>5</u></b>	Cl-PEG <sup>750</sup> -OCH <sub>3</sub>	+	-15
PB <sup>168k</sup> -PEG <sup>750</sup>	<b><u>6</u></b>	Cl-PEG <sup>750</sup> -OCH <sub>3</sub>	+	-30
PB <sup>197k</sup> -PEG <sup>1500</sup>	<b><u>7</u></b>	Cl-PEG <sup>1500</sup> -OCH <sub>3</sub>	+	-30
<i>M<sub>gesamt</sub> &lt; 200 000 g/mol, Triblock</i>				
PB <sup>50k</sup> -PEG <sup>900</sup> -PB <sup>50k</sup>	<b><u>8</u></b>	Cl-PEG <sup>900</sup> -Cl	+	-10
PB <sup>50k</sup> -PEG <sup>900</sup> -PB <sup>50k</sup>	<b><u>9</u></b>	Cl-PEG <sup>900</sup> -Cl	+	-15
PB <sup>96k</sup> -PEG <sup>900</sup> -PB <sup>96k</sup>	<b><u>10</u></b>	Cl-PEG <sup>900</sup> -Cl	+	-30
PB <sup>73k</sup> -PEG <sup>900</sup> -PB <sup>73k</sup>	<b><u>11</u></b>	J-PEG <sup>900</sup> -J	+	-30

### 3.4.1.1 Chlorfunktionalisierte Polyethylenglykole

Ausschlaggebend für die Wahl der chlorfunktionalisierten Polyether war ein Industrieprojekt zur Herstellung von Polybutadienkautschuk, der mittels eines geringen Anteils an kovalent gebundenem Polyethylenglykol polar modifiziert werden sollte. Diese Kautschuke (**6**, **7**, **10**) sollen zur Herstellung von Gummimischungen für den Einsatz in Reifen mit niedrigem Rollwiderstand und erhöhter Nasshaftung verwendet werden (siehe Kap. 1.3).

Zunächst mussten die Reaktionsbedingungen und die optimale Temperatur für die Alkylierungsreaktion herausgefunden werden. Für eine bessere Löslichkeit des Polyethers ist die Zugabe einer gewissen Menge eines polaren Lösungsmittels zur unpolaren Polymeri-

sationslösung sinnvoll. Daher mussten Bedingungen gefunden werden, unter denen das carbanionische Kettenende nicht durch die Zugabe des polaren Lösungsmittels zerstört wird. Als polares Lösungsmittel wurde THF gewählt, da es mit *n*-Hexan mischbar ist und die Polyethylenglykole sehr gut löst.

Es wurde ein Polybutadien dargestellt, welches – einmal mit DPE verkappt (**1**) und einmal ohne Verkapung (**2**) – mit Cl-PEG<sup>900</sup>-Cl zur Reaktion gebracht wurde, nachdem die Reaktionslösung abgekühlt und THF zugesetzt worden war. Bei beiden Reaktionen wird in der Größenausschlusschromatographie (GPC) nur unvollständige Kopplung zum Triblock (Signal bei höherem Molekulargewicht bzw. bei niedrigerem Elutionsvolumen) beobachtet (Abb. 3-14).

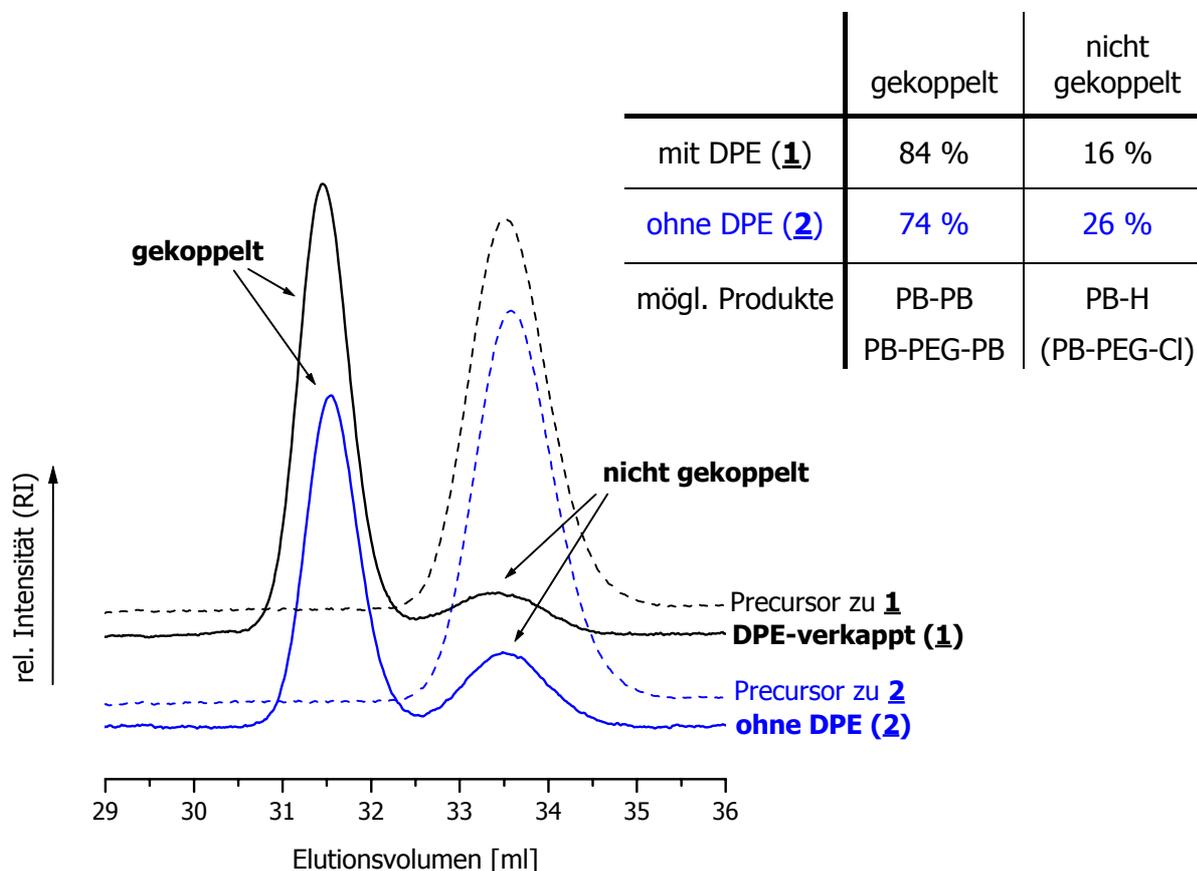


Abb. 3-14 Größenausschlusschromatogramme der Polymere **1** (schwarz) und **2** (blau) und der PB-Precursoren (gestrichelt) im Vergleich. Für die Berechnung der gekoppelten/nicht gekoppelten Anteile wurden die Flächen unter den Kurven herangezogen, unter der Annahme, dass das Brechungsindexinkrement für alle Komponenten gleich ist.

Das Signal des gekoppelten Produktanteiles kann sowohl dem gewünschten Produkt PB-PEG-PB oder auch einem Nebenprodukt PB-PB entsprechen (zur Nebenreaktion s. Abb. 3-18). Weiterhin kann das Signal des nicht gekoppelten Produktanteils sowohl von einer Komponente PB-H, dem Produkt eines Kettenabbruchs durch unerwünschte Nebenreaktionen als auch von PB-PEG<sup>900</sup>-Cl, entstanden durch Stöchiometriefehler bei der Polyethylenglykol-Zugabe herrühren. Vergleicht man die Elutionskurve des Reaktionsproduktes mit der des unreaktierten Polybutadienprecursors kann die Bildung letzterer Komponente bereits zu diesem Zeitpunkt so gut wie ausgeschlossen werden. Wäre PB-PEG<sup>900</sup>-Cl gebildet worden so hätte sich bei diesem niedrigen Gesamtmolekulargewicht das Signal des Precursors durch die Massenzunahme durch den Polyether deutlich zu niedrigerem Elutionsvolumen (= höheres Molekulargewicht) verschieben müssen, was jedoch hier nicht der Fall ist. Zur Aufklärung der Reaktionsprodukte wurde die Adsorptionchromatographie unter kritischen Bedingungen und deren Kopplung mit der GPC (LACCC und 2D-Chromatographie, siehe 3.2.2) herangezogen.

Die LACCC-Elugramme der Polymere **1** und **2** (Abb. 3-15) zeigen je zwei Signale. Das eine liegt beim kritischen Elutionsvolumen, entspricht also reinem Polybutadien (Abbruchprodukt PB-H oder Kopplungsprodukt PB-PB). Das zweite Signal ist sehr breit und entspricht laut der Eichung (Abb. 3-2) einem Polyether-Molekulargewicht von etwa 800 g/mol. Dass dieser Wert nicht genau mit dem eingesetzten Polyether-Molekulargewicht übereinstimmt, kann durch einen eventuell doch vorhandenen Einfluss der „Endgruppen“ des Polyethylenglykols erklärt werden. In den abgebildeten Elugrammen ist mindestens eine Endgruppe des PEG eine polymere Kette, während für die Eichung Polyethylenglykol-dimethylether verwendet wurden. Sicher gezeigt werden kann jedoch, dass die Reaktionsprodukte sowohl reines Polybutadien als auch das gewünschte Kopplungsprodukt mit dem Polyethylenglykol enthalten.

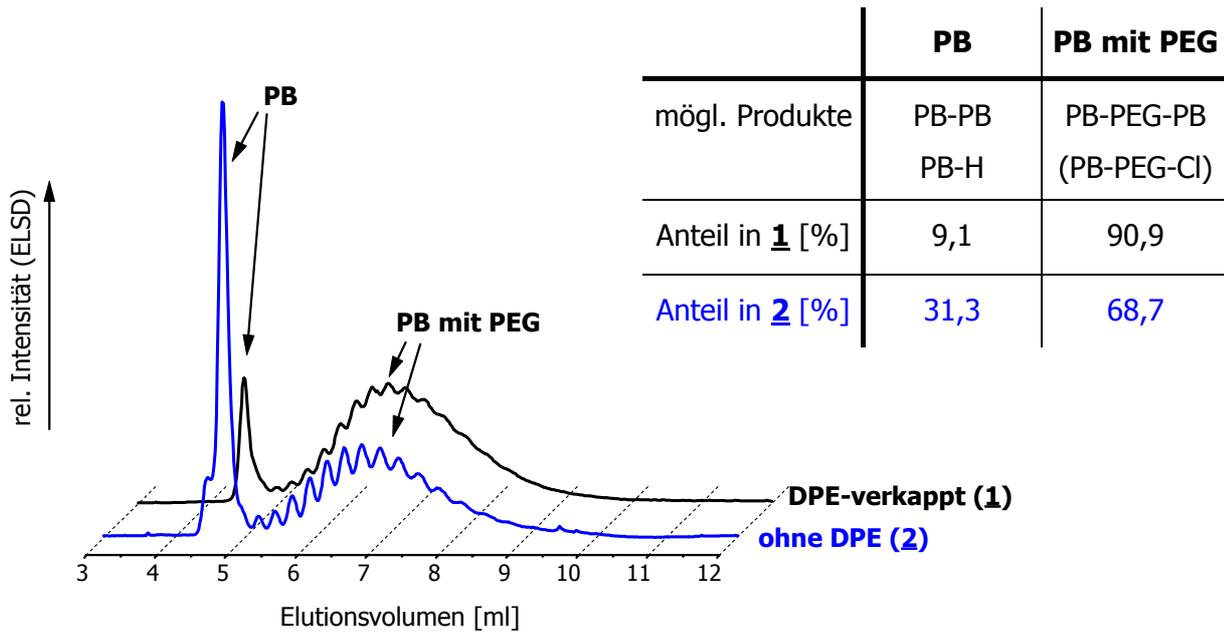


Abb. 3-15 LACCC-Elugramme der Polymere 1 (schwarz) und 2 (blau). Die Anteile der Komponenten wurden durch Integration der Kurven errechnet.

Durch die voneinander entkoppelten GPC- und LACCC-Messungen ist nun bekannt, dass das Reaktionsprodukt sowohl eine Komponente PB-H und/oder PB-PB als auch eine Komponente PB-PEG-PB (und vielleicht PB-PEG-Cl) enthält. Der Anteil an PEG-haltigem Produkt liegt beim Polymeren 1 nur bei 68,7 %, beim Polymeren 2 bei 90,9 %. Dies ist auf die kontrolliertere Kopplungsreaktion des mit DPE verkappten Polybutadienyllithium zurückzuführen. Schon hier zeigt sich also, wie zu erwarten, der positive Einfluss dieser Verkappung auf die Kopplung. Um nun genauen Aufschluss zu erhalten, welche Komponenten tatsächlich entstanden sind, müssen die LACCC- und GPC-Messungen gekoppelt werden. Abb. 3-16 zeigt das zwei-dimensionale Chromatogramm von 1, dem Polymer, bei dessen Synthese das Polybutadien vor Kopplung mit dem PEG mit DPE verkappt worden war. Das Polybutadiensignal aus der LACCC wird in der GPC in zwei Signale aufgespalten, welche dem gekoppelten Nebenprodukt PB-PB und dem durch Kettenabbruch entstandenen PB-H entsprechen. Das LACCC-Signal der PEG-haltigen Komponente wird in der GPC-Trennung nicht mehr aufgespalten. Es liegt dort beim niedrigeren der zwei möglichen Elutionsvolumina, das heißt es entspricht dem gewünschten Reaktionsprodukt PB-PEG-PB. Stöchiometriefehler können also bei dieser Reaktion ausgeschlossen werden, die Komponente PB-PEG-Cl wird nicht gebildet. Ein analoges Bild zeigt sich auch im Chromatogramm des Polymeren 2 (Abb. 3-17). Hier war vor der Kopplung kein DPE zugesetzt worden. Dies spiegelt sich wiederum im Verhältnis der drei

Komponenten des Reaktionsproduktes wieder. Das Signal des Abbruchproduktes PB-H ist bei **2** deutlich intensiver als bei **1**, was auf Nebenreaktionen mit THF<sup>7</sup> auch bei -30 °C zurückgeführt werden kann. Die Verkappung des Polybutadienylanions mit 1,1-Diphenylethylen vor seiner Reaktion mit einem halogenfunktionalisierten Polyethylenglykol erweist sich also unter den gewählten Bedingungen als notwendig, um das Risiko eines Kettenabbruchs zu verringern.

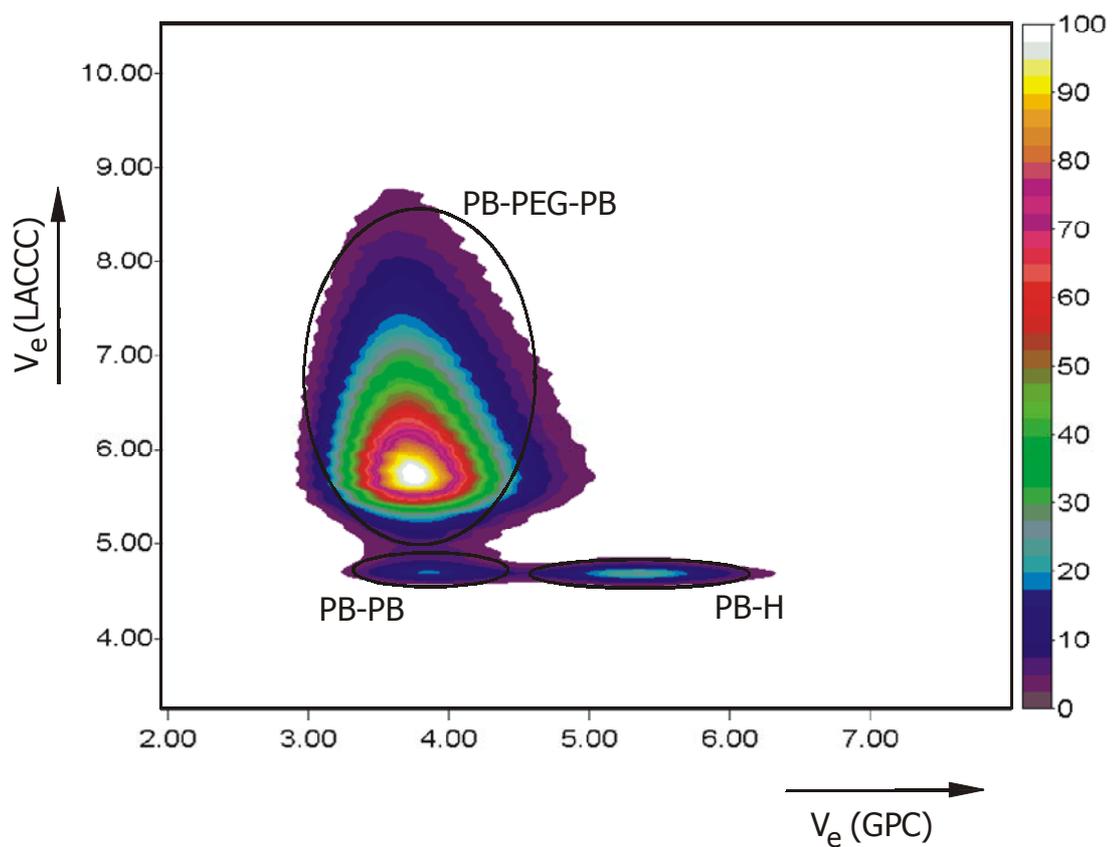


Abb. 3-16 2D-Chromatogramm von **1** (Polybutadienylanion DPE-verkapt).

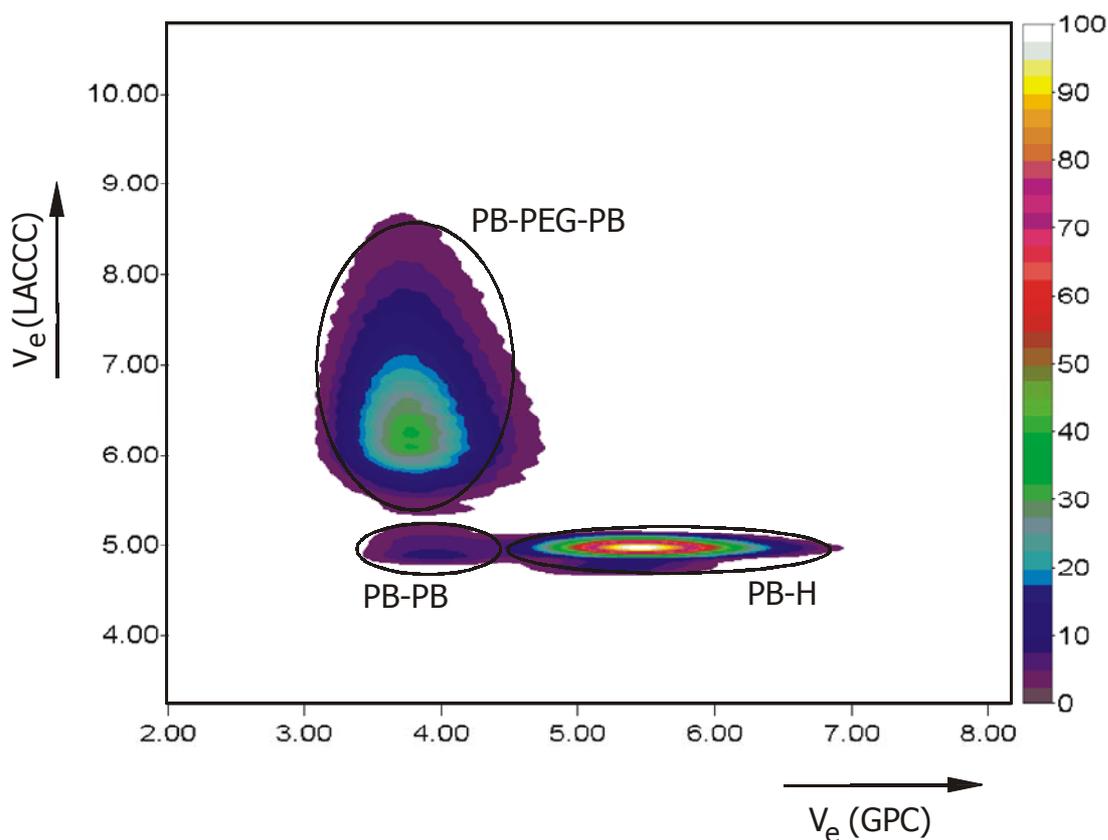


Abb. 3-17 2D-Chromatogramm von **2** (ohne DPE).

Kaum Einfluss hat die DPE-Verkappung allerdings auf die Bildung des Nebenproduktes PB-PB (ein Kopplungsprodukt zweier Polybutadienkettens). Eine solche Reaktion ist aufgrund der gegenseitigen Abstoßung der anionischen Kettenenden theoretisch nicht zu erwarten. Für Reaktionen der eher kovalent vorliegenden Lithiumorganyle mit organischen Halogeniden (v. a. Chloriden) werden jedoch Metall-Halogen-Austauschreaktionen beschrieben<sup>30-32</sup> (s. auch S. 46). Halasa<sup>33</sup> untersuchte die Reaktion von lebenden Polybutadienylanionen mit verschiedenen kovalenten Alkylhalogeniden und beobachtete stets die Bildung höhermolekularer Kopplungsprodukte. Im hier vorliegenden Fall ist anzunehmen, dass das PB-PB-Kopplungsprodukt durch Metall-Halogen austausch und anschließende Kopplung eines PB-Li mit einem PB-Cl gebildet wird (Abb. 3-18). In den GPC-Elugrammen ungefällter Reaktionsprodukte findet sich immer ein Signal, welches einem analog gekoppelten PEG-PEG-Produkt entspricht.

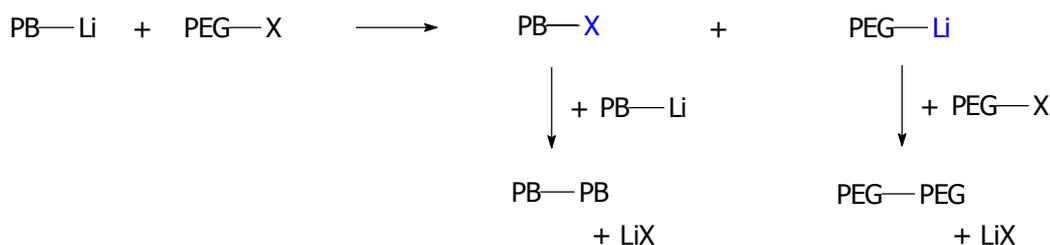


Abb. 3-18 Bildung von Nebenprodukten durch Metall-Halogen-Austausch, „falsche“ Kopplungen ( $X = \text{Cl}, \text{I}$ ).

Trotz der Endverkappung mit DPE wird also eine Kopplungsreaktion zweier Polybutadienketten bedingt durch Halogen-Metall-Austausch beobachtet, welche eigentlich aus sterischen Gründen nicht ablaufen sollte. Zieht man die Erkenntnisse von Königsmann<sup>35</sup> zur Reaktion von Polybutadienylanionen mit 1,1-Diphenylethylen heran, so wird ersichtlich, dass eine solche Kopplung nicht unmöglich ist. Er fand, dass bei der Verkappung von Polybutadienylanionen in unpolaren Lösungsmitteln eine Restmenge an Monomer aus der anionischen Polymerisation nach der ersten Reaktion des Kettenendes mit DPE weiter an das Kettenende addiert wird. Schon mit der Addition nur eines Butadienmoleküls werden neue „ungeschützte“ Polybutadienyl-Kettenenden erzeugt. Es ist also davon auszugehen, dass auch nach Zugabe des DPE zur Reaktionslösung ein Teil der Kettenenden nicht als DPE-Ende vorliegt und diese Ketten zu Metall-Halogen austausch/„falscher“ Kopplung und zu Kettenabbruch durch Reaktion mit THF fähig sind. Längere Reaktionszeiten und mehrmaliges Evakuieren des Reaktionsgefäßes vor der Zugabe des DPE reichten nicht aus, um restliches Butadien vollständig zu entfernen<sup>35</sup> (s. auch 3.4.3.1) Unter den gegebenen Reaktionsbedingungen waren somit beide Nebenreaktionen nicht vollständig zu vermeiden.

Für eine industrielle Anwendbarkeit der Reaktion sollte möglichst ohne Kühlung oder zumindest bei Temperaturen  $\geq 0$  °C gearbeitet werden. Daher wurde der Einfluss der Temperatur auf die Kopplungsreaktionen untersucht. Dazu wurden einmal Polybutadiene mit einem mittleren Molekulargewicht von 87 000 - 168 000 g/mol mit einem Polyether Cl-PEG<sup>750</sup>-OCH<sub>3</sub> zu Diblocken umgesetzt (Polymere **4** - **6**). Zum anderen wurden Triblockcopolymer aus PB (50 000 und 96 000 g/mol) und Cl-PEG<sup>900</sup>-Cl bei verschiedenen Kopplungstemperaturen hergestellt (**8** - **10**). Hier wird bei höheren Reaktionstemperaturen ein vermehrter Abbruch lebender Ketten bei der Zugabe von THF erwartet. Abb. 3-19 zeigt die GPC-Eluogramme der Polymere **4** - **6**. Dabei ist jeweils ein kleineres Signal bei niedrigerem Elutionsvolumen zu erkennen, welches bei der hier durchgeführten Reaktion dem unerwünschten Kopplungsprodukt PB-PB entspricht. Eine Temperaturabhängigkeit dieser

Nebenreaktion ist im untersuchten Temperaturbereich nicht festzustellen. Das Signal bei niedrigerem Elutionsvolumen entspricht wiederum dem gewünschten Produkt, dem Diblock PB-PEG<sup>750</sup>-OCH<sub>3</sub> und einem eventuellen Abbruchprodukt PB-H (siehe Tabelle 3-9). Derart hohe Molekulargewichte können nicht mit der LACCC untersucht werden, daher ist auch keine zweidimensionale Chromatographie zur Klärung dieser Produkte möglich. An den aus den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren berechneten Polyetheranteilen (Tabelle 3-11, S. 59) ist jedoch ersichtlich, dass die Reaktionstemperatur in diesem Bereich einen Einfluss auf das Verhältnis von Kettenabbruch zu Anbindung des Polyethers hat. Bei -30 °C kann der höchste Anteil an Polyether eingebaut werden. Ein analoges Bild ergab sich auch bei der Synthese der Dreiblöcke **8** - **10** (Abb. 3-20 und Tabelle 3-10). Weitere Kopplungen wurden daher immer bei -30 °C durchgeführt.

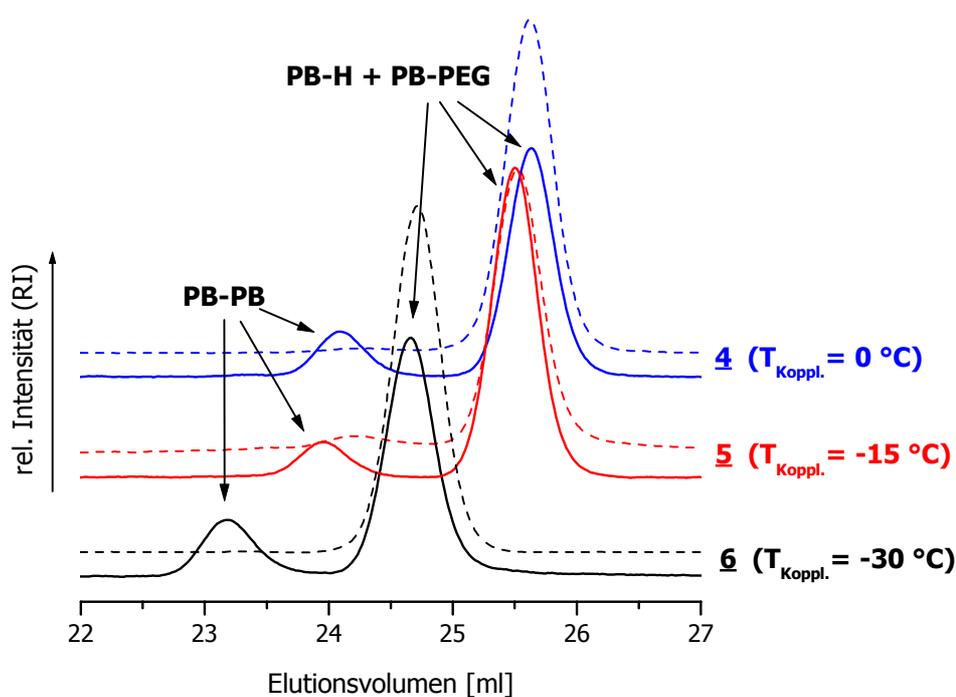


Abb. 3-19 Produkte der Reaktion von Cl-PEG<sup>750</sup>-OCH<sub>3</sub> mit Polybutadienyllithium und PB-Precursoren (gestrichelt) bei verschiedenen Reaktionstemperaturen.

Tabelle 3-9 Anteile verschiedener Produktkomponenten der Polymere **4** - **6**.

lfd. Nr.	$T_{\text{Koppl.}}$ [°C]	$M_{\text{Precursor}}$ [g/mol]	gewünschtes Produkt	PB-PB [%] (GPC)	PB-PEG + PB-H [%] (GPC)
<b>4</b>	0	87 000	PB <sup>87k</sup> -PEG <sup>750</sup>	20	80
<b>5</b>	-15	88 000	PB <sup>88k</sup> -PEG <sup>750</sup>	10	90
<b>6</b>	-30	168 000	PB <sup>168k</sup> -PEG <sup>750</sup>	16	84

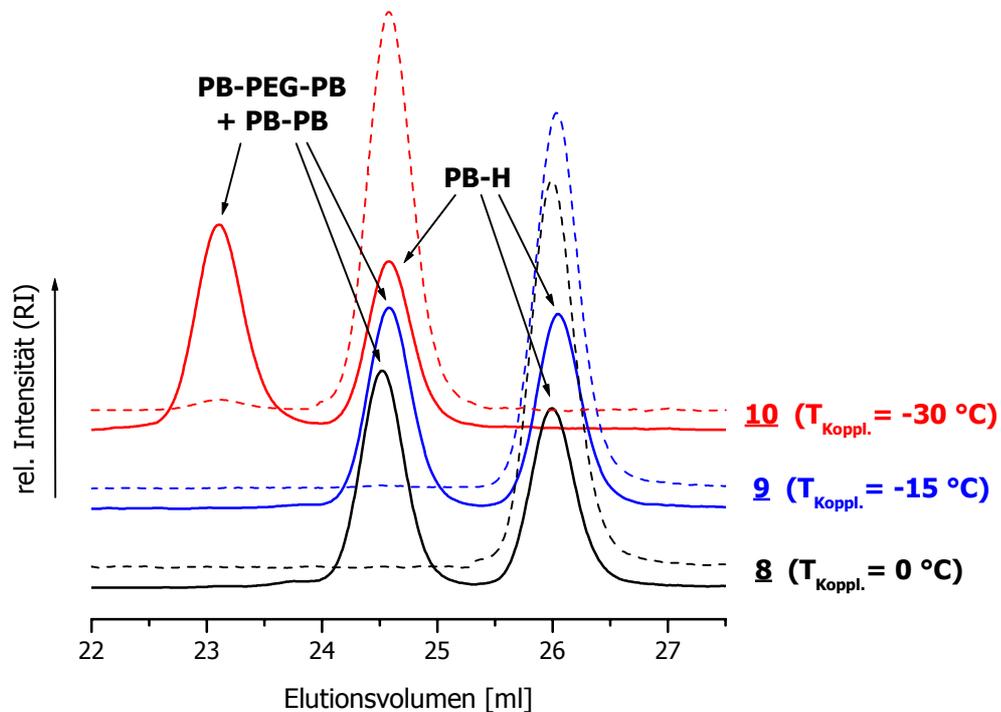

 Abb. 3-20 Produkte der Reaktion von Cl-PEG<sup>900</sup>-Cl mit Polybutadienyllithium und PB-Precursoren (gestrichelt) bei verschiedenen Reaktionstemperaturen.

Tabelle 3-10 Anteile verschiedener Produktkomponenten der Polymere **8** - **10**.

lfd. Nr.	T <sub>Koppl.</sub> [°C]	gewünschtes Produkt	PB-PB + PB-PEG-PB [%] (GPC)	PB-H* [%] (GPC)
<b>8</b>	-10	PB <sup>50k</sup> -PEG <sup>900</sup> -PB <sup>50k</sup>	55,8	44,2
<b>9</b>	-15	PB <sup>50k</sup> -PEG <sup>900</sup> -PB <sup>50k</sup>	50,2	49,8
<b>10</b>	-30	PB <sup>96k</sup> -PEG <sup>900</sup> -PB <sup>96k</sup>	57,1	42,9

Um die Qualität dieser Methode zur Polarmodifikation beurteilen und mit anderen Methoden vergleichen zu können, werden abschließend die praktisch erreichten und die theoretischen Polyetheranteile der Copolymere gegenübergestellt (Tabelle 3-11). Die theoretischen Werte (PEG<sub>Theorie</sub>) wurden errechnet für 100 %ige Reaktion zwischen Polyether und Polybutadienyl-lithium unter der Vernachlässigung von Nebenreaktionen. Dazu wurden die mittleren Molekulargewichte der eingesetzten Polyether und der jeweiligen Polybutadien-Vorstufe (GPC, 1,4-PB-Eichung, siehe Kap. 5) herangezogen.

Die Funktionalisierung des Polybutadien gelang bei vorheriger Verkappung des Anions mit 1,1-Diphenylethylen zu 20 - 50 % der Theorie. Bei dem niedermolekularen Polymeren **1** konnte sogar nahezu der theoretische Anteil an Polyether eingebaut werden. Dies kann durch die niedrigere Viskosität dieses Reaktionssystems und die somit höhere Beweglichkeit der Reaktanden erklärt werden. Der Polyetheranteil der hochmolekularen Blockcopolymere **4** - **10** steigt mit sinkender Kopplungstemperatur, wie es erwartet worden war (s. S. 47). Insgesamt verläuft die Reaktion der lebenden Polybutadienylanionen in *n*-Hexan/THF mit chlorfunktionalisierten Polyethylenglykolen nicht quantitativ. Für die gewünschte Anwendung der Reaktion zur Herstellung polarmodifizierter Reifenkautschuke ist ihre Vollständigkeit jedoch nicht wesentlich und die erzielten kovalent gebunden Polyethylenoxidanteile könnten bereits ausreichend sein.

\* Wie bei den kurzkettingen Dreiblockcopolymeren könnte auch hier eine Komponente PB-PEG-Cl durch einfache Kopplung an das bifunktionelle PEG entstehen. Aufgrund der Reaktionsführung (vgl. Kap. 5) und der Ergebnisse der zweidimensionalen Chromatographie der kurzkettingen Triblocke (s. S. 52) wird jedoch davon ausgegangen, dass diese Komponente nicht entsteht.

Tabelle 3-11 Polyetheranteile der Copolymere aus Polybutadien und chlorfunktionalisierten PEG (**1**, **2** und **4** - **10**) und Vergleich mit den theoretischen Anteilen.

lfd. Nr.	T <sub>Koppl.</sub> [°C]	DPE	gewünschtes Produkt	PEG <sub>Theorie</sub> [mol%]	PEG <sub>NMR</sub> [mol%]	≡ % der Theorie
<b>1</b>	-30	+	PB <sup>3500</sup> -PEG <sup>900</sup> -PB <sup>3500</sup>	13,53	12,45	92,0
<b>2</b>	-30	-	PB <sup>3500</sup> -PEG <sup>900</sup> -PB <sup>3500</sup>	13,04	8,70	64,3
<b>4</b>	0	+	PB <sup>87k</sup> -PEG <sup>750</sup>	1,00	0,39	30,0
<b>5</b>	-15	+	PB <sup>88k</sup> -PEG <sup>750</sup>	0,99	0,36	36,4
<b>6</b>	-30	+	PB <sup>168k</sup> -PEG <sup>750</sup>	0,52	0,26	50,0
<b>7</b>	-30	+	PB <sup>197k</sup> -PEG <sup>1500</sup>	0,90	0,37	41,1
<b>8</b>	-10	+	PB <sup>50k</sup> -PEG <sup>900</sup> -PB <sup>50k</sup>	1,07	0,35	32,7
<b>9</b>	-15	+	PB <sup>50k</sup> -PEG <sup>900</sup> -PB <sup>50k</sup>	1,10	0,23	20,9
<b>10</b>	-30	+	PB <sup>96k</sup> -PEG <sup>900</sup> -PB <sup>96k</sup>	0,56	0,23	41,1

### 3.4.1.2 Iodfunktionalisiertes Polyethylenglykol

Obwohl die Iodfunktionalisierung durch Finkelstein-Austausch nicht vollständig abgelaufen war (vgl. 3.3.1.3) wurde der entstandene Polyether I-PEG<sup>900</sup>-I unter den nun ermittelten Reaktionsbedingungen (DPE, -30 °C) mit Polybutadienyllithium umgesetzt. Da das Iodidion in nukleophilen Reaktionen eine bessere Austrittsgruppe als das Chloridion ist, wird eine höhere Kopplungseffizienz als bei der Reaktion mit chlorfunktionalisiertem Polyethylenglykol erwartet. Andererseits neigen organische Iodide stärker zu Metall-Halogen-Austauschreaktionen als die analogen Chloride<sup>30</sup>. Die chromatographische Analyse des Reaktionsproduktes **3** (Abb. 3-21) zeigt das erwartete Bild. Wieder wurden außer dem gewünschten Dreiblockcopolymeren zwei Polybutadienkomponenten gebildet. Verglichen mit Polymer **1** (Abb. 3-16), hergestellt unter den gleichen Bedingungen mit Cl-PEG<sup>900</sup>-Cl, zeigen sich nur geringe Unterschiede. Aus dem GPC-Eluogramm ergibt sich ein nicht gekoppelter Anteil von 10% (bei **1** 16%) und im LACCC-Eluogramm kann der Anteil an polyetherhaltiger Komponente zu 77,8 % ermittelt werden. Der mittels <sup>1</sup>H-NMR bestimmte Polyetheranteil liegt bei 8,92 mol% (≡ 79,1 % der Theorie, bei **1** wurden 92,0 % erreicht). Auch bei dem hochmole-

kularen Triblock **11** zeigen die gleichen Tendenzen und das Produkt entspricht sowohl beim Anteil an PB-PB-Kopplungsprodukt als auch beim Polyetheranteil (0,20 %,  $\equiv$  27,3 % der Theorie) den analogen Triblocken, die mit chlorfunktionalisiertem Polyether hergestellt wurden. Der eingesetzte Polyether war zwar nur zu etwa 60 % tatsächlich mit Iod funktionalisiert - die restlichen Endgruppen waren nicht ausgetauschte Chloridionen - dennoch ist eine klare Tendenz erkennbar. Die Verwendung eines iodierten Polyethers erbringt keine Erhöhung des Polyetheranteiles und keine erwünschte Veränderung in der Zusammensetzung des Reaktionsproduktes. Das erzielte Ergebnis rechtfertigt somit nicht den höheren synthetischen Aufwand zur Herstellung des iodierten Polyethers.

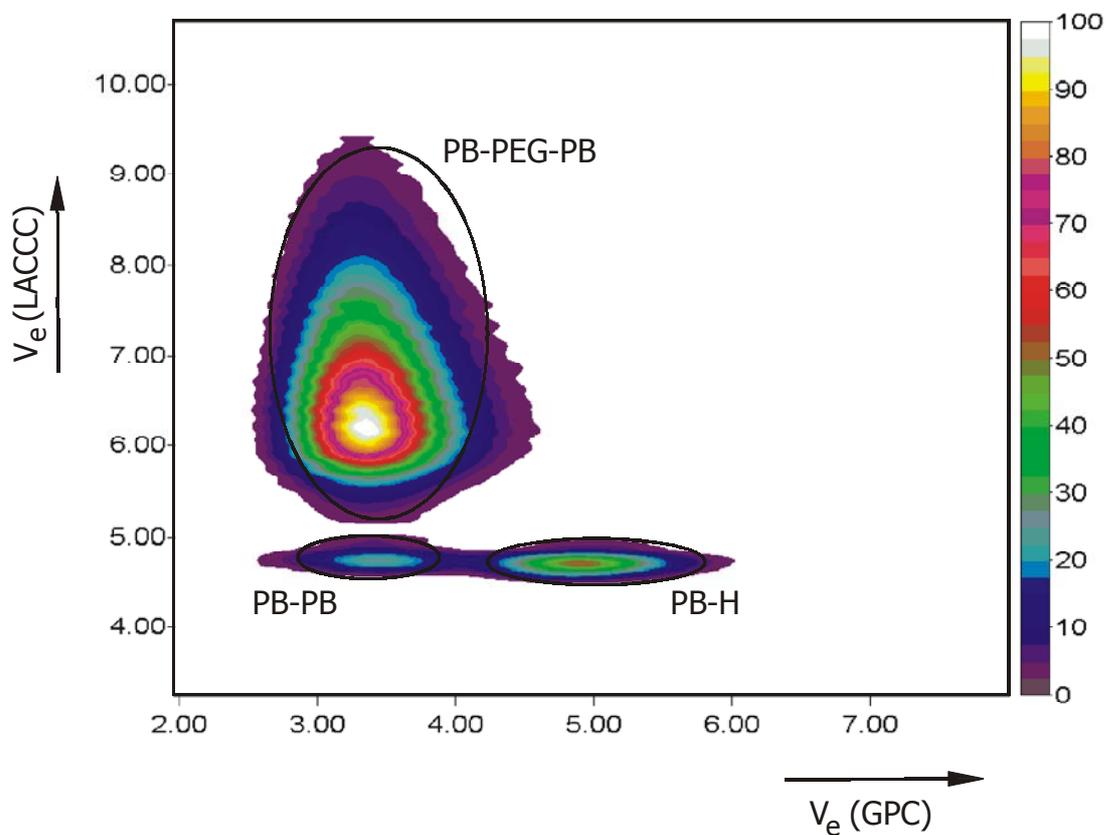


Abb. 3-21 2D-Chromatogramm des Polymeren **3**.

### 3.4.2 Copolymere aus Polyethylenglykol-Sulfonsäureestern und Polybutadien

In der organischen Chemie ist die Alkylierung von Sulfonsäureestern zur Knüpfung neuer C-C-Bindungen eine häufig genutzte Alternative zur Alkylierung von Halogeniden. Sulfonsäuren sind in ihrer Acidität der Schwefelsäure ähnlich und ihre Anionen sind hervorragende Abgangsgruppen. Diese hohe Reaktivität ist allerdings auch für eine hohe Empfindlichkeit der Sulfonsäureester gegenüber Feuchtigkeit und hohen Temperaturen verantwortlich. So mussten die dargestellten Methyl- und Toluylsulfonyl-polyethylenglykole mit äußerster Vorsicht gehandhabt werden. Mit bifunktionellen Polyethern f-PEG<sup>900</sup>-f wurden verschiedene Blockcopolymere hergestellt (Tabelle 3-12).

Tabelle 3-12 Copolymere aus Polyethylenglykol- $\alpha,\omega$ -disulfonsäureestern und Polybutadienyllithium (Mes = Methylsulfonyl-, Tos = Toluylsulfonyl-).

Blockcopolymer	lfd. Nr.	Polyethylenglykol	T <sub>Koppl.</sub> [°C]
M <sub>gesamt</sub> < 200 000 g/mol			
PB <sup>98k</sup> -PEG <sup>900</sup> -PB <sup>98k</sup>	<b>12</b>	Mes-PEG <sup>900</sup> -Mes	10
PB <sup>96k</sup> -PEG <sup>900</sup> -PB <sup>96k</sup>	<b>13</b>	Mes-PEG <sup>900</sup> -Mes	50
PB <sup>99k</sup> -PEG <sup>900</sup> -PB <sup>99k</sup>	<b>14</b>	Tos-PEG <sup>900</sup> -Tos	-10
M <sub>gesamt</sub> < 25 000 g/mol			
PB <sup>12k</sup> -PEG <sup>900</sup> -PB <sup>12k</sup>	<b>15</b>	Mes-PEG <sup>900</sup> -Mes	10, NEt <sub>3</sub>
PB <sup>10k</sup> -PEG <sup>900</sup> -PB <sup>10k</sup>	<b>16</b>	Mes-PEG <sup>900</sup> -Mes	50, NEt <sub>3</sub>
PB <sup>5k</sup> -PEG <sup>900</sup> -PB <sup>5k</sup>	<b>17</b>	Tos-PEG <sup>900</sup> -Tos	-10

Zunächst wurden aus  $\alpha,\omega$ -Di-(methylsulfonyl)-polyethylenglykol<sup>900</sup> und DPE-verkaptem Polybutadienyllithium zwei Dreiblockcopolymere hergestellt. Die Kopplungstemperaturen lagen bei 10 °C (**12**) und 50 °C (**13**). Die GPC-Elugramme der Reaktionsprodukte (Abb. 3-22) zeigen, dass nahezu unabhängig von der Reaktionstemperatur nur ein kleiner Teil der Ketten tatsächlich zum Dreiblock (Anteil 13 % bzw. 10 %) verknüpft wurde. Aufgrund der gewählten Kopplungstemperaturen konnte auf eine DPE-Verkappung der Polybutadienkette nicht verzichtet werden, obwohl die Kettenenden ohne diese Verkappung reaktiver gewesen

wären. Daher wurden zwei weitere Polymere **15** und **16** bei den gleichen Kopplungstemperaturen hergestellt und es wurde zusätzlich Triethylamin als eine Hilfsbase für die nukleophile Substitution zugesetzt ( $\text{PB-Li}/\text{NEt}_3 = 5/1$ ). Auch unter diesen Reaktionsbedingungen erhöhte sich der Anteil an gekoppeltem Produkt nicht (Abb. 3-22). Bei den langkettigen Polymeren **12** und **13** kann im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum kein Polyether detektiert werden, da das Signal von eventuell vorhandenem PEG ist zu gering ist. Bei den kurzkettigen Polymeren **15** und **16** werden sehr niedrige Polyetheranteile (0,19 und 0,17 %) gefunden. Ein Großteil der Ketten wird also bei dieser Reaktion abgebrochen, wahrscheinlich durch Reaktion mit THF, und die Zugabe einer Hilfsbase hat keinen Einfluss auf die Kopplungseffizienz. Da die Kopplung bei niedriger Temperatur besser zu verlaufen scheint wurden weitere Reaktionen bei  $-10\text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt. Dennoch zeigt sich ein analoges Verhalten bei der Synthese von Dreiblockcopolymeren mit  $\alpha,\omega$ -Di-(toluylsulfonyl)-polyethylenglykol<sup>900</sup>. Es entstehen nur 16 % (**17**, kurzkettig) bzw. 13 % (**14**, langkettig) Dreiblock, der Rest der Ketten bleibt unmodifiziert. In beiden Copolymeren ist mittels  $^1\text{H-NMR}$  kein Polyether zu detektieren und auch das LACCC-Elugramm des Polymeren **17** zeigt kein Signal einer PEG-haltigen Komponente.

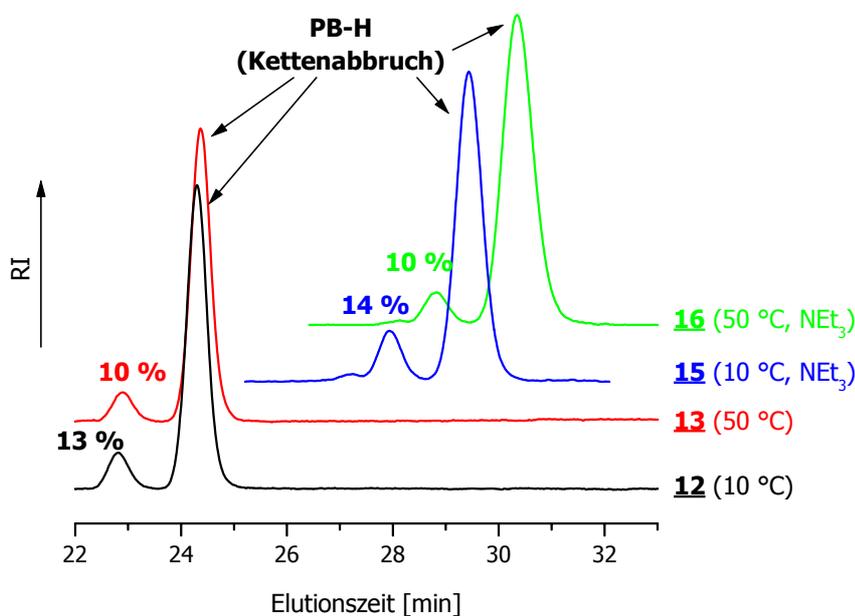


Abb. 3-22

GPC-Elugramme der Polymere **12**, **13**, **15** und **16**.

Die Reaktion von Polybutadienyllithium mit Polyethylenglykol-Sulfonsäureestern ist keine brauchbare Methode zur Anbindung von Polyethylenglykol an lebende Polybutadienylanionen. Obwohl die Bildung von langkettigen Nebenprodukten durch „falsche“ Kopplungen (Abb. 3-18) ausgeschlossen ist kann keine größere Menge an Polyethylenglykol in das Reaktionsprodukt eingebracht werden, da der Anteil an Kettenabbruch bei den höheren Reaktionstemperaturen drastisch ansteigt.

### **3.4.3 Copolymere aus Polyethylenglykolen mit nicht homopolymerisierbarer Doppelbindung und Polybutadien**

Die Reaktion lebender Polymeranionen mit Verbindungen, die eine nicht homopolymerisierbare Doppelbindung tragen ist eine interessante Methode zur Modifizierung von anionisch hergestellten Polymeren. Dabei ist zu beachten, dass nur ein Molekül der nicht homopolymerisierbaren Verbindung an die anionische Kette addiert wird und somit eine kontrollierte Endmodifizierung möglich sein sollte. Quirk und seine Mitarbeiter beschäftigten sich ausführlich mit der Einführung verschiedenster funktioneller Gruppen mittels substituierter DPE-<sup>36-38</sup> und Benzophenon-Derivate<sup>39</sup>. So entstand die Idee, diese Chemie auch zur Anbindung einer kurzen Polyethylenglykol-Kette an Polybutadien zu nutzen. Um die Anwendbarkeit einer solchen Synthese für die vorliegende Fragestellung zu untersuchen wurden Di- und Triblockcopolymere unter Verwendung verschiedener DPE- und benzophenonfunktionalisierter Polyether dargestellt (Tabelle 5-3).

Tabelle 3-13 Dargestellte Blockcopolymeren aus Polyethylenglykolen mit DPE- oder Benzophenonfunktionalität und Polybutadien.

Blockcopolymer	lfd. Nr.	Polyethylenglykol	T <sub>Koppl.</sub> [°C]
M <sub>gesamt</sub> ~ 100 000 g/mol, Triblock			
PB <sup>50k</sup> -PEG <sup>900</sup> -PB <sup>50k</sup>	<b>18</b>	DPE-PEG <sup>900</sup> -DPE	-30
M <sub>gesamt</sub> < 10 000 g/mol, Diblock			
PB <sup>6k</sup> -PEG <sup>350</sup>	<b>19</b>	BP-PEG <sup>350</sup> -OCH <sub>3</sub>	20
PB <sup>8k</sup> -PEG <sup>350</sup>	<b>20</b>	BP-PEG <sup>350</sup> -OCH <sub>3</sub>	50
M <sub>gesamt</sub> < 10 000 g/mol, Triblock			
PB <sup>3600</sup> -PEG <sup>1500</sup> -PB <sup>3600</sup>	<b>21</b>	BP-PEG <sup>1500</sup> -BP	-30
PB <sup>3200</sup> -PEG <sup>900</sup> -PB <sup>3200</sup>	<b>22</b>	BP-PEG <sup>900</sup> -BP	-30

### 3.4.3.1 Polyethylenglykol mit Diphenylethylen-Endgruppe

Zur Darstellung des Dreiblockcopolymeren **18** aus Polyethylenglykol<sup>900</sup>- $\alpha,\omega$ -di-[4'-(1''-phenyl)ethenyl]benzylether (vgl. Abb. 3-8, S. 41) und Polybutadienyllithium wurde auf -30 °C abgekühlt. Der Polyether wurde in gerade soviel THF zugegeben, dass das Lösungsmittelgemisch die auch bisher verwendete Zusammensetzung THF:n-Hexan = 1:5 erreichte. Diese gleichzeitige Zugabe wurde gewählt, da hier vor der Reaktion mit dem funktionalisierten Polyether nicht mit DPE verkappt werden konnte um den Kettenabbruch durch THF zu verringern. Eine Reaktion des DPE-Kettenendes mit dem DPE-funktionalisierten Polyether wäre dann sterisch nicht möglich gewesen. Die Reaktionslösung färbte sich nach der PEG-Zugabe instantan kirschrot und diese Farbe blieb mehrere Stunden erhalten. Abb. 3-23 zeigt das GPC-Eluogramm des entstandenen Produktes. Die Peaks wurden mathematisch gefittet und konnten so diskreten Molekulargewichten und Produkten zugeordnet werden.

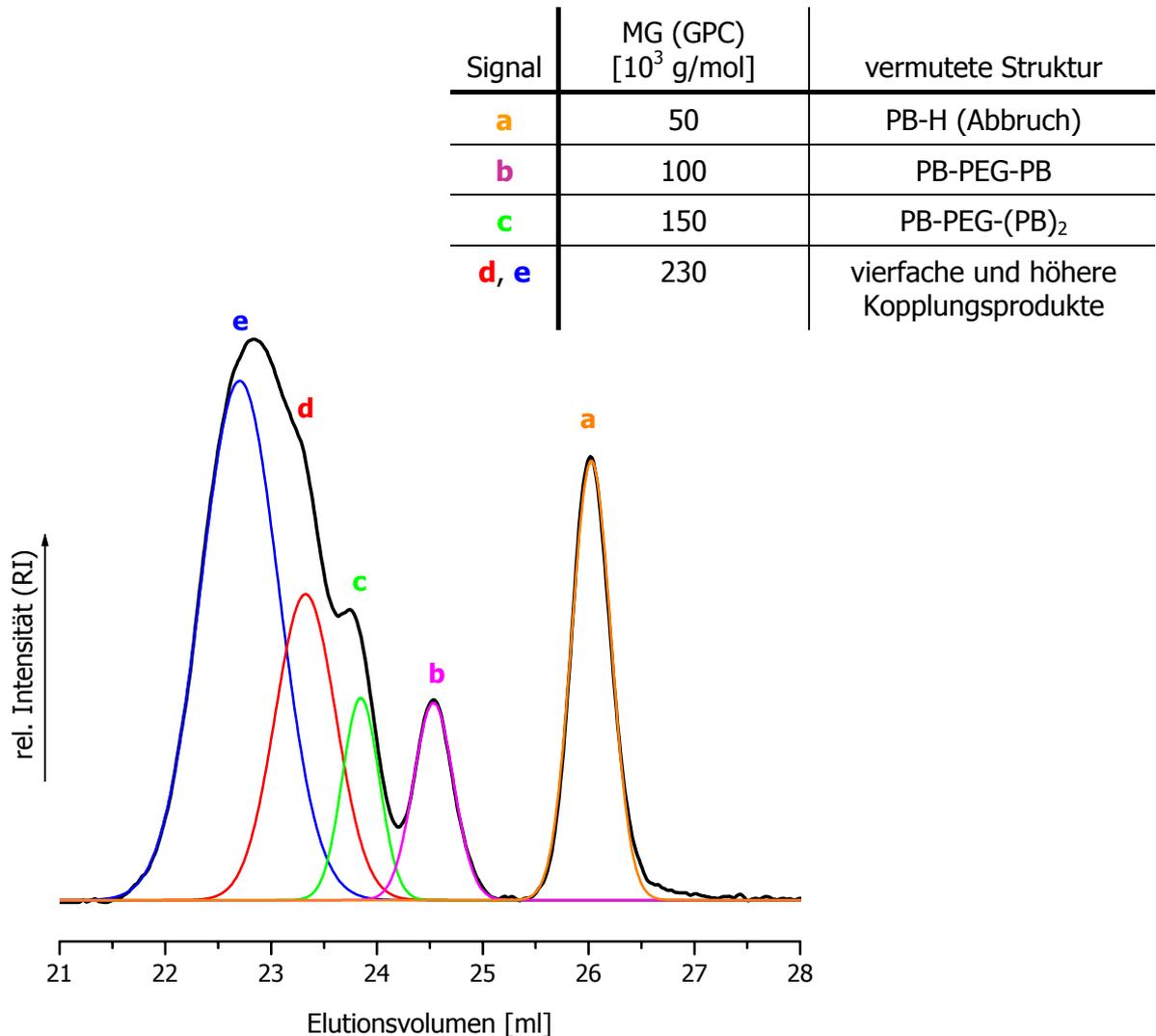


Abb. 3-23 GPC-Eluogramm des Polymeren **18** (schwarz) mit Peakfit und Zuordnung der Signale.

Komponente **a** entsteht durch Kettenabbruch, wie es auch schon bei den anderen Modifizierungsreaktionen beobachtet wurde. Komponente **b** sollte das gewünschte Reaktionsprodukt PB-PEG<sup>900</sup>-PB sein. Der Entstehungsweg der höheren Kopplungsprodukte **c**, **d** und **e** ist in Abb. 3-24 dargestellt. Zunächst entsteht in einer ersten Kopplungsreaktion (1) der gewünschte Dreiblock. Da jedoch die Kettenenden aktiv bleiben wird in der Reaktionslösung noch vorhandenes Butadien dort addiert (2). So werden neue Kettenenden erzeugt, die wiederum noch nicht umgesetzte DPE-Einheiten an den Polyethern angreifen können (3). Durch eine Vielzahl von möglichen Reaktionen entsteht dann unter den gegebenen Bedingungen ein Produktgemisch wie es das GPC-Eluogramm zeigt.

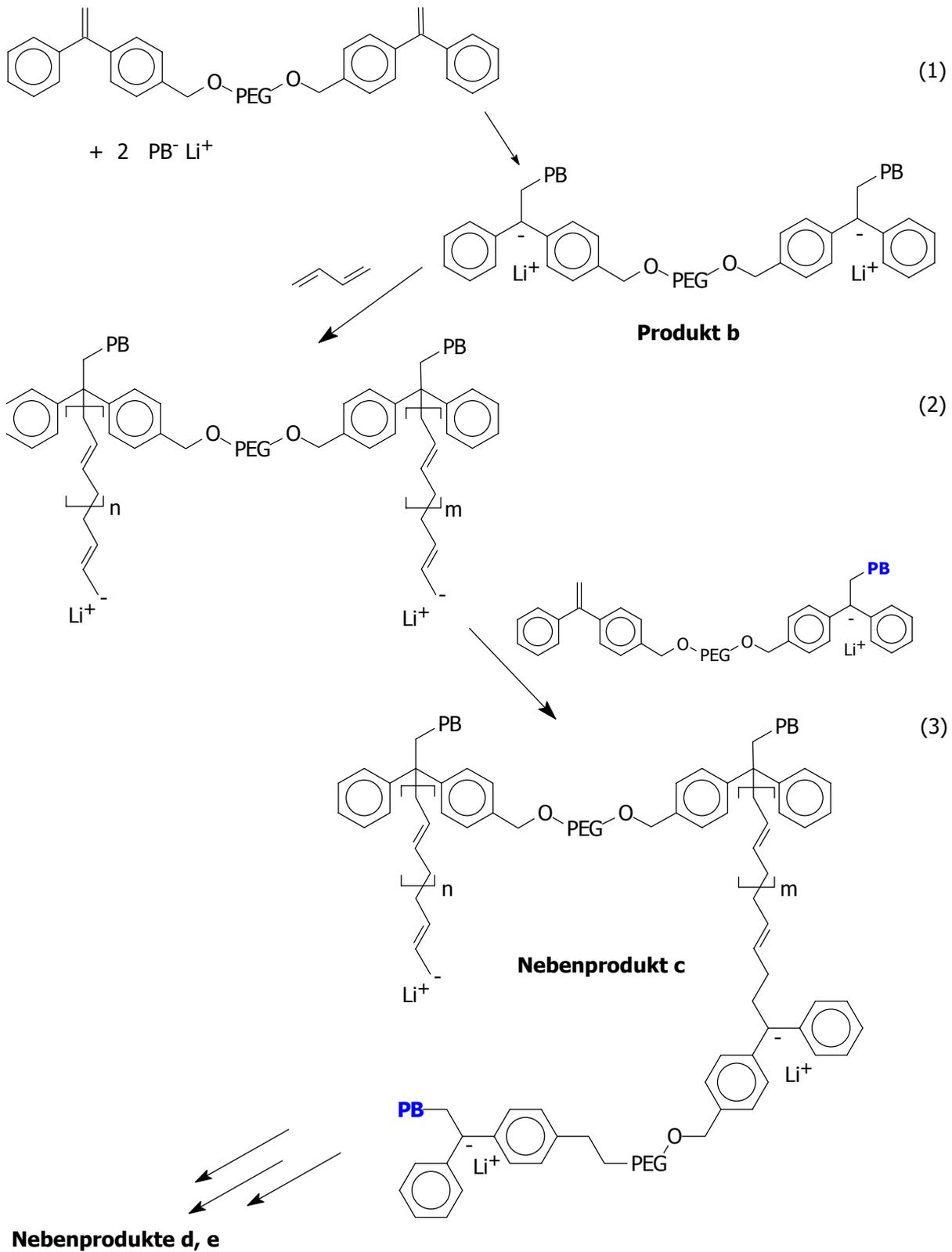


Abb. 3-24 Bildung höherer Kopplungsprodukte bei der Reaktion von DPE-PEG<sup>900</sup>-DPE und Polybutadienyllithium.

Eine solche Mehrfachaddition bei der Reaktion von Polybutadienyllithium mit 1,1-Diphenylethylen wurde kurz nach diesem ersten Versuch von Königsmann<sup>35</sup> gefunden. Diese Nebenreaktion sollte durch rigorose Entfernung des Restmonomeren vor der Zugabe des Polyethers vermieden werden können. Eine Entfernung des Butadienrückstands durch mehrmaliges Evakuieren des Reaktionsgefäßes und zusätzlich eine Verlängerung der Polymerisationszeit auf 18 Stunden reichte jedoch nicht aus. Die hier verwendete Polymerisationsanlage bot nicht die Möglichkeit einer Entfernung des restlichen Butadiens durch Spülen der Reaktionslösung mit Stickstoff. Ein solcher Umbau war zu aufwändig um ihn im Rahmen dieser Arbeit durchzuführen. Daher unterblieb eine weitere Untersuchung der Modifikation mit DPE-funktionalisiertem PEG. Eine solche Reaktion ist weiterhin auch uninteressant für die angestrebte Anwendung der Copolymere in Reifenkautschuken, da die Synthese des funktionalisierten Polyethers zu kompliziert für eine industrielle Anwendung ist. Würde man statt des bifunktionellen Polyethylenglykols einen monofunktionellen Polyethylenglykol- $\alpha$ -[4'-(1''-phenyl)ethenyl]benzyl- $\omega$ -methylether DPE-PEG-OCH<sub>3</sub> einsetzen, so könnte die beschriebene Nebenreaktion genutzt werden um mehrere kurze PEG-Ketten anzubinden. Dies sollte zu palmenförmigen Copolymeren mit gut einstellbarem Polyetheranteil führen. Eine solche Reaktion wurde in der vorliegenden Arbeit jedoch nicht durchgeführt

### **3.4.3.2 Polyethylenglykol mit Benzophenon-Endgruppe**

Aus dem Ablauf der Reaktion mit dem DPE-funktionalisierten Polyether ist ersichtlich, dass eine lebende Modifizierung des Polybutadienyllithium prinzipiell möglich ist. Zur Vermeidung der Mehrfachkopplung durch Reaktion mit mehreren DPE-Einheiten wurde auf den analogen benzophenonfunktionalisierten Polyether zurückgegriffen. Das bei dessen Reaktion mit Polybutadienyllithium entstehende Alkoholatanion ist nicht mehr nukleophil genug, um noch vorhandenes 1,3-Butadien zu addieren. Somit sollte eine Mehrfachkopplung ausbleiben.

Aus der Literatur waren bereits einige Determinanten für die Reaktionsbedingungen bekannt. Yamataka<sup>40</sup> untersuchte den Mechanismus der Reaktion von Methyllithium mit Benzophenon und konnte zeigen, dass während dieser Reaktion eine Einelektronenübertragung („single electron transfer“ SET) abläuft und somit intermediär Radikale entstehen. Ein solcher Elektronentransfer wird zusätzlich durch polare Lösungsmittel begünstigt. Quirk<sup>39</sup> berichtet bei der Reaktion von Polystyryllithium mit Benzophenon von Kettenabbruch- und Kopplungsprodukten, die er einem solchen Einelektronenmechanismus zuschreibt. In Abb. 3-25 ist dargestellt, wie eine solche Reaktion bei der Modifizierung von Polybutadienyllithium mit

benzophenonfunktionalisiertem Polyether zu nicht polyetherhaltigen Nebenprodukten führt, genauer gesagt zu Abbruchprodukt und zu Dimerem.

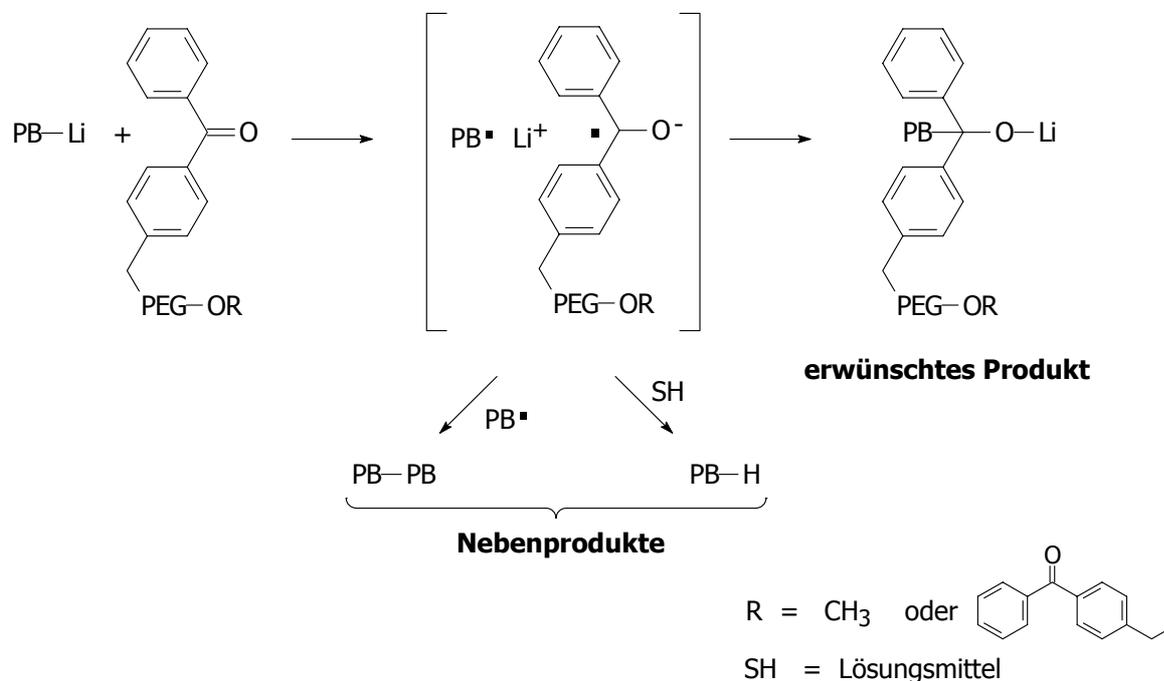


Abb. 3-25 Mechanismus der Reaktion von Polybutadienyllithium mit benzophenonfunktionalisiertem PEG und Bildung von Nebenprodukten.

Weiterhin wird berichtet<sup>41</sup>, dass bei der Reaktion von Polystyryllithium mit Benzophenon bei höheren Temperaturen bessere Kopplungseffizienzen erreicht werden. Aus diesem Grund wurden zwei Diblockcopolymeren PB-PEG<sup>350</sup>-OCH<sub>3</sub> **19** und **20** bei Kopplungstemperaturen von 20 °C und 50 °C hergestellt. Zur Vermeidung einer Reaktion der Kettenenden mit THF wurde der Polyether H<sub>3</sub>CO-PEG<sup>350</sup>-BP ganz ohne polares Lösungsmittel zugegeben. Es konnte jedoch beobachtet werden, dass nicht die gesamte Polyethermenge im Reaktionsmedium gelöst bleibt. Dies ist u. a. ein Grund für einen niedrigeren Polyetheranteil im Produkt, als es der Theorie entspräche (siehe S. 76). Abb. 3-26 zeigt die GPC-Elugramme der Reaktionsprodukte. Neben dem modifizierten Produkt und abgebrochenen Ketten („Unimer“) wurde in beiden Fällen eine Komponente mit doppeltem Molekulargewicht („Dimer“) gefunden, allerdings auch ein Signal, das dreifach gekoppeltem Produkt entspricht („Trimer“). In Übereinstimmung mit Quirks Beobachtungen sinkt der Anteil an gekoppelten Nebenprodukten bei dem bei höherer Temperatur hergestellten Polymer **20**.

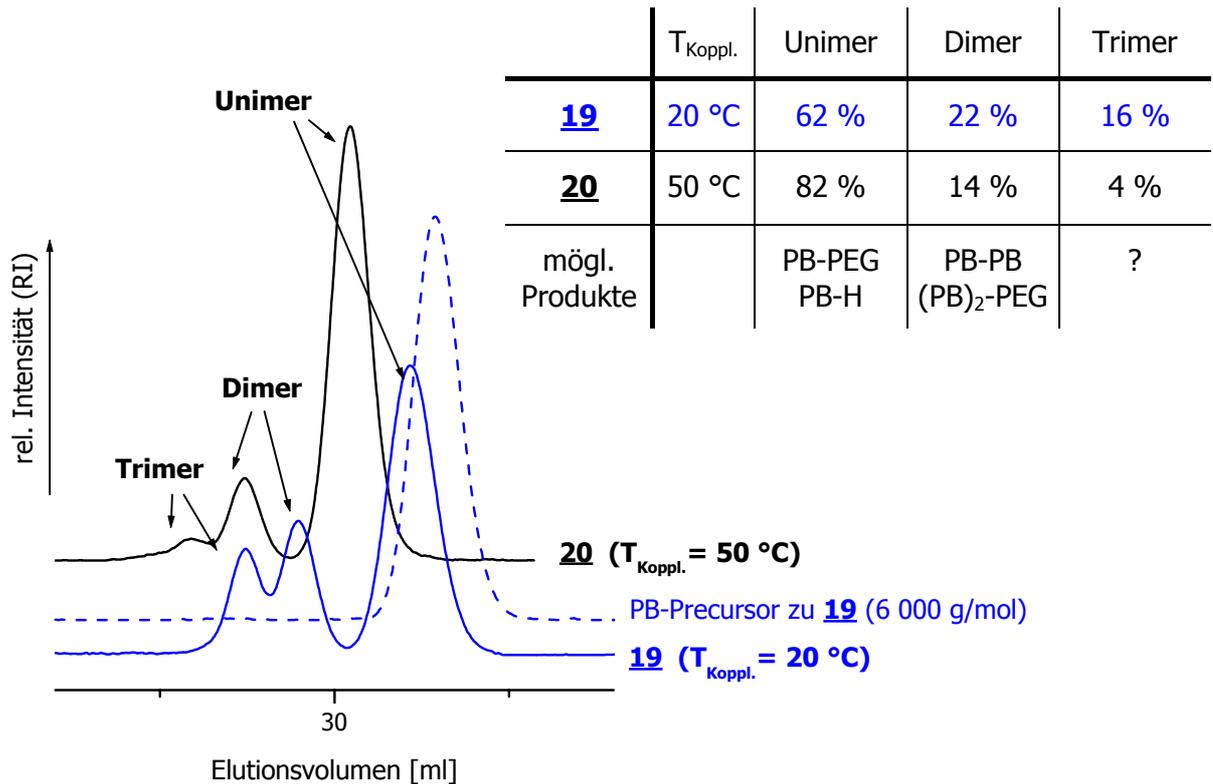


Abb. 3-26 Größenausschlusschromatogramme der Polymere **19** (blau) und **20** (schwarz) und Anteile der gebildeten Produkte.

Aufgrund des niedrigen Molekulargewichtes des verwendeten Polyethers sind die LACCC-Elugramme und zweidimensionalen Chromatogramme der Polymere **19** und **20** komplex (vgl. Eichung Abb. 3-2, S. 31). Die Signale der PEG-haltigen Komponenten überlagern die Signale der unter kritischen Bedingungen eluierenden Polybutadienkomponenten. Abb. 3-27 zeigt die LACCC-Elugramme der Polymere und das Signal des verwendeten Polyethers  $\text{H}_3\text{C-PEG}^{350}\text{-BP}$ . Mittels dieser Elugramme können nun die zweidimensionalen Chromatogramme der Polymere (Abb. 3-28 und Abb. 3-29) ausgewertet werden.

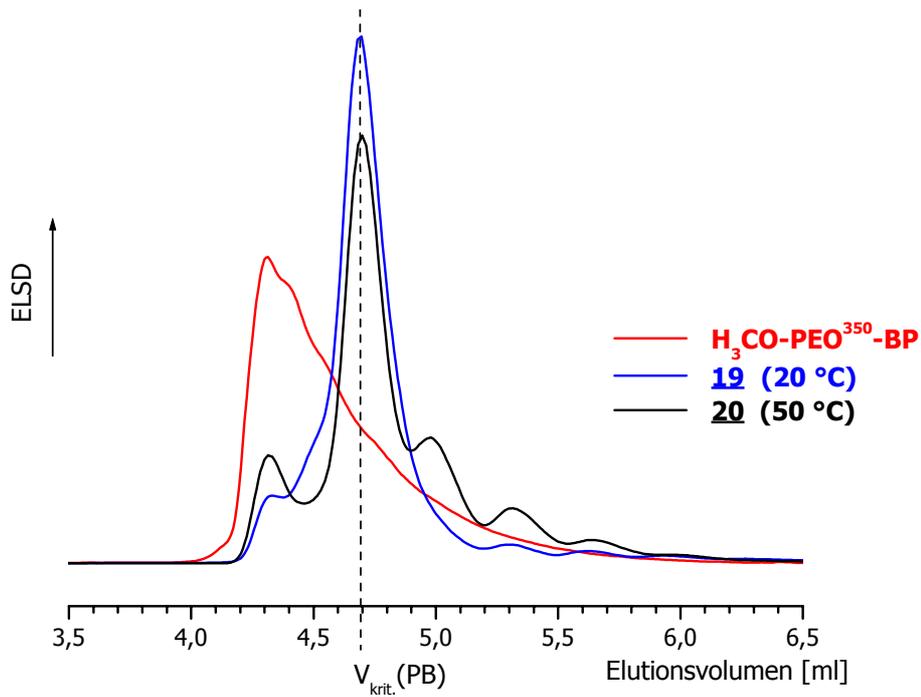


Abb. 3-27 LACCC-Elugramme der Polymere **19** (blau) und **20** (schwarz) und des bei der Synthese eingesetzten Polyethylenglykols (rot).

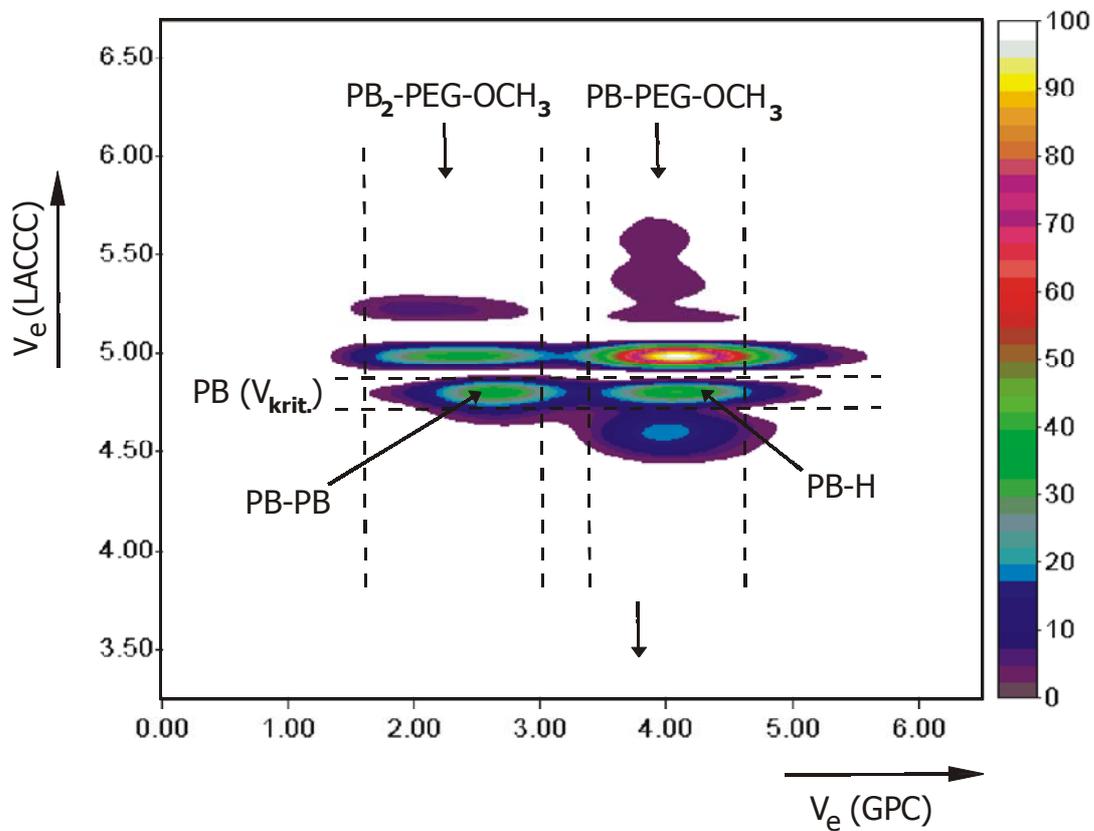


Abb. 3-28 Zweidimensionales Chromatogramm des Polymeren **19**.

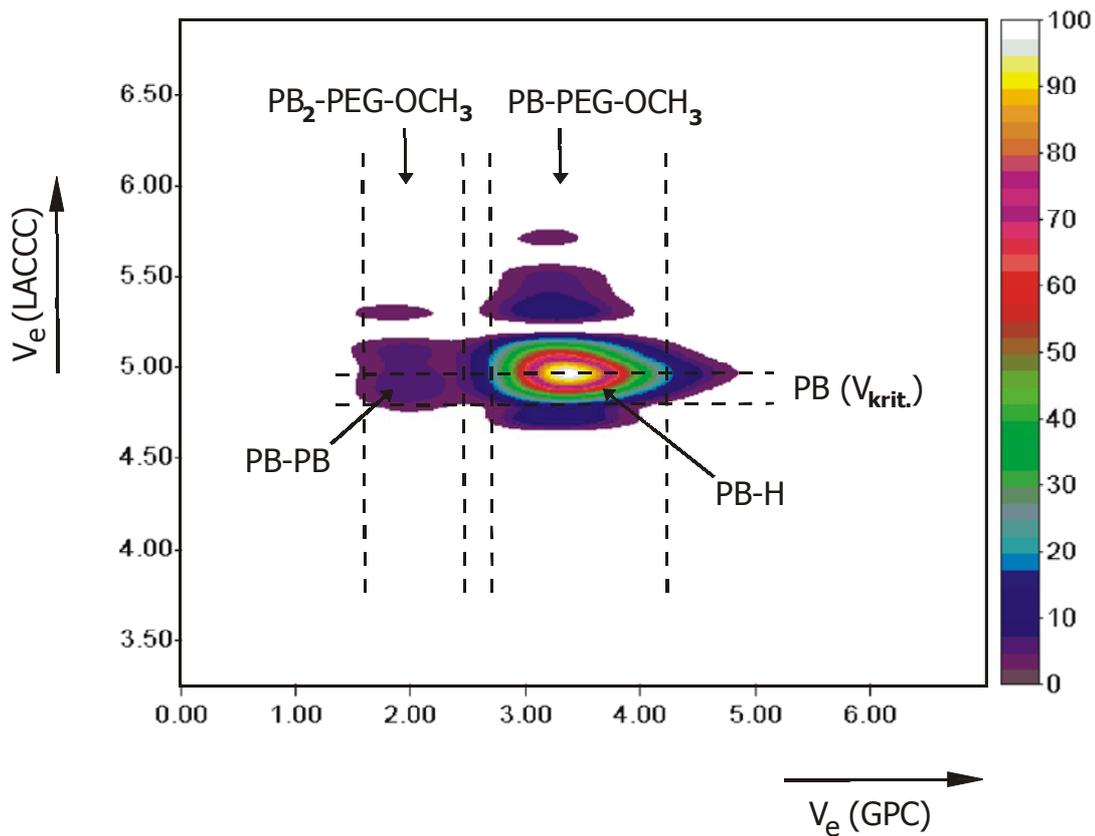


Abb. 3-29 Zweidimensionales Chromatogramm des Polymeren **20**.

In beiden Chromatogrammen sind beim kritischen Elutionsvolumen (LACCC) Signale der Komponenten PB-H (höheres  $V_e(\text{GPC})$ ) und PB-PB (niedrigeres  $V_e(\text{GPC})$ ) zu erkennen. Diese Produkte entstehen durch die in Abb. 3-25 dargestellte Nebenreaktion. Auch hier ist ersichtlich, dass bei höherer Reaktionstemperatur (Polymer **20**,  $T_{\text{Koppl.}} = 50\text{ °C}$ , Abb. 3-29) weniger Kopplungsprodukte auftreten. Weiterhin ist am Signal bei niedrigerem GPC-Elutionsvolumen in beiden Chromatogrammen erkennbar, dass eine PEG-haltige Komponente des Dimer-Molekulargewichtes im Produkt entstanden sein muss. Da eine analoge Mehrfachkopplung wie bei den DPE-funktionalisierten Polyethern (Abb. 3-24) hier nicht möglich ist, muss das PEG-haltige Dimer auf andere Art entstanden sein. Eine sorgfältige Analyse des eingesetzten Polyethers (siehe 3.3.3.2) zeigte das Vorhandensein von zusätzlichen Bromfunktionalitäten am Benzylkohlenstoff der funktionellen Gruppe, entstanden bei der Bromierung mit NBS (Abb. 3-10, S. 42). Diese Bromfunktionalitäten wurden während der Synthese des funktionalisierten PEG durch das Alkoholatanion des Polyethers (Abb. 3-11) nicht angegriffen, wohl aber durch ein Polybutadienylanion bei der Kopplungsreaktion des PEG mit diesen Anionen. Der gleiche Reaktionsweg wird auch für die Bildung des im GPC-Elutogramm (Abb. 3-26, S. 69) erkennbaren Trimeren angenommen. Dieses kann dann

entstehen, wenn der Polyether zwei überzählige Bromfunktionalitäten am Benzylkohlenstoff trägt. So kommt es dann zu sternförmigen Komponenten  $PB_2$ -PEG-OCH<sub>3</sub> und  $PB_3$ -PEG-OCH<sub>3</sub> im Reaktionsprodukt (Abb. 3-30). Eine nukleophile Substitution des Polyethers durch das Polybutadienylanion zur Bildung des trimeren Nebenproduktes wie in Abb. 3-31 dargestellt kann ausgeschlossen werden. Bei einer Modellreaktion von Polybutadienyllithium mit *n*-Butylbenzylether unter den gleichen Bedingungen wie die Blockcopolymersynthesen (Abb. 3-32) wurden keinerlei Kopplungsprodukte im Reaktionsprodukt gefunden.

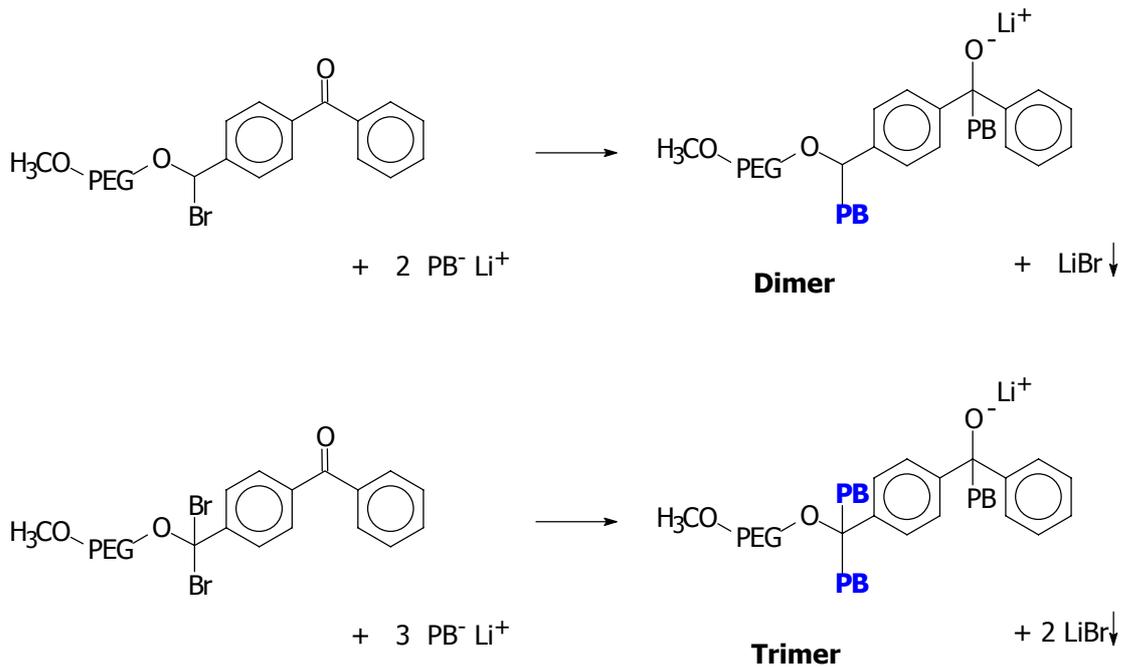


Abb. 3-30 Mehrfachankopplung von Polybutadien durch überzählige Bromfunktionalitäten am funktionalisierten Polyethylenglykol.

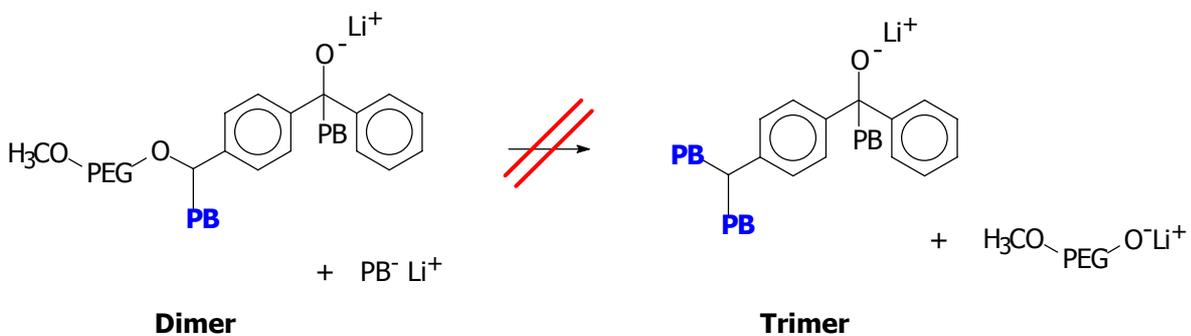


Abb. 3-31 Nukleophile Substitution des Polyethers durch das Polybutadienylanion.

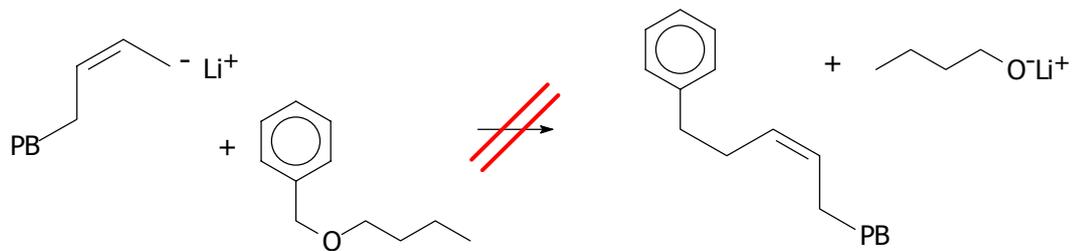


Abb. 3-32 Modellreaktion zur Untersuchung der Reaktion von Polybutadienyllithium mit einem Benzylether.

Bei der zur Synthese der Triblockkopolymere **21** und **22** konnte aufgrund des höheren Molekulargewichtes der eingesetzten Polyether (1500 g/mol und 900 g/mol) auf den Zusatz von THF nicht verzichtet werden. Aus diesem Grund wurden die Kopplungen bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  durchgeführt. Im GPC-Eluogramm des Polymeren **21** (Abb. 3-33) erkennt man nach einem Peakfit, dass vier Komponenten vorhanden sein müssen. Das Abbruchprodukt (Peak **a**) entsteht durch Reaktion mit THF und durch die auf S. 68 beschriebene Nebenreaktion (SET). Peak **b** kann zwei Komponenten zugeordnet werden: dem Nebenprodukt PB-PB, entstanden durch die genannte Nebenreaktion und dem gewünschten Triblock PB-PEG-PB. Die Peaks **c** und **d** gehören zu verzweigten Produkten, die wiederum aufgrund überzähliger Bromfunktionalitäten am Polyether entstanden sind.

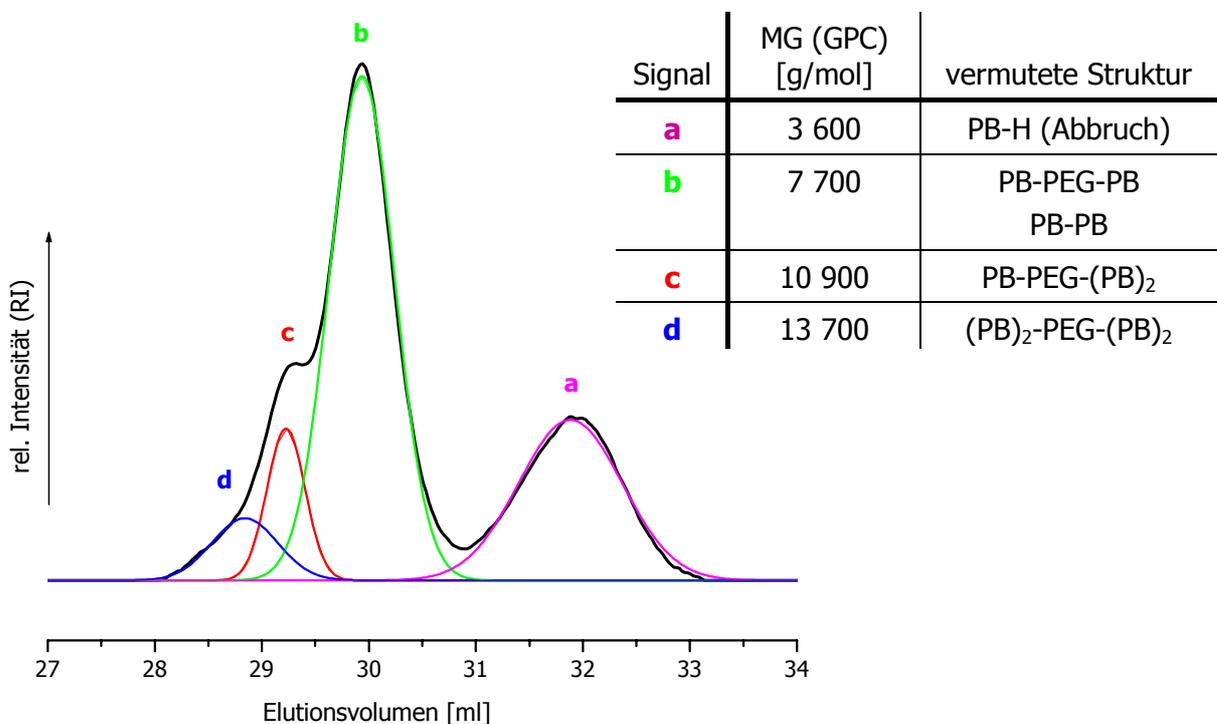


Abb. 3-33 Größenausschlusschromatogramm des Polymeren **21** (schwarz) mit Peakfit und Zuordnung der Peaks.

Der bifunktionelle Polyether BP-PEG<sup>900</sup>-BP wurde nach erneuter Reinigung des Eduktes 4-Brommethylbenzophenon synthetisiert. Es konnten nun keine zusätzlichen Bromfunktionalitäten mehr gefunden werden. Dies spiegelt sich auch im GPC-Elugramm (Abb. 3-34) und im 2D-Chromatogramm (Abb. 3-35) des Reaktionsproduktes wieder. Das GPC-Elugramm zeigt nur noch Komponenten zweier verschiedener Molekulargewichte, die mithilfe des zweidimensionalen Chromatogramms dem Kettenabbruchprodukt PB-H (höheres  $V_e(\text{GPC})$ ) bzw. den zwei Komponenten PB-PB und PB-PEG-PB (niedrigeres  $V_e(\text{GPC})$ ) zugeordnet werden können.

Um Stöchiometriefehler zu vermeiden war der Polyether in zwei Portionen zugegeben worden, zwischen den beiden Zugabeschritten lagen 3 Stunden. Abb. 3-34 zeigt die Größenausschlusschromatogramme der einzelnen Stadien der Reaktion. Bereits 10 Minuten nach der ersten Polyetherzugabe (ca. 60 % der Gesamtmenge) waren 42 % einer Komponente des doppelten Molekulargewichtes entstanden („gekoppelt“), drei Stunden später hatte sich dieser Anteil auf 56 % erhöht. Nach der Zugabe der Restmenge an Polyether stieg der gekoppelte Anteil noch auf 65 %, erhöhte sich dann aber nicht mehr. Es kann also davon ausgegangen werden, dass die restlichen Polybutadienkettens im Verlauf der Reaktion abgebrochen wurden. Betrachtet man die Produktverteilung im zweidimensionalen Chromatogramm so erscheint der Anteil an PEG-haltiger Komponente sehr gering. Auch aus dem LACCC-Elugramm lässt sich nur ein Anteil von 19 % an PEG-haltiger Komponente ermitteln. Der mittels <sup>1</sup>H-NMR bestimmte Polyetheranteil des Reaktionsproduktes liegt jedoch bei 7,3 mol% (50,3 % d. Th.). Die Diskrepanz zwischen den ermittelten Werten ergibt sich durch die Nichtlinearität des ELSD-Signales bei niedrigen Molekulargewichten (s. 3.2.2).

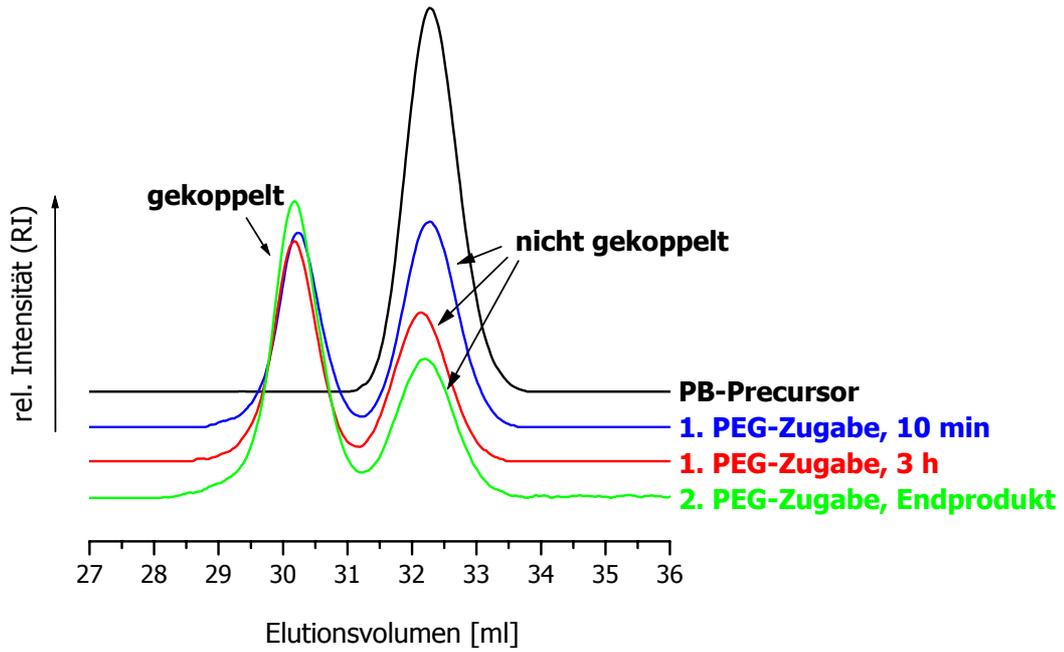


Abb. 3-34 GPC-Elugramme des Polymeren **22** zu verschiedenen Zeitpunkten der Kopplungsreaktion.

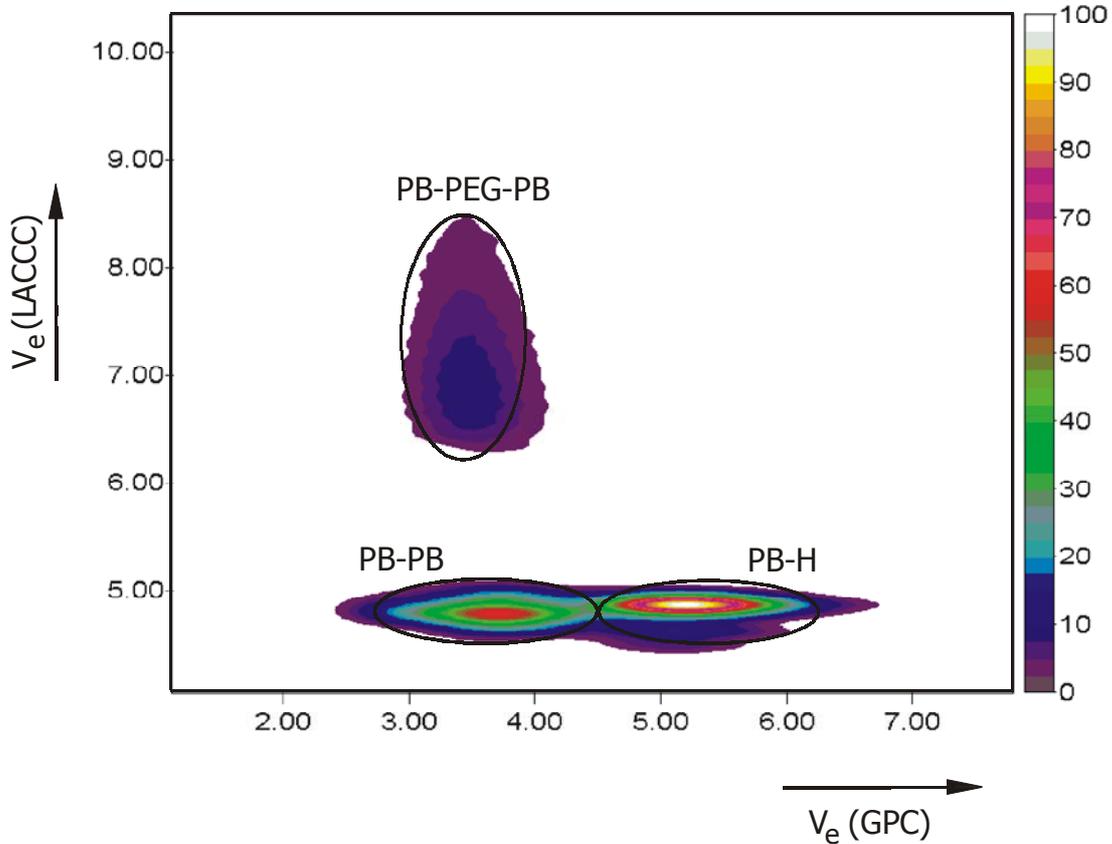


Abb. 3-35 2D-Chromatogramm des Polymeren **22** (Endprodukt).

Die aus den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bestimmten Polyetheranteile der dargestellten Copolymere ( $\text{PEG}_{\text{NMR}}$ ) werden abschließend mit den theoretisch erreichbaren Werten verglichen (Tabelle 3-14). Wieder wurden die theoretischen Polyetheranteile ( $\text{PEG}_{\text{Theorie}}$ ) für 100 %ige Reaktion zwischen Polyether und Polybutadienyllithium unter der Vernachlässigung von Nebenreaktionen errechnet.

Tabelle 3-14 Polyetheranteile der Copolymere **19** - **22** und Vergleich mit den theoretischen Anteilen.

lfd. Nr.	$T_{\text{Koppl.}}$ [°C]	polares Lösungsmittel	gewünschtes Produkt	$\text{PEG}_{\text{Theorie}}$ [mol%]	$\text{PEG}_{\text{NMR}}$ [mol%]	≡ % der Theorie
<b>19</b>	20	-	$\text{PB}^{6\text{k}}\text{-PEG}^{350}$	6,9	0,4	5,8
<b>20</b>	50	-	$\text{PB}^{8\text{k}}\text{-PEG}^{350}$	4,6	1,4	30,4
<b>21</b>	-30	THF	$\text{PB}^{3600}\text{-PEG}^{1500}\text{-PB}^{3600}$	20,2	13,7	67,8
<b>22</b>	-30	THF	$\text{PB}^{3200}\text{-PEG}^{900}\text{-PB}^{3200}$	14,5	7,3	50,3

Bei Kopplung des Polybutadienyllithium mit dem Polyether ohne Zugabe von polarem Lösungsmittel (**19** und **20**) werden keine höheren Polyetheranteile erreicht, weil ein Teil des Polyethers nicht im Reaktionsmedium gelöst wird. Bei Einsatz höhermolekularer Polyether ist ein polares Lösungsmittel (THF) unumgänglich. Ein Teil der Polybutadienkettens reagiert jedoch mit diesem Lösungsmittel und wird abgebrochen. Daher konnten die Copolymere **21** und **22** ebenfalls nur unvollständig modifiziert werden. Dennoch konnte mithilfe benzophenonfunktionalisierter Polyethylenglykole unter den gegebenen Reaktionsbedingungen eine 30 - 67 %ige Modifizierung des Polybutadiens erreicht werden. Die Modifizierung hochmolekularer Polybutadiene mit diesen Polyethern wurde in der vorliegenden Arbeit nicht untersucht.

### 3.5 Zusammenfassung zur Copolymersynthese

Verschiedene Möglichkeiten zur Endmodifizierung von lebenden Polybutadienylanionen mit  $\omega$ -funktionalisierten oder  $\alpha,\omega$ -difunktionalisierten Polyethylenglykolen wurden betrachtet. Einmal wurden die Anionen mit Polyethern zur Reaktion gebracht deren funktionelle Gruppe durch das Anion ersetzt wurde. Weiterhin wurde die „lebende“ Modifizierung unter Erhalt der anionischen Reaktionszentren mit diphenylethylen- und benzophenonfunktionalisierten Polyethern untersucht. Eine ausschlaggebende Determinante für alle Reaktionen war dabei das Reaktionsmedium. Polybutadien sollte in *n*-Hexan hergestellt werden, dieses war also auch Lösungsmittel für die Modifizierungsreaktion. Um die Löslichkeit der Polyethylenglykole zu gewährleisten und die Reaktionsgeschwindigkeit der Modifizierung zu steigern wurde THF zugesetzt (THF/*n*-Hexan = 1/5 Vol.). Dieses bricht die Aggregate der Polybutadienyllithium-Kettenenden auf (vgl. Kap.2) und macht so das Kettenende leichter zugänglich für ein Modifizierungsreagenz. Durch diese Komponente im Reaktionsgemisch wurde der für die Kopplungsreaktion zugängliche Temperaturbereich eingeschränkt. Das anionische Kettenende reagiert bei höheren Temperaturen leicht mit THF und die Kette wird abgebrochen<sup>7</sup>. Diese Nebenreaktion konnte aber auch bei niedrigen Reaktionstemperaturen nicht völlig unterdrückt werden.

Bei der Reaktion von Polybutadienyllithium mit halogenfunktionalisierten Polyethern wurde die Bildung von unmodifiziertem Produkt durch Metall-Halogen-Austauschreaktionen und anschließende „falsche“ Kopplungen beobachtet. Dies führte z. B. bei der Synthese von PB-PEG-Diblockcopolymeren immer zu einem Produktanteil PB-PB mit dem doppelten des gewünschten Molekulargewichts von bis zu 20 %. Dennoch konnten in hochmolekulare Polybutadienkautschuke Polyetheranteile von bis zu 50 % d. Th. eingebaut werden. Die Verwendung von Iodid anstelle von Chlorid als Austrittsgruppe bei der Kopplung bringt dabei keinen Vorteil, genauso wenig wie der Einsatz von Polyethylenglykol-Sulfonsäureestern.

Die Reaktion von Polybutadienyllithium mit Polyethern, die eine nicht homopolymerisierbare Doppelbindung tragen stellt eine vielversprechende Methode zur lebenden Modifizierung unter Erhalt der anionischen Zentren dar. Die Reaktion der Polybutadienylanionen mit diphenylethylenfunktionalisierten Polyethern war und ist nicht trivial. Durch Butadienrückstände in der Reaktionslösung können mehrere Polyethereinheiten angebunden werden, was zu einer Vielzahl längererkettiger Nebenprodukte führt. Diese Reaktion könnte durch eine rigorose Entfernung des nicht polymerisierten Butadiens vor Reaktion mit dem funktionalisierten Polyethylenglykol vermieden werden. Dies war jedoch in der hier verwendeten

Apparatur nicht durchführbar. Die Reaktion von Polybutadienylanionen mit benzophenon-funktionalisierten Polyethern verläuft kontrollierter. Nebenprodukte entstanden durch zusätzliche Bromfunktionalitäten an den Polyethern, was jedoch durch eine gründliche Reinigung des Eduktes vermieden werden konnte. Trotzdem wurden mehrfach gekoppelte Produkte beobachtet, deren Entstehung in dem für die Reaktion postulierten Einelektronen-übertragungsmechanismus<sup>40</sup> begründet liegt. Ähnliche Beobachtungen wurden von Quirk<sup>39</sup> bei anderen Reaktionssystemen gemacht. Dennoch gelang es auch mit dieser Methode, einen Polyetheranteil von 30 - 67 % d. Th. in das Reaktionsprodukt einzubringen. Aufgrund der aufwändigen Synthesen der Polyether für lebende Modifizierungen sind diese Reaktionen nicht von industriellem Interesse, bieten aber ein interessantes Feld für weitere Untersuchungen.

### 3.6 Literatur

1. S. Boileau, in G. C. Eastmond (Hrsg.): *Comprehensive Polymer Science, Bd. 3*, Pergamon Press, Kronberg, 1989, S. 897.
2. R. P. Quirk, et al., *Polymer International* **1996**, *39*, 3-10.
3. H. Schmalz, Persönliche Mitteilung.
4. S. P. Rowland und E. G. Pritchett, US Patent, No. 3360571, 1967.
5. W. E. Marsico, US Patent, No. 3457186, 1969.
6. J. Brandrup, E. H. Immergut und E. A. Grulke: *Polymer Handbook*; Wiley, New York, 1999.
7. J. B. Ducep und J.-F. Biellmann, in W. G. Dauben (Hrsg.): *Organic Reactions, Bd. 27*, John Wiley & Sons, New York, 1982, S. 9.
8. Y. Ederle, et al., *Macromol. Symp.* **1998**, *132*, 197-206.
9. T. Guo, et al., *Chin. J. Polym. Sci.* **1998**, *16*, 351-355.
10. K. Ishizu und T. Furukawa, *Polymer* **2001**, *42*, 7233-7236.
11. K. S. Kazanskii, et al., *Vysokomolekulyarnye Soedineniya, Seriya A i Seriya B* **2000**, *42*, 915-26.
12. P. J. Lutz, *Macromol. Symp.* **2000**, *161*, 53-61.
13. Y. Nagasaki, et al., *Macromolecules* **1997**, *30*, 6489-93.
14. B. Wesslen, *Macromol. Symp.* **1998**, *130*, 403-10.
15. K. S. Kazanskii und N. V. Ptitsyna, *Vysokomol. Soedin., Ser. B* **1987**, *29*, 351-4.
16. K. S. Kazanskii und N. V. Ptitsyna, *Makromol. Chem.* **1989**, *190*, 255-65.
17. R. Freeman, H. D. W. Hill und R. Kaptein, *J. Magn. Resonance* **1972**, *7*, 327-9.
18. H. Pasch und B. Trathnigg: *HPLC of Polymers*; Springer: Heidelberg, Germany, 1997.
19. H. Pasch, *Physical Chemistry Chemical Physics* **1999**, *1*, 3879-90.
20. B. Trathnigg, et al., *ACS Symposium Series* **1999**, *731*, 95-112.
21. B. Trathnigg, et al., *PMSE Prepr.* **1997**, 220.
22. A. I. Vogel: *Vogel's textbook of practical organic chemistry*; 5. Ausg.; Longman, Harlow, 1991.
23. H. Finkelstein, *Ber.* **1910**, *43*, 1528-32.

24. Organikum, Organisch-chemisches Grundpraktikum; Johann Ambrosius Barth, Leipzig, 1993.
25. H. Hückstädt, Diplomarbeit; Mainz, 1996.
26. T. Itoh und H. K. Hall, Jr., *Macromolecules* **1990**, *23*, 4879-81.
27. R. Guerrero Santos, et al., *Eur. Polym. J.* **1992**, *28*, 233-42.
28. J. L. Wardell, in F. R. Hartley (Hrsg.): *The chemistry of the metal-carbon bond*, Bd. 4, John Wiley & Sons, New York, 1987, S. 99.
29. W. D. Korte, K. Cripe und R. Cooke, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 1168-70.
30. B. J. Wakefield, in G. Wilkinson (Hrsg.): *Comprehensive Organic Chemistry*, Bd. 7, Pergamon Press, Oxford, 1982, S. 1-110.
31. H. E. Zieger und D. Mathisen, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2207-8.
32. I. P. Beletskaya, G. A. Artamkina und O. A. Reutov, *Usp. Khim.* **1976**, *45*, 661-94.
33. A. F. Halasa und H. E. Adams, *J. Polym. Sci., Part C* **1970**, *No. 30*, 169-79.
34. G. L. Edwards, *Comprehensive Organic Functional Group Transformations*, Bd. 1, Pergamon Press, Oxford, 1995, S. 105-114.
35. H. Königsmann, Dissertation; Mainz, 2001.
36. R. P. Quirk, et al., *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1990**, *32*, 47-59.
37. R. P. Quirk und Y. J. Kim, *Polym. Prepr.* **1996**, *37*, 643-4.
38. R. P. Quirk, et al., *Adv. Polym. Sci.* **2000**, *153*, 67-162.
39. R. P. Quirk, et al., *J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp.* **1992**, *50*, 23-41.
40. H. Yamataka, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4305-8.
41. H. L. Hsieh und R. P. Quirk: *Anionic Polymerization-Principles and Practical Applications*, Marcel Dekker, New York, 1996.

## 4. Polyethylenglykol-modifizierte Polybutadiene in Kautschukmischungen

Im Rahmen einer Kooperation mit der Firma Bayer AG waren aus chlorfunktionalisierten Polyethylenglykolen und Polybutadienylanionen polar modifizierte Butadienkautschuke in Mengen von je 500 g hergestellt worden. Diese Kautschuke und ein unter gleichen Reaktionsbedingungen hergestelltes, unmodifiziertes Polybutadien wurden von der Bayer AG für die Herstellung reifentypischer, teilweise silicagefüllter Kautschukmischungen und deren Vulkanisate eingesetzt. Um einen Vergleich mit gängigen Vulkanisaten zu ermöglichen wurde weiterhin eine Mischung unter Verwendung eines kommerziellen Polybutadienkautschuks hergestellt. Die typischen Kenngrößen der Materialien wurden bei Bayer ermittelt.

Im Folgenden sind zunächst die eingesetzten Prüfmethode und die Bedeutung der damit ermittelten Prüfwerte für die angestrebte Anwendung dargestellt. **Hervorgehoben** sind die Kenngrößen, die für die oben beschriebenen Kautschukmischungen und deren Vulkanisate bestimmt wurden und mit denen sich Kapitel 4.2 beschäftigt.

### 4.1 Prüfmethode für Kautschukmischungen und Vulkanisate<sup>1-3</sup> und deren Signifikanz

#### 4.1.1 Prüfungen an unvulkanisierten Materialien

Vor dem Beginn der Produktion ist eine Bewertung von Kautschukmischungen hinsichtlich ihrer Verarbeitbarkeit wünschenswert. Im Gegensatz zu vulkanisierten Produkten sind die unvulkanisierten Kautschukmischungen in hohem Maße irreversibel verformbar, wobei sie sich wie nicht-Newton'sche Flüssigkeiten mit hoher Viskosität verhalten. Die Fließeigenschaften beinhalten dabei sowohl viskose Anteile als auch elastische/viskoelastische Beiträge. Die Bestimmung von Kenndaten kann - abhängig von Aufwand, Aussagekraft, Reproduzierbarkeit und weiteren Kriterien - nach verschiedensten Methoden erfolgen. Im Folgenden sind zwei verbreitete Testmethoden dargestellt, mit denen Viskosität und Kriechverhalten einer unvernetzten Kautschukmischung ermittelt werden.

#### 4.1.1.1 Mooney-Prüfung<sup>4</sup>

Die Viskosität einer Kautschukmischung wird meist mit einem Scherscheibenviskosimeter nach Mooney bestimmt. Mit einem solchen Gerät werden Mooney-Viskosität und Mooney-Relaxationswerte einfach und kostengünstig ermittelt.

Durch einen scheibenförmigen Rotor, der sich innerhalb der Probe befindet und sich mit konstanter Geschwindigkeit dreht, wird die Probe geschert. An der Rotorwelle wird das dafür erforderliche Drehmoment bestimmt, wobei wird von idealer Haftung zwischen Rotor und Probenmaterial ausgegangen wird.

Typischerweise wird eine Mooney-Prüfung bei 100 °C oder 125 °C durchgeführt. Nach einer Vorwärmzeit von einer Minute dreht sich der Rotor mit einer konstanten Geschwindigkeit von 2 U/min und das benötigte Drehmoment wird gemessen. Ein Drehmoment von 8,5 Nm entspricht 100 Mooney-Einheiten (ME), der Einheit, in der Mooney-Prüfwerte angegeben werden. Um Prüfdauer und -bedingungen zu vereinheitlichen, wird der **ML(1+4)-Wert**<sup>\*</sup> ermittelt, der Wert, der sich nach einer Vorwärmzeit von einer Minute und einer Prüfzeit von vier Minuten für die Mooney-Viskosität einstellt. Dieser Wert ist nur ein Maß für die Viskosität der Materials, berücksichtigt jedoch nicht seine viskoelastischen und strukturviskosen Eigenschaften. Daher schließt man im Allgemeinen an die Viskositätsprüfung eine Relaxationsprüfung an. Nach der Ermittlung des ML(1+4)-Wertes wird der Rotor gestoppt und der darauf folgende Drehmomentabfall bestimmt. Dieser wird durch Relaxationsprozesse im Material verursacht und seine Messung ermöglicht die Ermittlung viskoelastischer Kenngrößen.

#### 4.1.1.2 Defo-Prüfung<sup>5</sup>

Bei der Defo-Prüfung handelt es sich um eine spezielle Form des Kriechversuches. Dabei wird ein zylindrischer Probenkörper von 30 mm Durchmesser und 13 mm Höhe mit einer konstanten Kraft belastet und anschließend wieder entlastet, wobei zwei Kenngrößen ermittelt werden. Zum einen die Defo-Härte  $DH_{30}$ , die als das Belastungsgewicht (in g) angegeben wird, welches nötig ist um die Probe in 30 Sekunden auf eine Höhe von 7 mm zusammenzudrücken. Nach Ablauf dieser 30 Sekunden wird die Probe entlastet und nach weiteren 30 Sekunden wird die **Defo-Elastizität  $DE_{30}$**  als Rückdeformation in  $\frac{1}{10}$  mm

---

\* L steht dabei für „large rotor“ mit einem Durchmesser von 3,84 cm, es gibt analog den MS(1+4)-Wert für Materialien mit höherer Viskosität, der mit einem kleineren Rotor („small“,  $\varnothing$  1,28 cm) gemessen wird.

bestimmt. In der Regel beträgt dabei die Prüftemperatur 80 °C, die Proben werden 20 Minuten aufgeheizt und die Prüfung wird an 5 - 10 Prüfkörpern durchgeführt.

#### 4.1.2 Prüfung der Vulkanisate

Reifen, wie auch andere Gummierzeugnisse sind bei ihrem Einsatz sehr unterschiedlichen Temperaturen ausgesetzt. Da die mechanischen Eigenschaften der vulkanisierten Materialien und damit der Produkte stark temperaturabhängig sind, müssen entsprechende Prüfungen über einen weiten Temperaturbereich durchgeführt werden, um letztlich den Einsatzbereich des Vulkanisats festzustellen.

Weiterhin werden die mechanischen Eigenschaften der Vulkanisate stark durch die Vernetzungsdichte und die Dispersion des Füllstoffes beeinflusst<sup>6</sup>. Es können daher nur Prüfwerte von solchen Proben gegenübergestellt werden, die unter Verwendung gleicher Mengenteile vergleichbarer Komponenten hergestellt und unter den gleichen Bedingungen gemischt und vulkanisiert wurden.

##### 4.1.2.1 Statische Prüfungen

Die Probenkörper für statische Prüfungen werden durch Ausstanzen, Ausschneiden oder Schleifen hergestellt. Dabei müssen sorgfältig Form und Maße der Probenkörper eingehalten werden, um die Reproduzierbarkeit und die Vergleichbarkeit der Messungen zu gewährleisten.

##### **Zugprüfung<sup>7</sup>:**

Beim Zugversuch werden stab- oder ringförmige Probenkörper durch Zug deformiert und die dabei auftretenden Kräfte bestimmt. Aus der benötigten Kraft für die erwünschte Dehnung wird durch Normierung auf den ursprünglichen Probenkörperquerschnitt ein sogenannter Spannungswert  $\sigma$  ermittelt. Häufig wird der **Spannungswert  $\sigma_{300}$**  bei 300 % Zugdeformation in MPa angegeben, genauso können jedoch auch  $\sigma_{200}$  (200 % Zugdeformation) und  $\sigma_{100}$  (100 % Zugdeformation) genannt werden. Weiterhin werden mit dieser Methode die **Zugfestigkeit  $\sigma_{\max}$** , also die Spannung die ein Probenkörper maximal trägt (in MPa) und die **Bruchdehnung  $D$**  (in % der ursprünglichen Länge), also die Dehnung bei der Bruchspannung bestimmt.

### **Härteprüfung<sup>8</sup>:**

Bei der Härtemessung wird ein definierter Eindringkörper unter festgelegten Kraftbedingungen mithilfe einer mechanischen Feder in das Vulkanisat gedrückt. Die Härte des Körpers ist dabei vom Elastizitätsmodul des Vulkanisats, und auch von der Form des Eindringkörpers und der Art der Belastung abhängig<sup>9</sup>. Zur Bestimmung der **Shore-Härte** (bei Weichgummi **Shore A, H<sub>A</sub>**) wird die Eindringtiefe eines Kegelstumpfes in die Probe bei definiertem Gewicht herangezogen. Anhand der Auslenkung einer kalibrierten Bügelfeder wird der dem Eindringen des Kegelstumpfes entgegengesetzte Widerstand des Materiales gemessen. Ein theoretischer Härtewert von 0 Shore A entspricht vollständigem Eindringen des Kegelstumpfes in das Material, bei einem theoretischen Härtewert von 100 Shore A dringt der Kegelstumpf nicht ein. Die dazwischenliegenden Shore A-Härten werden durch lineare Interpolation der Belastung der Feder ermittelt.

#### **4.1.2.2 Dynamische Prüfungen**

Elastomere und damit auch die hier wichtigen Vulkanisate zeigen bei der Verformung sowohl elastisches als auch viskoses Verhalten. Diese viskoelastischen Eigenschaften werden durch eine Kombination von Hooke'schem Gesetz (für elastisches Verhalten) und Newton'schem Gesetz (für viskoses Verhalten) modellhaft beschrieben<sup>10,11</sup>. Bei dynamischen Materialprüfungen werden beide Anteile des Verformungsverhaltens bestimmt. Auf die Herleitung der zu ermittelnden Kenngrößen, insbesondere von  $\tan \delta$  wird hier nicht eingegangen, diese ist jedoch in der Literatur hinreichend beschrieben<sup>1,10,12</sup>.

#### **Rückprallelastizität<sup>13</sup>**

Bei der Bestimmung der **Rückprallelastizität E<sub>R</sub>** wird die kinetische Energie gemessen, die bei einer stoßartigen Belastung des Probenkörpers erhalten bleibt. Hier handelt es sich um die Betrachtung eines halben Deformationszyklus einer dynamischen Verformung. Ein Pendelhammer fällt aus einer bestimmten Höhe auf die Probe und es wird die Höhe bestimmt, auf die der Hammer zurückkehrt (Schob'scher Pendelhammer<sup>3</sup>). Als Kenngröße wird ein „elastischer Wirkungsgrad“ angegeben, der durch das Verhältnis von Rückprallhöhe zu Fallhöhe (also von wiedergewonnener Energie zu aufgewendeter Energie) definiert ist. Die Rückprallelastizität ist stark temperaturabhängig und liegt bei Gummiwerkstoffen zwischen 10 und 90 %: niedrige Elastizität: 10 - 40 %, mittlere Elastizität: 40 - 60 %, hohe Elastizität: > 60 %.

### Dämpfungsprüfung

Bei der Dämpfungsprüfung werden die viskoelastischen Eigenschaften des Materials bei dynamischer Beanspruchung durch erzwungene Schwingung ermittelt. Im Allgemeinen wird dazu ein Dämpfungsprüfungsgerät nach H. Roelig<sup>14</sup> verwendet (Abb. 4-1), in dem der Probenkörper durch einen Exzenter periodisch verformt wird. Aus Messungen der dabei erhaltenen sinusförmigen Spannung kann ein Spannungs-/Verformungs-Diagramm ermittelt werden, welches aufgrund der Phasenverschiebung zwischen Spannung und Verformung die Gestalt einer Ellipse hat. Die Fläche der Ellipse stellt wiederum die Energiemenge dar, die bei jedem Verformungszyklus in Wärme umgewandelt wird (Hystereseverlust) und daraus kann der **mechanische Verlustfaktor  $\tan \delta$**  berechnet werden.

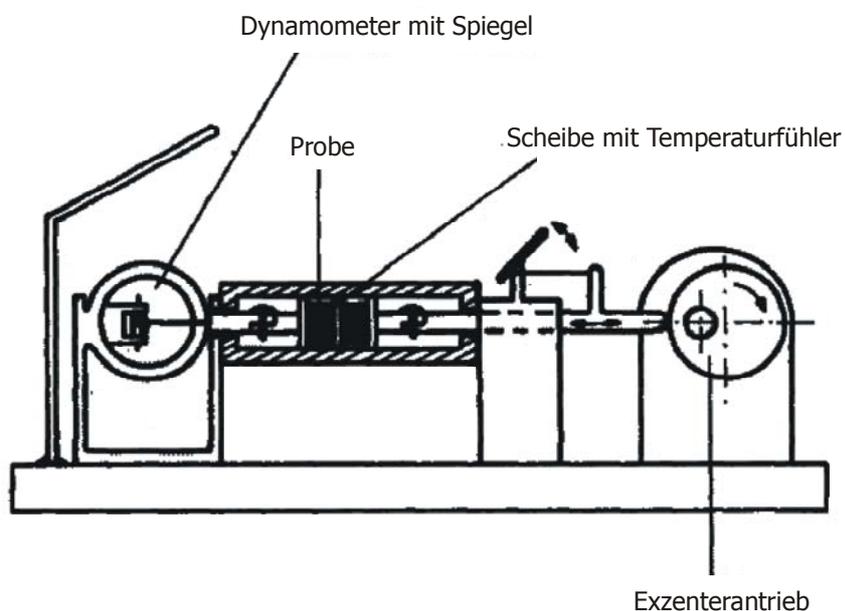


Abb. 4-1 Dämpfungsprüfungsgerät nach H. Roelig<sup>3</sup>.

#### 4.1.2.3 Abriebprüfung<sup>15</sup>

Für diese Prüfung wird ein Probenkörper gegen eine rotierende Walze gedrückt, die mit einem Schmirgelbogen bespannt ist (Abb. 4-2). Der **Abrieb** wird als Volumenverlust der Probe in  $\text{mm}^3$  unter standardisierten Bedingungen (Belastung der Probe mit 10 N, Reibweg 40 m) bestimmt. Die so ermittelten Abriebwerte stehen jedoch meist nicht mit den in der Praxis zu ermittelnden Abriebfestigkeiten in Einklang, da sich dort je nach Produkt und Einsatzgebiet andere Bedingungen ergeben. Dennoch kann durch mithilfe von Vergleichsproben eine Aussage über Materialeinflüsse auf die Abriebfestigkeit eines Vulkanisats getroffen werden.

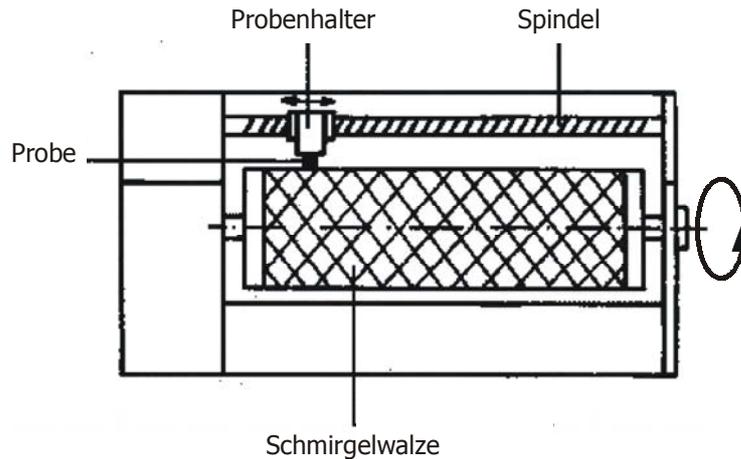


Abb. 4-2 Apparatur zur Ermittlung des Abriebs einer vulkanisierten Kautschukprobe<sup>3</sup>.

### 4.1.3 Signifikanz der ermittelten Prüfwerte<sup>16,17</sup>

#### **Mischungswerte**

Die **Mooney-Viskosität ML(1+4)** wird als Testparameter für die Verarbeitbarkeit einer Kautschukmischung herangezogen, allerdings berücksichtigt die Messung nur niedrige Scherraten, wie sie bei der Verarbeitung nicht auftreten. Die Mooney-Viskosität ist stark abhängig von Molekulargewicht und Molekulargewichtsverteilung der eingesetzten Kautschukkomponenten. Weiterhin kann mittels der Mooney-Viskosität die Dispersion des Füllstoffs in der Kautschukmatrix beurteilt werden<sup>18</sup>. Dabei sinkt die Mooney-Viskosität mit besserer Füllstoffdispersion.

Kautschukmischungen werden vor ihrer weiteren Verarbeitung häufig extrudiert. Um die dabei auftretende Strangaufweitung nach Verlassen der Extruderdüse im Vorfeld abschätzen zu können, wird die **Defo-Elastizität DE<sub>30</sub>** herangezogen. Auch für andere Verarbeitungsschritte ist der Grad der Rückdeformation einer Mischung wichtig und die Defo-Elastizität sollte somit möglichst niedrig sein um unerwünschte Verformung beim und nach dem Verarbeiten zu verhindern.

### **Vulkanisatwerte**

Elastomere werden in den seltensten Fällen unter reiner Zugbeanspruchung eingesetzt, dennoch ist der Zugversuch eine der häufigsten Charakterisierungsmethoden für Vulkanisate. Dies ist vor allem seiner Einfachheit zuzusprechen. Die ermittelten Kenngrößen werden zur allgemeinen Qualitätskontrolle und zur Abschätzung der Füllstoffdispersion herangezogen. Häufig wird der **Spannungswert  $\sigma_{300}$**  angegeben, der eine Auskunft über das Elastizitätsmodul des Vulkanisats gibt. Für die Beurteilung der Homogenität des Vulkanisats wäre jedoch die Fläche unter der gesamten Spannungs-/Dehnungs-Kurve aussagekräftiger. Die **Zugfestigkeit  $\sigma_{\max}$**  ist bei Elastomeren im Allgemeinen gleich der Bruchspannung und sinkt mit schlechterer Füllstoffdispersion. Analog verhält sich die **Bruchdehnung D**.

Die Messung der **Shore A-Härte  $H_A$**  kann zur Ermittlung des Elastizitätsmoduls E eingesetzt werden<sup>19</sup>. Eine hohe Härte bedeutet eine niedrige Elastizität, aber eine hohe Abriebfestigkeit.

Die **Rückprallelastizität  $E_R$**  ist ein Maß für den Energieverlust im Material bei dynamischer Belastung, bei der Messung wird jedoch nur eine einmalige Deformation berücksichtigt. Die aufgrund der dämpfenden Wirkung des Materials verlorene Energie ist auf den viskosen Anteil des Verformungsverhaltens zurückzuführen und wird im Material in Wärme umgewandelt (Hystereseverlust). Eine hohe Elastizität bedeutet wenig Energieverlust - und somit einen geringen Hystereseverlust. Auch hier handelt es sich um einen einfachen Test, der zur Qualitätskontrolle eingesetzt wird.

Die aussagekräftigste der dargestellten Prüfmethoden, mit der ein eventueller Einsatz einer Kautschukmischung in Reifen am besten beurteilt werden kann ist die Dämpfungsprüfung. Der damit ermittelte **mechanische Verlustfaktor  $\tan \delta$** , ein Maß für den Energieverlust bei dynamischer Deformation des viskoelastischen Vulkanisats, ist eine unmittelbare Einflussgröße für die tribologischen Eigenschaften des Reifens. Die temperaturabhängige Änderung des Verlustfaktors und seine Bedeutung für Haftung und Rollwiderstand sind in Abb. 4-3 schematisch dargestellt. Dabei muss der Kompromiss zwischen möglichst niedrigen  $\tan \delta$  bei Temperaturen von ca. 20 - 60 °C (für niedrigen Rollwiderstand) und möglichst hohen  $\tan \delta$  bei Temperaturen bis 20 °C (für hohe Eis- und Nasshaftung und kurze Bremswege) optimiert werden. Bei Verwendung von Silica anstelle von Ruß als Füllstoff verändert sich der Kurvenverlauf in der gewünschten Weise, wie in Abb. 4-4 gezeigt ist.

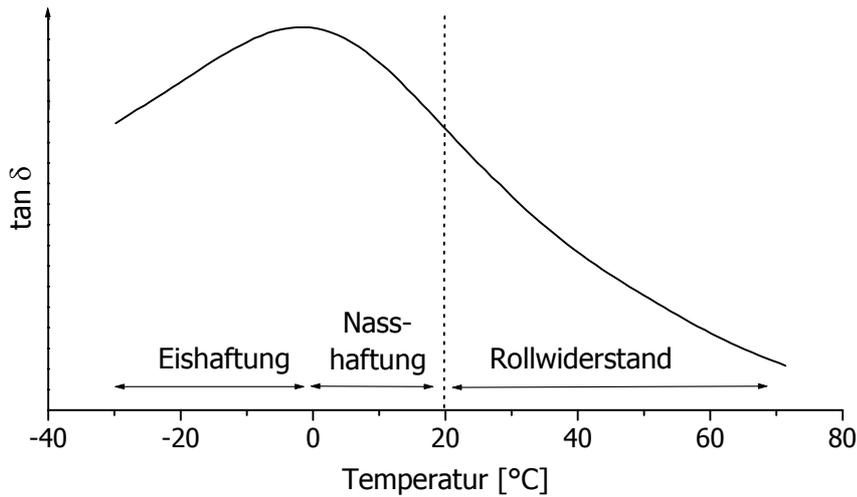


Abb. 4-3 Mechanischer Verlustfaktor  $\tan \delta$  in Abhängigkeit von der Temperatur.

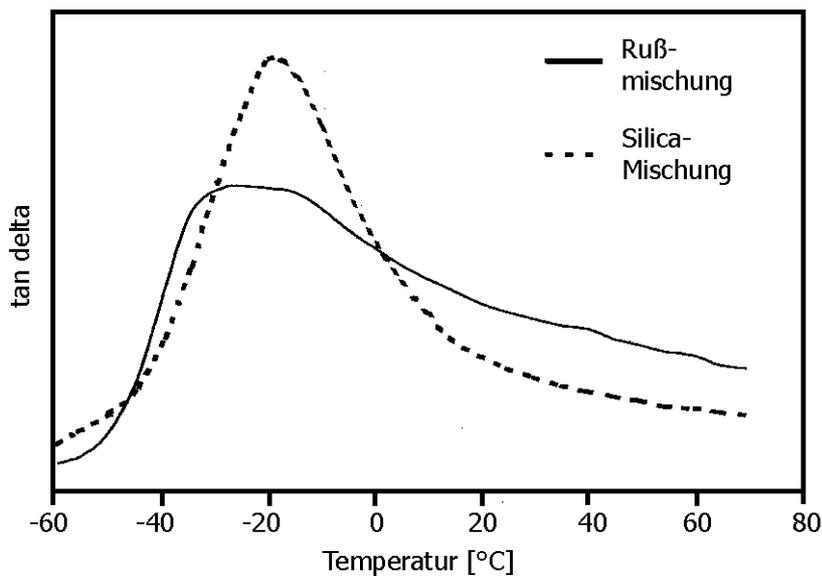


Abb. 4-4 Temperaturabhängiger Verlauf von  $\tan \delta$  für ruß- bzw. silicagefüllte Reifenmischungen (Proben aus Reifen, Messung mit konstanter Kraft)<sup>20</sup>.

Die im Vorangegangenen dargestellten Prüfmethode n erlauben eine erste Beurteilung der hergestellten Kautschukmischungen und Vulkanisate hinsichtlich ihres Verarbeitungsverhaltens bzw. Einsatzbereichs. Eine genaue Beurteilung ihrer Eignung für Reifenlauf flächen könnte jedoch nur im Betrieb erfolgen.

## 4.2 Kautschukmischungen und Vulkanisate mit PEG-modifizierten Polybutadienen und deren Eigenschaften

### 4.2.1 Zusammensetzung und Charakterisierung der Mischungen

Um den Einfluss polyethylenglykolmodifizierter Butadienkautschuke auf die mechanischen Eigenschaften eines teilweise silicagefüllten Vulkanisats festzustellen, wurden reifentypische Kautschukmischungen hergestellt, bei denen der Polybutadienanteil jeweils durch einen modifizierten Butadienkautschuk (PB-PEO **6**, PB-PEO **7** und PB-PEO-PB **10**<sup>\*</sup>) ersetzt wurde. Zum Vergleich wurden zwei Mischungen mit unmodifiziertem Polybutadien dargestellt. Eine enthielt ein analog zu den modifizierten PB synthetisiertes Polybutadien (PB **23**, Synthese siehe Kap. 5), in der anderen wurde ein kommerzielles Polybutadien der Firma Bayer AG (Buna<sup>®</sup> CB 45) eingesetzt. Tabelle 4-1 und Tabelle 4-2 zeigen die verwendeten Polybutadiene mit ihren wichtigsten Eigenschaften.

Die einzelnen Kautschukmischungen unterscheiden sich jeweils nur in dem verwendeten Polybutadienkautschuk, in der Mischtemperatur  $T_{\text{Misch}}$  und der Mischzeit  $t_{\text{Misch}}$ . Die Rezeptur einer solchen Mischung ist exemplarisch in Tabelle 4-3 gezeigt. Alle Mengen werden dabei in phr angegeben, das heißt die Mengenangaben beziehen sich auf 100 Gewichtsteile Elastomer („per hundred rubber“). Bei SBR wird für die Bezugnahme nur der Butadienanteil berücksichtigt, daher ergibt die Summe aller Kautschukkomponenten mehr als 100. In Tabelle 4-4 sind die einzelnen Mischungen unter Angabe der eingesetzten Polybutadienkomponente und der Mischbedingungen aufgeführt.

---

\* Die verwendeten Nummern beziehen sich auf die in Kapitel 3 angegebenen laufenden Nummern für die Polymere (vgl. Tabelle 3-8, S. 49). Zum besseren Verständnis wird hier zusätzlich die ideale Copolymerstruktur angegeben.

Tabelle 4-1 Unmodifizierte Polybutadiene und deren Eigenschaften.

Polybutadien	Buna CB 45 <sup>21</sup>	PB <u>23</u>
Mikrostruktur:		
cis-1,4 [%]	38	93
trans-1,4 [%]	52	
T <sub>g</sub> [°C]	- 93	- 99
M <sub>n</sub> [10 <sup>3</sup> g/mol]	235	189
PDI	1,3	1,01
Verzweigungsgrad	< 5	0
Herstellungsweg	anionisch, Li-Typ	anionisch (Kap. 5)

Tabelle 4-2 PEG-modifizierte Polybutadiene und deren Eigenschaften.

Polybutadien	PB-PEO <sup>750</sup> <u>6</u>		PB-PEO <sup>1500</sup> <u>7</u>		PB-PEO <sup>900</sup> -PB <u>10</u>	
Produkt*	bimodal		bimodal		bimodal	
niedrigmol. Anteil	PB, PB-PEO	77 %	PB, PB-PEO	83 %	PB	43 %
hochmol. Anteil	PB-PB	23 %	PB-PB	17 %	PB-PB, PB-PEO-PB	57 %
1,4-Anteil [%]	93		93		92	
T <sub>g</sub> [°C]	- 99		- 99		- 92	
PEG-Anteil [Gew%]	0,21		0,30		0,19	
M <sub>n</sub> gesamt [10 <sup>3</sup> g/mol]	195		212		136	
niedrigmol. Anteil	171		197		96	
hochmol. Anteil	349		394		199	
PDI gesamt	bimodal 1,14		bimodal 1,10		bimodal 1,15	
Herstellungsweg	anionisch (Kap. 5)		anionisch (Kap. 5)		anionisch (Kap. 5)	

\* Zur Identifikation und Zuordnung der Produktkomponenten siehe Kap. 3.4.1. Molekulargewichte werden sowohl als Gesamt-molekulargewicht aus der GPC als auch getrennt nach niedrig- und hochmolekularem Anteil angegeben. Der PDI wurde für das Gesamt-molekulargewicht bestimmt.

Tabelle 4-3 Rezeptur der hergestellten Kautschukmischungen.

Komponente	genaue Bezeichnung	Hersteller	phr
Kautschuk	Buna VSL 5025-1 (Lösungs-SBR)	Bayer AG	61,875
	TSR 5, Defo 700 (vormastizierter NR)		10
	Polybutadien (siehe Tabelle 4-4)	Bayer AG/ selbst	45
Füllstoffe	Vulcasil S (gefälltes Silica)	Bayer AG	70
	Corax N 121 (Ruß)	Degussa	10
Kopplungsreagenz	Silan Si 69	Degussa	6
Weichmacher	Enerthene 1849-1	BP	20
Vulkanisations- chemikalien	Vulkacit CZ (N-cyclohexylmercaprobenzo- thiazolsulfenamid)	Bayer AG	1,8
	Vulkacit D (Diphenylguanidin)	Bayer AG	2
	Schwefel		1,5
Alterungsschutzmittel	Vulkanox 4020	Bayer AG	1
	Vulkanox S	Bayer AG	1
	Antilux 654	Rheinchemie	1,5
sonstige Zusätze	Stearinsäure		1
	Zinkoxid		3

Beim Herstellen der Mischungen wurde der Knetter zunächst immer mit 60 U/min bei 80 °C betrieben. Beim Mischvorgang im Knetter soll der Silicafüllstoff mit dem Silan reagieren<sup>22,23</sup>, ohne die im Silan enthaltenen Schwefelbrücken aufzubrechen. Für diese Reaktion wird eine Temperatur von  $150\text{ °C} \leq T < 155\text{ °C}$  benötigt, welche über die Drehzahl des Kneters gesteuert wird. Die genaue Einstellung der Parameter erfordert viel Fingerspitzengefühl und kann aufgrund des unterschiedlichen Verhaltens der einzelnen Mischungen nicht allgemein beschrieben werden. Daher ergeben sich Unterschiede in Mischtemperatur und -zeit.

Tabelle 4-4 Hergestellte Kautschukmischungen mit unterschiedlicher Polybutadienkomponente und Mischbedingungen.

Bezeichnung	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>	<b>d</b>	<b>e</b> <sup>24</sup>
Polybutadien	Buna CB 45	PB <b>23</b>	PB-PEO <sup>750</sup> <b>6</b>	PB-PEO <sup>1500</sup> <b>7</b>	PB-PEO <sup>900</sup> -PB <b>10</b>
M <sub>n</sub> (PB) [10 <sup>3</sup> g/mol]	235	189	195	212	136
PEG (PB) [Gew% ]	0	0	0,21	0,30	0,19
T <sub>Misch</sub> [°C]	152	152	152	150	130
t <sub>Misch</sub> [min]	4,5	4,5	4,0	5,0	4,5

Die Charakterisierung der unvulkanisierten Mischungen **a** - **e** erfolgte wie unter 4.1.1 beschrieben. In Tabelle 4-5 sind die ermittelten Mooney-Viskositäten (ML(1+4)) und Defo-Elastizitäten (DE<sub>30</sub>) aufgeführt und in Abb. 4-5 wurden die Werte abhängig vom Molekulargewicht aufgetragen.

Tabelle 4-5 Eigenschaften der unvulkanisierten Mischungen.

Bezeichnung	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>	<b>d</b>	<b>e</b>
Polybutadien	Buna CB 45	PB <b>23</b>	PB-PEO <sup>750</sup> <b>6</b>	PB-PEO <sup>1500</sup> <b>7</b>	PB-PEO <sup>900</sup> -PB <b>10</b>
M <sub>n</sub> (PB) [10 <sup>3</sup> g/mol]	235	189	195	212	136
PDI (PB)	1,30	1,01	1,14	1,10	1,15
PEG (PB) [Gew% ]	0	0	0,21	0,30	0,19
ML(1+4) (100 °C) [ME]	121,4	92,2	101,0	138,0	61,4
DE <sub>30</sub> (80 °C) [ <sup>1</sup> / <sub>10</sub> mm]	23,6	12,8	13,4	19,2	13,6

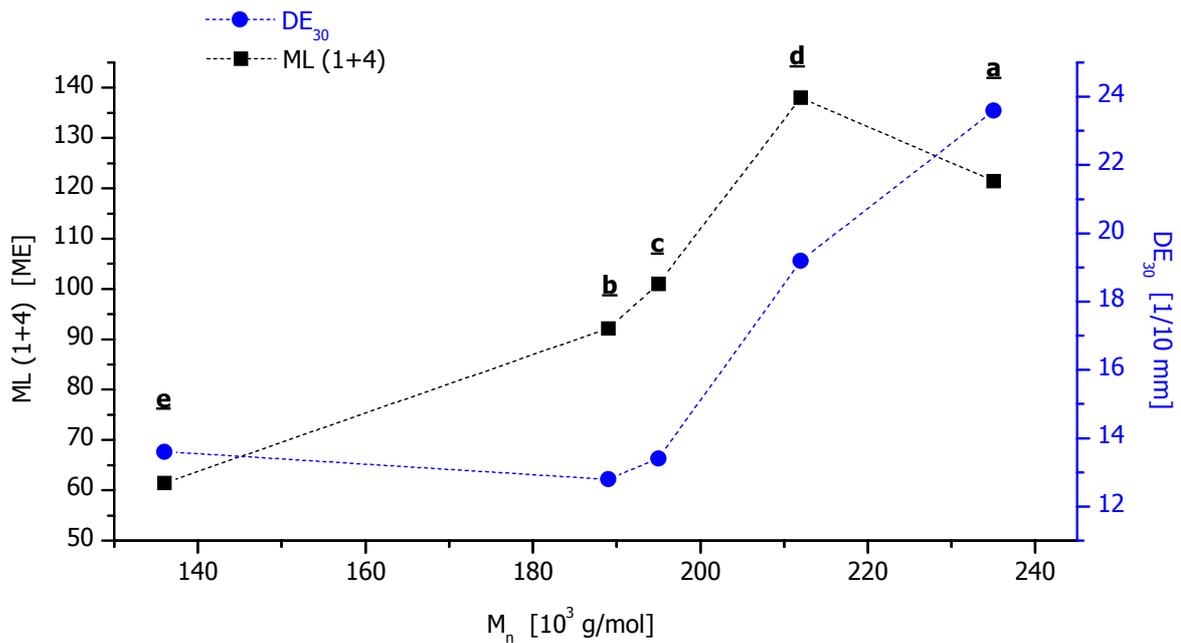


Abb. 4-5 Mooney-Viskosität und Defo-Härte der Kautschukmischungen **a** - **e** in Abhängigkeit vom Molekulargewicht der Polybutadienkomponente.

Wie zu erwarten, steigen Viskosität und Defo-Härte der Mischungen mit steigendem Molekulargewicht der Polybutadienkomponente. Die niedrigere Mooney-Viskosität von Mischung **a** trotz PB-Komponente mit höchstem Molekulargewicht kann durch die höhere Polydispersität PDI der Probe und eventuelle produktionsbedingte Verzweigungen der Polymerketten verursacht werden. Die niedrige Mooney-Viskosität von Mischung **e** erklärt sich durch den hohen Anteil (43 %) an Abbruchprodukt mit nur halben gewünschten Molekulargewicht (vgl. Tabelle 4-2). Dieser Anteil erniedrigt das Gesamtmolekulargewicht des Produktes und wirkt in der Mischung wie ein Weichmacher. Eine Beurteilung der Füllstoffdispersion in Abhängigkeit vom PEG-Anteil in den verschiedenen Mischungen kann aufgrund der stark unterschiedlichen Molekulargewichte der PB-Komponente und der damit variierenden Prüfwerte nicht erfolgen.

## 4.2.2 Vulkanisierung der Mischungen und Charakterisierung der Vulkanisate

Zur Ermittlung der Vulkanisationsdauer wurde zunächst eine Vulkanisationskinetik im Rheometer durchgeführt. Dazu wurde der zeitabhängige Drehmomentwert bei einer Vulkanisationstemperatur von 170 °C aufgezeichnet. Zu der benötigten Zeit, um 95 % des Drehmomentendwertes zu erreichen wurden 5 Minuten addiert und so ergaben sich die in Tabelle 4-6 dargestellten Vulkanisationszeiten  $t_{\text{Vulk.}}$  für die Mischungen.

Tabelle 4-6 Vulkanisationszeiten  $t_{\text{Vulk.}}$  der Mischungen **a** - **e** ( $T = 170$  °C).

Bezeichnung	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>	<b>d</b>	<b>e</b>
$t_{\text{Vulk.}}$ [min]	13,6	14,1	14,6	14,2	20

Die entstandenen Vulkanisate **A** - **E** wurden schließlich wie unter 4.1.2 beschrieben charakterisiert. Die Zugversuche<sup>7</sup> wurden nach DIN 53504 an einem S2-Prüfstab durchgeführt, die Shore A-Härte und die Rückprallelastizitäten wurden bei 23 °C und 70 °C bestimmt. Die Abriebprüfung<sup>15</sup> wurde nach DIN 53516 mit einem Schmirgelbogen der Körnung 60 durchgeführt. Die Dämpfungsprüfung wurde mit einem Roelig-Prüfgerät (s.4.1.2.2) an einem Prüfzylinder von 10 mm Durchmesser und 10 mm Höhe durchgeführt. Die Probe wurde bei einer Vorlast von 20 N mit einer Frequenz von 10 Hz und einer dynamischen Amplitude von 30 N deformiert.

In Tabelle 4-7 sind die mechanischen Prüfergebnisse der hergestellten Vulkanisate zusammengefasst und Molekulargewicht, PDI und PEG-Anteil der variierenden Polybutadienkomponente sind noch einmal mit angeführt. Eine ausgeprägte Abhängigkeit der Eigenschaften vom Polyetheranteil der PB-Komponente - v. a. im Vergleich mit dem Vulkanisat **A** mit kommerziell erhältlichem PB - kann nicht festgestellt werden. Der PEG-Anteil in der Gesamtmischungen, der im Bereich weniger Promille liegt, ist für einen (innerhalb der Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit<sup>16</sup>) messbaren Einfluss auf die ermittelten Eigenschaften zu gering.

Tabelle 4-7 Mechanische Eigenschaften der Vulkanisate **A** - **E**.

Bezeichnung	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>
Polybutadien	Buna CB 45	PB <b>23</b>	PB-PEO <sup>750</sup> <b>6</b>	PB-PEO <sup>1500</sup> <b>7</b>	PB-PEO <sup>900</sup> -PB <b>10</b>
M <sub>n</sub> (PB) [10 <sup>3</sup> g/mol]	235	189	195	212	136
PDI (PB)	1,30	1,01	1,14	1,10	1,15
PEG (PB) [Gew% ]	0	0	0,21	0,30	0,19
σ <sub>300</sub> [MPa]	14,33	10,06	9,12	14,68	10,40
σ <sub>max</sub> [MPa]	19,35	21,29	18,11	20,62	16,2
D [%]	373	524	483	385	415
Härte (Shore A)					
23 °C	77,7	70,4	70,4	78,3	67,0
70 °C	75,5	70,1	69,2	76,1	70,0
E <sub>R</sub> [%]					
23 °C	35,9	34,7	35,2	35,4	38,0
70 °C	55,4	54,1	55,5	58,2	54,0
Abrieb [mm <sup>3</sup> ]	96	87	89	86	nicht gemessen*

Abb. 4-6 zeigt die temperaturabhängigen tan δ-Kurven der Vulkanisate **A** - **E**. Auffällig ist dabei, daß die Vulkanisate **B**, **C** und **E** unabhängig vom PEG-Anteil vergleichbare Kurven liefern, die im Sinne der unter 4.1.3 (siehe S. 86) beschriebenen Einflüsse auf die Reifentribologie eine positive Veränderung im Vergleich mit **A** (Buna CB 45 mit höherem PDI und Verzweigungen) bedeuten. Die in diesen Vulkanisaten enthaltenen PB-Komponenten waren auf die gleiche Art im Labor dargestellt worden (siehe Tabelle 4-1 und Tabelle 4-2). Die tan δ-Kurve von Vulkanisat **D** (ebenfalls mit im Labor dargestellter PB-Komponente) hingegen ähnelt der von Vulkanisat **A** (mit kommerziellem Polybutadien Buna CB 45). Eine solche Abweichung der Messwerte von **D** in Richtung **A** - verglichen mit **B**, **C**, und **E** - kann auch bei Betrachtung der Spannungswerte, Shore A-Härten und Reißdehnungen (Tabelle 4-7) festgestellt werden.

\* Bei Probe **E** war kein Abrieb bestimmt worden, weiterhin war die vollständige tan δ-Kurve (s. Abb. 4-6) zum Zeitpunkt des Verfassens dieser Arbeit nicht zugänglich.

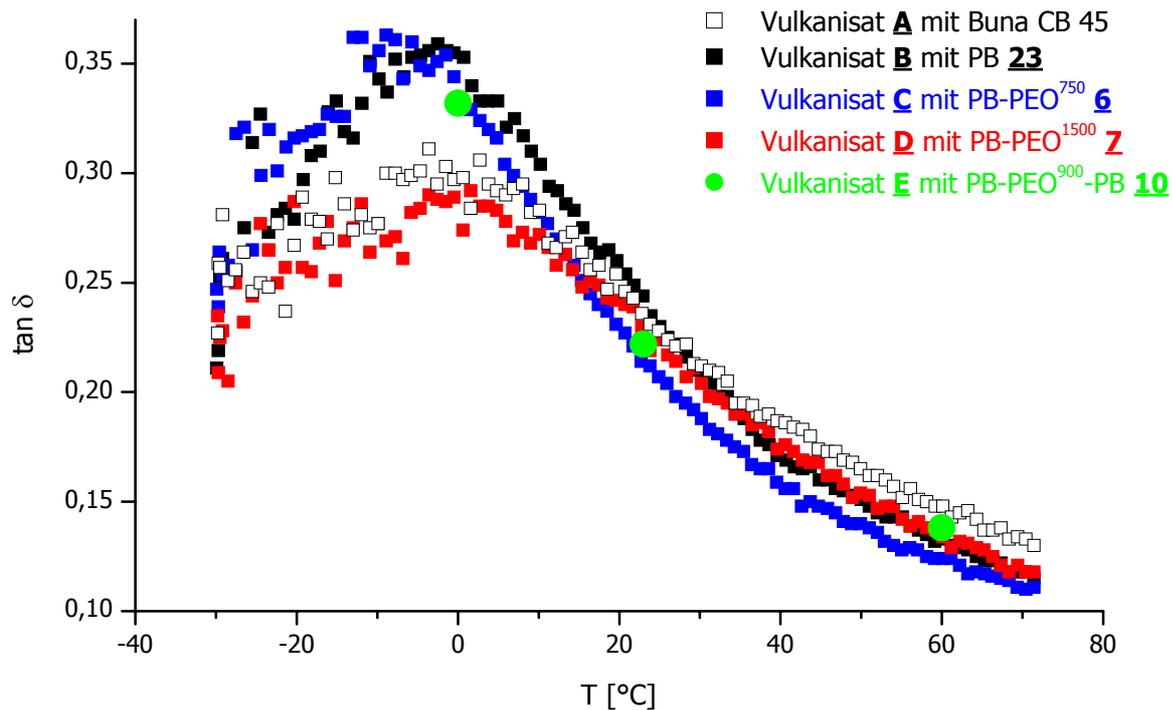


Abb. 4-6  $\tan \delta$  der Vulkanisate **A** - **E** in Abhängigkeit von der Temperatur.

Eine mögliche Erklärung dieser Abweichungen liefert die genauere Betrachtung der Polybutadienkomponente **7**, die für das Vulkanisat **D** verwendet wurde. Bei der Synthese wurde hier ein Polyethylenglykol des mittleren Molekulargewichts 1500 g/mol eingesetzt. Der mittels NMR-Spektroskopie gemessene PEG-Anteil im Produkt betrug 0,30 Gew%. Dieser Anteil wurde an einer mehrfach durch Lösen in THF und Fällen in Methanol gereinigten Probe ermittelt, um sicherzugehen, dass nur der kovalent gebundene PEG-Anteil bestimmt wird. Die im Vulkanisat eingesetzte Probe wurde jedoch aufgrund der großen Menge (500 g) nicht auf diese Weise gereinigt, sondern nur einmalig nach der Polymerisation in Methanol ausgefällt. Dabei kann nicht umgesetztes Polyethylenglykol im Polybutadien verblieben sein. Der PEG-Anteil der „ungereinigten“ Probe PB-PEG<sup>1500</sup> **7** beträgt tatsächlich 0,73 Gew%, diese Probe enthält also 0,43 Gew% nicht angebundenes PEG<sup>1500</sup>. Im Vulkanisat kann ein solcher Anteil wie ein Weichmacher fungieren und die mechanischen Eigenschaften merklich verändern, wie es bei Vulkanisat **A** analog durch die Verzweigungen im PB und dessen breite Verteilung geschieht. Die größeren Reißdehnungen und Spannungswerte  $\sigma_{300}$  der Vulkanisate **B**, **C** und **E**, die diese zu den eigentlich „weicheren“ Materialien machen, werden durch das niedrigere Molekulargewicht der PB-Komponente in diesen Vulkanisaten verursacht. Die Modifizierung mit PEG<sup>1500</sup> ist zwar geeignet, um höhere PEG-Anteile kovalent an das Polybutadien zu binden, unter den hier gezeigten Bedingungen der Aufarbeitung kann jedoch nicht sichergestellt werden, dass nicht auch unreaktiertes PEG im Produkt verbleibt. Bei Ver-

wendung kürzerer Polyethylenglykole (PEG<sup>750</sup>, PEG<sup>900</sup>) wird ein solcher PEG-Rückstand nicht beobachtet.

### 4.3 Zusammenfassung

Es wurden reifentypische Kautschukmischungen mit variierender Polybutadienkomponente hergestellt und vulkanisiert. Zwei der verwendeten Polybutadiene waren nicht mit Polyethylenglykol modifiziert. Eines davon war ein kommerziell erhältliches Polybutadien (Buna<sup>®</sup> CB 45, Bayer AG), das zweite war wie unter 5.5 beschrieben hergestellt worden. Drei weitere Polybutadiene waren mit unterschiedlichen Anteilen an Polyethylenglykol wie unter 3.4.1 beschrieben modifiziert. Dabei unterschied sich nicht nur der kovalent gebundene PEG-Anteil, sondern auch dessen Kettenlänge und Position im Copolymer (Diblock, Triblock mit PEG im Zentrum). Die Mischungen wurden auf ihre Verarbeitbarkeit untersucht (vgl. Kap. 4.2.1) und es konnte ausschließlich ein Einfluss des Molekulargewichts der PB-Komponente festgestellt werden, nicht jedoch eine Veränderung der Messgrößen mit dem PEG-Anteil.

Die genannten Mischungen wurden vulkanisiert und die Vulkanisate wiederum mit typischen Methoden untersucht (vgl. Kap. 4.2.2). Es konnte kein Einfluss des kovalent gebundenen Polyethylenglykol-Anteils auf die mechanischen Eigenschaften festgestellt werden. Dies ist darauf zurückzuführen, dass dieser Anteil bezogen auf die gesamte Kautschukmischung im Promille-Bereich liegt. Jedoch ist bei Vergleich des Eigenschaftsprofils der Proben mit den selbst hergestellten Polybutadienen mit dem einer Probe mit kommerziell erhältlichem PB (Buna CB 45) festzustellen, dass die ersteren Proben bessere  $\tan \delta$ -Kurven aufweisen als letztere. Lediglich die Probe mit dem selbst hergestellten PB-PEG<sup>1500</sup> zeigt vergleichbare Eigenschaften wie die Probe mit Buna CB 45. Dies kann auf einen Rückstand an nicht umgesetztem Polyethylenglykol zurückgeführt werden, der wie ein Weichmacher wirkt.

Zusätzlich zum Konzept der Verbesserung der Füllstoffdispersion durch Einführung von van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen polar modifiziertem Kautschuk und Füllstoff wurde in den obigen Mischungen ein Silan zugesetzt, welches aufgrund seiner Reaktionen mit Füllstoff und Kautschuk ebenfalls die Füllstoffdispersion verbessert (vgl. S. 6). Um einen eventuellen Effekt der Polarmodifikation durch PEG allein untersuchen zu können, müssten Vulkanisate ohne dieses Silan hergestellt und untersucht werden.

## 4.4 Literatur

1. W. Hofmann und H. Gupta, *Handbuch der Kautschuktechnologie*; Dr. Gupta Verlag, Ratingen, 2001.
2. O. Schwarz, *Kunststoffkunde*; 6. Ausg.; Vogel, Würzburg, 1999.
3. M. Häberlein, *HTML Vorlesungsskript Kautschuktechnologie*, www.fh-frankfurt.de; 2002.
4. Deutsches Institut für Normung e. V.: *DIN 53523, Teile 2-4*; 1976.
5. Deutsches Institut für Normung e. V.: *DIN EN ISO 6721, Teile 1-3*; 1996.
6. G. Huber, Dissertation; Mainz, 1997.
7. Deutsches Institut für Normung e. V.: *DIN 53504*; 1994.
8. Deutsches Institut für Normung e. V.: *DIN 53505*; 2000.
9. *Kautschuk und Elastomere 1 - Prüfnormen für physikalische Prüfverfahren*; Deutsches Institut für Normung e. V., Hrsg.; Beuth-Verlag GmbH, Berlin, 1992; Bd. 47, S. 358.
10. L. E. Nielsen und R. F. Landel: *Mechanical Properties of Polymers and Composites*; 2. Ausg.; Marcel Dekker, Inc., New York, 1994.
11. R. H. Schuster, *Dynamic-mechanical Properties of Elastomers*.
12. K. P. Menard: *Dynamic mechanical analysis: a practical introduction*; CRC Press, Boca Raton, 1999.
13. Deutsches Institut für Normung e. V.: *DIN 53512*; 2000.
14. H. Roelig, *Rubber Chem. Tech.* **1945**, 18, 62-70.
15. Deutsches Institut für Normung e. V.: *DIN 53516*; 1987.
16. F. Röthemeyer und F. Sommer: *Kautschuktechnologie*; Hanser, München, 2001.
17. R. Brown: *Physical testing of rubber*; Chapman & Hall, London, 1996.
18. P. S. Johnson: *Rubber processing: an introduction*; Hanser, München, 2001.
19. K. Tobisch, *Kautsch. Gummi, Kunstst.* **1981**, 34, 105-9.
20. H.-H. Braess und U. Seiffert, *Vieweg Handbuch Kraftfahrzeugtechnik*; Vieweg, Braunschweig, 2001.
21. W. Braubach, persönliche Mitteilung.
22. G. Agostini, et al., US Patent, No. 5674932, 1997.
23. Y. L. O und J. H. Park, KR Patent, No. 20000018560, 2000.
24. T. Scholl, et al., DE Patent, No. 10057508, 2002.

## 5. Experimenteller Teil

### 5.1 Methoden und Geräte

#### 5.1.1 NMR-Spektroskopie

Alle NMR-Spektren wurden mit einem BRUKER Avance 250 Spektrometer (250 MHz) aufgenommen und anschließend mit der Software Bruker WinNMR 5.0 ausgewertet. Die Konzentrationen der untersuchten Lösungen betragen 5 – 100 mg/ml Probensubstanz in deuteriertem Chloroform.  $^{13}\text{C}$ -Spektren wurden standardmäßig mit Breitbandentkopplung aufgenommen. Quantifizierbare  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden mittels der speziellen Entkopplungstechnik inverse gated decoupling aufgenommen.

Zur Bestimmung der Polyetheranteile der Copolymere wurden die Polymerproben nach dem ersten Ausfällen (vgl. 5.4) erneut in THF gelöst (10 %ige Lösungen) und im 10fachen Volumen Methanol ausgefällt und getrocknet. Dieser Arbeitsschritt ist nötig um nicht umgesetzten Polyether aus dem Reaktionsprodukt zu entfernen, da dieser einen zu hohen Polyetheranteil vortäuschen würde.

#### 5.1.2 IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren wurden mit einem FTIR-Spektrometer Equinox 55/S der Firma Bruker aufgenommen. Die flüssigen Polyethylenglykole wurden dabei direkt auf NaCl-Fenster aufgebracht, feste Proben wurden in ca. 10 %iger THF-Lösung aufgetragen und abgedampft.

#### 5.1.3 Größenausschlusschromatographie (GPC)

Die Bestimmung der mittleren Molekulargewichte der dargestellten Polymere erfolgte mittels einer GPC-Anlage der Firma Waters GmbH. Es wurden Trennsäulen der Firma PSS (Mainz) mit den Porengrößen  $10^5 \text{ \AA}$ ,  $10^4 \text{ \AA}$ ,  $10^3 \text{ \AA}$  und  $1000 \text{ \AA}$  in linearer Anordnung verwendet. Das Elutionsmittel war THF, 1 % Toluol wurde als interner Standard zugesetzt.

Die Proben wurden in einer Konzentration von 2 mg/ml hergestellt. Die Detektion der Chromatographie erfolgte via RI- und UV-Detektor ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ ) und die erhaltenen Kurven wurden mit der Software WinGPC 6.0 der Firma PSS ausgewertet.

#### **5.1.4 Flüssigchromatographie unter kritischen Bedingungen (LACCC) und deren Kopplung mit GPC**

Die LACCC- und die zweidimensionalen Messungen wurden mit einer Anlage der Firma Thermo Separation Products durchgeführt. Mittels eines Schalters wurde zwischen LACCC- und 2D-Modus gewechselt. Die Signaldetektion erfolgte mit einem ELSD PL-EMD 960 der Firma Polymer Laboratories. Die Auswertung der Chromatogramme erfolgte mit WinGPC 6.0 und 2Dplot der Firma PSS.

Die LACCC-Messungen wurden mit Ethylmethylketon/Cyclohexan (98,5:1,5 Gew%) als Elutionsmittel auf Reversed Phase Säulen YMC RP-18 der Firma PSS durchgeführt. Die Säulen waren dabei auf 35 °C temperiert. Die Messungen wurden mit einer Flussrate von 0,5 ml/min durchgeführt.

Bei zweidimensionalen Messungen wurde die LACCC nach einem Vorlauf mit 0,5 ml/min im Bereich, in dem noch keine Signale auftraten mit einer Flussrate von 0,02 ml/min betrieben. In zwei Injektionsschleifen wurden Fraktionen von 80  $\mu\text{l}$  gesammelt und mittels eines Doppelventils im 4-Minuten-Takt auf die GPC-Säulen injiziert. In der GPC-Dimension wurde mit THF als Elutionsmittel auf Trennsäulen SDV der Firma PSS mit den Porengrößen  $10^5 \text{ \AA}$  und  $1000 \text{ \AA}$  in linearer Anordnung gemessen. Die Flussrate betrug 2 ml/min.

Die Proben wurden in Konzentrationen von 10 – 15 mg/ml in Ethylmethylketon/Cyclohexan (98,5:1,5 Gew%) hergestellt. Dabei wurden zur Entfernung von Stabilisatorrückständen die Copolymerproben vor der Analyse wie unter 5.1.1 beschrieben umgefällt und getrocknet.

#### **5.1.5 Elementaranalyse**

Sämtliche Elementaranalysen wurden durchgeführt von Ilse Beetz, Mikroanalytisches Laboratorium, Kronach. Die Proben wurden standardmäßig vor der Analyse bis zur Gewichtskonstanz im Hochvakuum über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet. Halogenbestimmungen wurden nach dem Carius-Verfahren (vgl. Kap. 3.3.1.3) durchgeführt und der so bestimmte Halogenanteil anschließend als das gesuchte Halogen berechnet.

### 5.1.6 Dünnschichtchromatographie

Die Dünnschichtchromatogramme zur Reinheitskontrolle der dargestellten Polyether wurden standardmäßig auf POLYGRAM<sup>®</sup>SIL G/UV<sub>254</sub> Fertigfolien (Kieselgel) der Firma Macherey-Nagel mit Chloroform als Laufmittel durchgeführt. Dabei laufen nur die Verunreinigungen, der Polyether selbst bleibt an der Auftragestelle.

Die Dünnschichtchromatogramme der bromierten DPE- und Benzophenon-Derivate (5.2.4.1 und 5.2.4.2) wurden auf POLYGRAM<sup>®</sup>ALOX N/UV<sub>254</sub> Fertigfolien (Aluminiumoxid) der Firma Macherey-Nagel mit Toluol als Laufmittel durchgeführt. Kieselgel hätte die Verbindungen debromiert.

### 5.1.7 Säulenchromatographische Reinigung der Polyethylenglykole

Zur Reinigung der DPE- und benzophenonfunktionalisierten Polyether (5.2.4.1 und 5.2.4.2) wurde die im Folgenden beschriebene vereinfachte Form der Säulenchromatographie durchgeführt (alle Lösungsmittel von technischer Reinheit):

Eine Chromatographiesäule von 50 cm Länge und 8 cm Durchmesser wird mit 1 kg in CHCl<sub>3</sub> aufgeschlämmtem Kieselgel (Kieselgel 60, Merck) beschickt. Nach dem Verdichten des Säulenmaterials wird die zu reinigende Substanz aufgetragen. Feste Polyether werden in wenigen Millilitern Chloroform gelöst, flüssige Polyethylenglykole werden ohne Lösungsmittel aufgebracht. Man eluiert so lange mit Chloroform, bis das Eluat kein bromiertes DPE bzw. bromiertes Benzophenon mehr enthält. Das funktionalisierte Polyethylenglykol verbleibt auf der Säule. Anschließend wird mit Methanol das PEG von der Säule eluiert. Nicht funktionalisiertes Polyethylenglykol bleibt dabei durch seine Hydroxylgruppen auf dem Kieselgel haften. Das methanolische Eluat des funktionalisierten Polyethers wird via Dünnschichtchromatographie auf Reste der niedermolekularen Vinylverbindung überprüft. Die Fraktionen, die kein niedermolekulares Edukt mehr enthielten werden vereinigt und am Rotationsverdampfer eingengt. Vor der Kopplung mit Polybutadienyllithium werden die funktionalisierten Polyether aus Dioxan gefriergetrocknet.

## 5.2 Darstellung der funktionalisierten Polyethylenglykole

### 5.2.1 Reinigung der Edukte und Lösungsmittel

Die verwendeten Polyether (FLUKA, Reinheitsgrad pract.) werden direkt vor der Reaktion azeotrop mit Dioxan getrocknet (flüssige Polyether) oder aus Dioxan-Lösung gefriergetrocknet (feste Polyether).

Weitere Edukte werden standardmäßig in analytischer Reinheit eingesetzt, auf Ausnahmen wird in den entsprechenden Abschnitten gesondert hingewiesen.

Die für die Reaktionen eingesetzten Lösungsmittel (alle Merck, Reinheitsgrad p. A.) werden über Molsieb 3 Å getrocknet. Weitere zur Aufarbeitung benötigte Lösungsmittel werden nicht speziell gereinigt, es wird jedoch generell der Reinheitsgrad p A. eingesetzt. Auf eventuelle Ausnahmen ist in den entsprechenden Kapiteln hingewiesen.

### 5.2.2 Halogenidfunktionalisierte Polyethylenglykole

#### 5.2.2.1 Darstellung chlortermierter Polyether

##### **Chemikalien:**

Polyethylenglykol-monomethylether ( $\bar{M} = 350$  g/mol, 750 g/mol, 1500 g/mol)

Polyethylenglykol ( $\bar{M} = 900$  g/mol)

$\text{SOCl}_2$  (Merck, zur Synthese)

Tetrahydrofuran

Pyridin

Toluol

##### **Durchführung:**

0,1 mol des Polyethers (Molzahl bezogen auf die Hydroxylgruppen) und 0,01 mol Pyridin (10 mol%) werden in 500 ml THF gelöst und unter Stickstoffatmosphäre auf 50 °C erhitzt. 0,14 mol  $\text{SOCl}_2$  werden sehr langsam zugetropft und es wird eine weitere Stunde bei 50 °C gerührt. Anschließend wird 18 h unter Rückfluss gekocht. Dabei kann eine Braunfärbung und eventuell ein Niederschlag von Aminhydrochloridsalzen auftreten. Das Lösungsmittel wird

anschließend am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand bei 70 °C am Hochvakuum getrocknet (Entfernung von überschüssigem  $\text{SOCl}_2$ ).

Zur Entfernung der Aminhydrochloridsalze wird der Rückstand in Toluol gelöst und die Lösung filtriert (diese Salze sind in Toluol unlöslich). Die Toluollösung wird dann direkt zur Gefriertrocknung des Produktes verwendet.

### **Produkte:**

**$\text{H}_3\text{CO-PEG}^{350}\text{-Cl}$** , farbloses Öl.

$^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 43,07$  ppm ( $-\text{CH}_2\text{-Cl}$ );  $\delta = 59,38$  ppm ( $-\text{O-CH}_3$ );  $\delta = 70,70$  ppm ( $-\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$ );  $\delta = 72,27$  ppm ( $-\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Cl}$ );  $\delta = 72,84$  ppm ( $\text{H}_3\text{C-O-CH}_2\text{-}$ ).

Elementaranalyse:  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{O}_8\text{Cl}$  (388,9 g/mol). Theorie Gew%: C 49,4 H 8,6 O 32,9 Cl 9,1; exp. Gew%: C 50,4 H 9,1 Cl 9,3.

**$\text{H}_3\text{CO-PEG}^{750}\text{-Cl}$** , weißer, wachsartiger Feststoff.

Elementaranalyse:  $\text{C}_{33}\text{H}_{67}\text{O}_{16}\text{Cl}$  (755,4 g/mol). Theorie Gew%: C 52,5 H 8,9 O 33,9 Cl 4,7; exp. Gew%: C 51,5 H 9,3 Cl 4,9.

**$\text{H}_3\text{CO-PEG}^{1500}\text{-Cl}$** , weißer wachsartiger Feststoff.

Elementaranalyse:  $\text{C}_{67}\text{H}_{135}\text{O}_{33}\text{Cl}$  (1504,3 g/mol). Theorie Gew%: C 53,5 H 9,0 O 35,1 Cl 2,4; exp. Gew%: C 53,1 H 9,1 Cl 2,6.

**$\text{Cl-PEG}^{900}\text{-Cl}$** , blassbrauner wachsartiger Feststoff.

$^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 43,11$  ppm ( $-\text{CH}_2\text{-Cl}$ );  $\delta = 70,89$  ppm ( $-\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$ );  $\delta = 71,68$  ppm ( $-\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Cl}$ ).

Elementaranalyse:  $\text{C}_{41}\text{H}_{82}\text{O}_{20}\text{Cl}_2$  (966,0 g/mol). Theorie Gew%: C 51,0 H 8,6 O 33,1 Cl 7,3; exp. Gew%: C 51,0 H 8,6 Cl 8,2.

### **5.2.2.2 Synthese des iodfunktionalisierten Polyethylenglykols**

#### **Chemikalien:**

$\alpha,\omega$ -Dichlorpolyethylenglykol ( $\bar{M} = 900$  g/mol)

NaI

Aceton

**Reaktionsdurchführung:**

0,3 mol NaI werden in einem Zweihalsrundkolben mit Rückflusskühler (Trockenrohr) und Tropftrichter in 200 ml wasserfreiem Aceton gelöst. Zu der Lösung tropft man eine Lösung von 0,1 mol des getrockneten  $\alpha,\omega$ -Dichlorpolyethylenglykol in 100 ml Aceton. Bereits beim Zutropfen beobachtet man die Bildung von unlöslichem NaCl. Die Mischung wird über Nacht am Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen wird die Suspension zentrifugiert und vom NaCl abdekantiert. Die Lösung wird am Rotationsverdampfer eingeeengt und der Rückstand in 100 ml Chloroform gelöst. Das unlösliche Natriumiodid wird abfiltriert und das Filtrat erneut eingeeengt. Der zurückbleibende Polyether wird am Hochvakuum getrocknet.

**Produkt:**

**I-PEG<sup>900</sup>-I**; gelber, wachsartiger Feststoff; Funktionalisierungsgrad 60 % (<sup>13</sup>C-NMR, inverse gated decoupling).

<sup>13</sup>C-NMR:  $\delta = 3,40$  ppm (-CH<sub>2</sub>-I);  $\delta = 43,11$  ppm (-CH<sub>2</sub>-Cl);  $\delta = 70,89$  ppm (-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-);  $\delta = 71,68$  ppm (-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Cl);  $\delta = 72,31$  ppm (-CH<sub>2</sub>-I).

Elementaranalyse: C<sub>41</sub>H<sub>82</sub>O<sub>20</sub>I<sub>2</sub> (1148,9 g/mol). Theorie Gew%: C 42,9 H 7,2 O 27,9 J 22,0; exp. Gew%: C 45,5 H 7,6 Halogen, als I berechnet 21,8.

### 5.2.3 Darstellung von Polyethern mit Sulfonsäureester-Endgruppe

**Chemikalien:**

Polyethylenglykol ( $\bar{M} = 900$  g/mol)

Toluolsulfonsäurechlorid zur Synthese (Merck, z. S.)

bzw. Methansulfonsäurechlorid zur Synthese (FLUKA, z. S.)

Dichlormethan

Pyridin

4-N,N-Dimethylaminopyridin (DMAP)

Toluol

Chloroform

Petrolether p. A., Siedebereich 40 – 60 °C (Merck)

**Reaktionsdurchführung:**

In einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler (mit Trockenrohr), Innenthermometer und Tropftrichter werden 0,1 mol des Polyethers (Molzahl bezogen auf die Hydroxylgruppen), 0,1 mol Pyridin und 10 mmol (10 mol%) DMAP in 100 ml wasserfreiem Dichlormethan gelöst. Dazu tropft man bei Raumtemperatur langsam eine Lösung von 1 mol Sulfonsäurechlorid in 200 ml Dichlormethan. Anschließend wird 36 h unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand in Toluol aufgenommen. Die unlöslichen Aminhydrochloridsalze von Pyridin und DMAP werden abfiltriert, die Lösung erneut am Rotationsverdampfer eingengt und der Rückstand in wenig Chloroform aufgenommen.

Diese Lösung wird in das 10fache Volumen kalten Petrolethers langsam eingetropft. Dabei fällt der Polyether aus, das überschüssige Sulfonsäurechlorid bleibt gelöst. Der Niederschlag wird abfiltriert, getrocknet und erneut in Toluol gelöst und ausgefällt. Dieser Vorgang wird mehrmals wiederholt, bis das Produkt frei von Sulfonsäurechlorid ist. Die Überprüfung der Reinheit erfolgt mittels Dünnschichtchromatographie mit Chloroform als Laufmittel und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie.

**Produkte:**

**Tos-PEG<sup>900</sup>-Tos**, weißer, wachsartiger Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 2,36$  ppm (s, 6H);  $\delta = 3,60 - 3,70$  ppm (m,  $\sim 80\text{H}$ );  $\delta = 4,10$  ppm (m, 4H);  $\delta = 7,19$  ppm (d, 4H);  $\delta = 7,84$  ppm (d, 4H).

Elementaranalyse:  $\text{C}_{55}\text{H}_{96}\text{O}_{26}\text{S}_2$  (1237,5 g/mol). Theorie Gew%: C 53,4 H 7,8 O 33,6 S 5,2; exp. Gew%: C 52,7 H 8,0 S 5,4.

**Mes-PEG<sup>900</sup>-Mes**, weißer, wachsartiger Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 3,07$  ppm (s, 6H);  $\delta = 3,60 - 3,70$  ppm (m,  $\sim 80\text{H}$ );  $\delta = 3,78$  ppm (m, 4H);  $\delta = 4,36$  ppm (m, 4H).

Elementaranalyse:  $\text{C}_{43}\text{H}_{88}\text{O}_{26}\text{S}_2$  (1085,3 g/mol). Theorie Gew%: C 47,6 H 8,2 O 38,3 S 5,9; exp. Gew%: C 47,9 H 8,2 S 6,1.

## 5.2.4 Polyether mit nicht homopolymerisierbarer Doppelbindung

### 5.2.4.1 Diphenylethylenfunktionalisierter Polyether

#### **Chemikalien:**

Polyethylenglykol ( $\bar{M} = 900$  g/mol)

1-(4-Brommethylphenyl)-1-phenylethylen\*

Natriumhydrid (60 %ige Suspension in Mineralöl, Merck)

Tetrahydrofuran

$\text{CHCl}_3$

#### **Reaktionsdurchführung:**

In einem Zweihalsschlenckkolben mit Rückflusskühler (mit Trockenrohr) und Tropftrichter werden 0,05 mol des Polyethers (bezogen auf die Hydroxylgruppen) in 200 ml THF gelöst. Im Stickstoffgegenstrom werden 0,055 mol NaH langsam zugegeben und 2 Stunden bei Raumtemperatur unter Stickstoffatmosphäre gerührt. 0,075 mol 1-(4-Brommethylphenyl)-1-phenylethylen werden in 20 ml THF gelöst und über den Tropftrichter langsam bei Raumtemperatur zugetropft. Bei Raumtemperatur lässt man über Nacht rühren und zentrifugiert anschließend vom Feststoff (NaBr und überschüssiges NaH) ab. Die verbleibende Lösung wird am Rotationsverdampfer eingedampft, der Rückstand in wenigen ml Chloroform gelöst und säulenchromatographisch aufgearbeitet.

#### **Produkt:**

**DPE-PEG<sup>900</sup>-DPE**; gelblicher, wachsartiger Feststoff.

<sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 3,60 - 3,70$  ppm (m, ~ 80H);  $\delta = 4,57$  ppm (s, 4H);  $\delta = 5,45$  ppm (s, 4H);  $\delta = 7,30 - 7,40$  ppm (m, 18H).

---

\* Das 1-(4'-Brommethylphenyl)-1-phenylethylen wurde von Herrn Dr. Hanno Hückstädt bereitgestellt. Die Synthese dieser Verbindung wurde von ihm im Lauf seiner Diplomarbeit durchgeführt (Hanno Hückstädt, Diplomarbeit, Mainz 1999).

### 5.2.4.2 Benzophenonfunktionalisierte Polyether

#### Darstellung von 4-Bromomethylbenzophenon

**Chemikalien:**

4-Methylbenzophenon (Aldrich, 99,5 %)

Azobis(isobutyro)nitril (FLUKA) (AIBN), umkristallisiert aus Aceton

N-Brom-Succinimid (Merck) (NBS)

Tetrachlorkohlenstoff

Benzol

*n*-Hexan

**Reaktionsdurchführung:**

0,25 mol 4-Methylbenzophenon werden in einem Rundkolben mit Rückflusskühler in 250 ml CCl<sub>4</sub> gelöst. Dazu gibt man 400 mg AIBN und 0,275 mol NBS (1,1facher Überschuss). Die Suspension wird bei 80 °C 48 Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen wird vom unlöslichen Succinimid abfiltriert, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand aus Benzol/*n*-Hexan (3:1 Volumenanteile) umkristallisiert.

**Produkt:**

Ausbeute: 80 %; weiße nadelförmige Kristalle.

<sup>1</sup>H-NMR: δ = 4,46 ppm (s, 2H); δ = 7,45 - 7,53 ppm (m, 4H); δ = 7,55 - 7,64 ppm (m, 1H); δ = 7,75 - 7,82 ppm (m, 4H).

#### Darstellung von 2-(4-Bromomethyl)phenyl-2-phenyl-1,3-dioxolan

**Chemikalien:**

4-Bromomethylbenzophenon

Ethylenglycol (Merck)

p-Toluolsulfonsäure (Merck, 97 %)

10 %ige wässrige NaHCO<sub>3</sub>-Lösung

Benzol

Toluol

*n*-Hexan

**Reaktionsdurchführung:**

0,2 mol 4-Brommethylbenzophenon, 0,22 mol Ethylenglycol (1,1facher Überschuss) und 130 mg p-Toluolsulfonsäure werden in einem Rundkolben mit Wasserabscheider und Rückflusskühler in 500 ml Benzol gelöst. Die Lösung wird 72 Stunden unter Rückfluss gekocht, dabei entwickeln sich etwa 2,8 ml Wasser (Theorie: 0,2 mol = 3,6 ml). Nach dem Abkühlen wird die Lösung 3 mal mit je 75 ml wässriger NaHCO<sub>3</sub> gewaschen, die organische Phase mit Natriumsulfat getrocknet und einrotiert. Zurück bleibt ein gelber Honig, der aus Toluol/Benzol/*n*-Hexan (7:3:1 Volumenanteile) umkristallisiert wird.

**Produkt:**

Ausbeute: 52 %; gelbliche nadelförmige Kristalle.

<sup>1</sup>H-NMR:     δ = 4,06 ppm (s, 4H); δ = 4,46 ppm (s, 2H); δ = 7,28 - 7,38 ppm (m, 5H);  
              δ = 7,49 - 7,58 ppm (m, 4H).

**Synthese der funktionalisierten Polyethylenglykole**

**Chemikalien:**

Polyethylenglykol-monomethylether ( $\bar{M}$  = 350 g/mol)

bzw. Polyethylenglykol ( $\bar{M}$  = 900 g/mol und 1500 g/mol)

2-(4-Brommethyl)phenyl-2-phenyl-1,3-dioxolan

Natriumhydrid (60 %ige Suspension in Mineralöl, Merck)

Tetrahydrofuran

CHCl<sub>3</sub>

konz. HCl (Merck)

10 %ige wässrige NaHCO<sub>3</sub>-Lösung

**Reaktionsdurchführung:**

In einem Zweihalsschlenckkolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter werden 0,1 mol des Polyethers (bezogen auf die Hydroxylgruppen) in 500 ml THF gelöst. Im Stickstoffgegenstrom werden 0,15 mol NaH zugegeben und 1 Stunde bei Raumtemperatur unter Schutzgas gerührt. Anschließend wird eine Lösung von 0,14 mol 2-(4-Brommethyl)phenyl-2-phenyl-1,3-dioxolan in 50 ml THF langsam zugetropft. Die Suspension wird erhitzt und über Nacht unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen wird zur Entfernung des fein verteilten Feststoffes (NaBr und überschüssiges NaH) zentrifugiert und die überstehende Lösung

abdekantiert. Die Lösung wird am Rotationsverdampfer eingengt, der Rückstand in 300 ml  $\text{CHCl}_3$  gelöst und diese Lösung zur Spaltung des Acetals mit 100 ml konz. HCl versetzt. Die Emulsion wird über Nacht bei Raumtemperatur kräftig gerührt. Die organische Phase wird abgetrennt und dreimal mit je 70 ml wässriger  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gewaschen. Anschließend wird die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet, am Rotationsverdampfer eingengt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (vgl. 5.1.5).

**Produkte:**

**$\text{H}_3\text{CO-PEG}^{350}\text{-BP}$** , gelbes Öl.

$^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 3,35$  ppm (s, 3H);  $\delta = 3,50 - 3,75$  ppm (m,  $\sim 29\text{H}$ );  $\delta = 4,67$  ppm (s, 2H);  $\delta = 7,40 - 7,50$  ppm (m, 4H);  $\delta = 7,52 - 7,60$  ppm (m, 1H);  $\delta = 7,75 - 7,85$  ppm (m, 4H).

Elementaranalyse:  $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_9$  (550,7 g/mol). Theorie Gew%: C 65,4 H 8,4 O 26,2 Br 0; exp. Gew%: C 64,1 H 8,9 Br 0,3.

**$\text{BP-PEG}^{1500}\text{-BP}$** , gelber, wachsartiger Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 3,60 - 3,80$  ppm (m,  $\sim 135\text{H}$ );  $\delta = 4,66$  ppm (s, 4H);  $\delta = 7,45 - 7,52$  ppm (m, 8H);  $\delta = 7,54 - 7,62$  ppm (m, 2H);  $\delta = 7,75 - 7,84$  ppm (m, 8H).

Elementaranalyse:  $\text{C}_{94}\text{H}_{154}\text{O}_{36}$  (1860,3 g/mol). Theorie Gew%: C 60,7 H 8,3 O 31,0 Br 0; exp. Gew%: C 62,1 H 8,3 Br 0,2.

**$\text{BP-PEG}^{900}\text{-BP}$** , gelblicher, wachsartiger Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 3,60 - 3,75$  ppm (m,  $\sim 80\text{H}$ );  $\delta = 4,66$  ppm (s, 4H);  $\delta = 7,45 - 7,51$  ppm (m, 8H);  $\delta = 7,55 - 7,62$  ppm (m, 2H);  $\delta = 7,77 - 7,81$  ppm (m, 8H).

Elementaranalyse:  $\text{C}_{69}\text{H}_{104}\text{O}_{24}$  (1317,6 g/mol). Theorie Gew%: C 62,9 H 8,0 O 29,1 Br 0; exp. Gew%: C 63,0 H 8,3 Br 0.

## 5.3 Anionische Polymerisation von 1,3-Butadien

### 5.3.1 Monomer, Lösungsmittel, Initiator und weitere Chemikalien

**1,3-Butadien** (Reinheitsgrad 2.5, Rießner-Gase) wird zur Entfernung von Feuchtigkeitsspuren und Stabilisator gasförmig über Reinigungssäulen geleitet, von denen die Erste mit Molsieb 3 Å und die Zweite mit basischem Aluminiumoxid beschickt ist. Anschließend wird es in ein Glas-Druckgefäß einkondensiert, in dem sich Dibutylmagnesium befindet. Dort wird das Butadien gerührt, bis es für die Polymerisation verwendet wird.

Das Lösungsmittel **n-Hexan** (techn., Merck) wird zunächst über Calciumhydrid, dann über Na/K-Legierung destilliert. Nach dem Einbringen in den Reaktor (12 Stunden vor der Polymerisation) wird es bei Raumtemperatur mittels einer Einwegspritze mit 3 Tropfen destilliertem Styrol versetzt und mit wenigen Tropfen *sec*-Butyllithium (1,3 M in Hexan/Cyclohexan, ACROS Organics) versetzt, bis eine leichte Gelbfärbung eintritt (Farbe der lebenden Styrylanionen). Bleibt die blasse Farbe 12 Stunden erhalten, kann davon ausgegangen werden, daß sich keinerlei protische Verunreinigungen mehr im Lösungsmittel befinden und die Polymerisation kann durchgeführt werden.

**Tetrahydrofuran**, das für eine bessere Löslichkeit der funktionalisierten Polyethylenglykole zugegeben wird, wird an einer Hochvakuumlinie dreimal durch einfrieren, evakuieren und unter Vakuum auftauen entgast und dann mit *sec*-Butyllithium versetzt (ca. 10 ml pro l THF). Anschließend wird es direkt in eine Glasampulle mit Kugelflansch kondensiert, aus der es in den Polymerisationsreaktor eingebracht wird.

Als **Initiator** für die anionische Polymerisation dient *sec*-Butyllithium (1,3 M Lösung in Hexan/Cyclohexan, ACROS Organics), das ohne vorherige Reinigung mittels einer Spritze in den Reaktor gegeben wird. Für die Ansatzberechnungen wurde immer die angegebene Initiatorkonzentration verwendet, die genaue Konzentration der Initiatorlösung wurde nicht bestimmt. So ergeben sich von den theoretischen Werten abweichende Molekulargewichte bei einigen Polymeren.

**1,1-Diphenylethylen** (97 %, Aldrich) (DPE) wird unter Stickstoffatmosphäre mit *sec*-Butyllithium versetzt, bis es deutlich rot gefärbt ist (ca. 0,5 ml für 25 ml DPE) und unter Schutzgas destilliert und aufbewahrt. Vor der Nutzung in der anionischen Polymerisation wird das destillierte DPE mit ein bis zwei Tropfen *sec*-Butyllithium antitriert, bis eine Rotfärbung (Farbe der lebenden DPE-Anionen) auftritt. Dies dient zur Sicherstellung der Abwesenheit protischer Verunreinigungen.

### 5.3.2 Anlage zur anionischen Polymerisation

Eine detaillierte Skizze der Anlage findet sich in Kapitel 2.2.2.

### 5.3.3 Polymerisationsreaktion

Die Polymerisation wird in n-Hexan bei 50 °C durchgeführt. 500 ml Lösungsmittel werden 12 Stunden vor der Polymerisation in den Reaktor eingebracht, auf 20 °C temperiert wie unter 5.3.1 beschrieben behandelt. Zur Polymerisation 25 g Butadien (46,15 ml) werden in die skalierte Bürette (temperiert auf -20 °C) einkondensiert. Die berechnete Initiatormenge wird mit einer Einwegspritze in den Reaktor gegeben, sofort danach wird das Monomer zugegeben und mittels Stickstoff im Reaktor ein Überdruck von etwa 0,8 bar erzeugt. Anschließend temperiert man die Lösung sofort auf 50 °C und rührt 5 Stunden.

Vor einer Zugabe des funktionalisierten Polyethylenglykols wird durch das Steigrohr eine kleine Menge der Polymerisationslösung aus dem Reaktor entnommen und direkt in vorher durch einen Stickstoffstrom entgastes Methanol (p. A., Merck) eingeleitet. Die Polymerisation wird durch das Methanol gestoppt, dieses dient gleichzeitig als Fällungsmittel für das Polymer. Dieser Precursor wird zum Verständnis der Analytik der Copolymere benötigt.

## 5.4 Reaktion der funktionalisierten Polyethylenglykole mit Polybutadienyllithium

### 5.4.1 Chlor-, iod- und sulfonsäureesterfunktionalisierte Polyether

#### **Reaktionsdurchführung:**

Der Reaktor mit der Polymerisationslösung wird nach der Entnahme eines Polybutadienprecursors temperiert und es wird ein fünffacher molarer Überschuss (zu den Kettenenden) an Diphenylethylen mit einer Spritze zugegeben. Ist die gewünschte Temperatur erreicht (vgl. Tabelle 5-1 und Tabelle 5-2), werden 100 ml gereinigtes THF in den Reaktor eingebracht. Man beobachtet eine instantane Rotfärbung der Lösung, erzeugt durch die Kettenenden, die mit dem DPE reagieren. Nach 30 Minuten wird die benötigte Polyethermenge, gelöst in THF (etwa 10 %ige Lösungen) mittels einer Spritze zugegeben. Bei den funktionalisierten Polyethylenglykol-monomethylethern wird ein 1,5facher molarer Überschuss sofort vollständig zugegeben. Nachdem die Rotfärbung verschwunden ist rührt man weitere zwei Stunden. Bei den  $\alpha,\omega$ -funktionalisierten Polyethylenglykolen wird die benötigte äquimolare Menge in mehreren Schritten über drei Stunden zugegeben. Dabei ist eine schrittweise Aufhellung der Farbe der Lösung zu beobachten. Ist die berechnete Menge an Polyether in den Reaktor eingebracht, rührt man weitere zwei Stunden. Anschließend werden 2 ml einer entgasten Mischung von Methanol und Essigsäure (5:1 Volumenanteile) zugegeben, um eventuell noch vorhandene lebende Anionen zu zerstören. Die Lösung wird auf Raumtemperatur temperiert, aus dem Autoklaven entnommen und mit 1 g 2,6-Di-(*tert*-butyl)-4-methylphenol (Stabilisator) versetzt. Sofort danach wird die Lösung unter kräftigem Rühren langsam in 5 l Methanol (techn. Reinheit) eingetropft, um das gelöste Polymer auszufällen. Anschließend wird das Polymer abfiltriert bzw. bei niedrigen Molekulargewichten die überstehende Lösung abdekantiert und das Polymer im Vakuumtrockenschrank bei Raumtemperatur getrocknet.

**Produkte:**

Tabelle 5-1 Copolymere aus halogenfunktionalisierten Polyethylenglykolen und Polybutadien.

Blockcopolymer	lfd. Nr.	Polyethylenglykol	DPE	T <sub>Koppl.</sub> [°C]
<b>M<sub>gesamt</sub> &lt; 10 000 g/mol, Triblock</b>				
PB <sup>3500</sup> -PEG <sup>900</sup> -PB <sup>3500</sup>	<b><u>1</u></b>	Cl-PEG <sup>900</sup> -Cl	-	-30
PB <sup>3500</sup> -PEG <sup>900</sup> -PB <sup>3500</sup>	<b><u>2</u></b>	Cl-PEG <sup>900</sup> -Cl	+	-30
PB <sup>4200</sup> -PEG <sup>900</sup> -PB <sup>4200</sup>	<b><u>3</u></b>	J-PEG <sup>900</sup> -J	+	-30
<b>M<sub>gesamt</sub> &lt; 200 000 g/mol, Diblock</b>				
PB <sup>87k</sup> -PEG <sup>750</sup>	<b><u>4</u></b>	Cl-PEG <sup>750</sup> -OCH <sub>3</sub>	+	0
PB <sup>88k</sup> -PEG <sup>750</sup>	<b><u>5</u></b>	Cl-PEG <sup>750</sup> -OCH <sub>3</sub>	+	-15
PB <sup>168k</sup> -PEG <sup>750</sup>	<b><u>6</u></b>	Cl-PEG <sup>750</sup> -OCH <sub>3</sub>	+	-30
PB <sup>197k</sup> -PEG <sup>1500</sup>	<b><u>7</u></b>	Cl-PEG <sup>1500</sup> -OCH <sub>3</sub>	+	-30
<b>M<sub>gesamt</sub> &lt; 200 000 g/mol, Triblock</b>				
PB <sup>50k</sup> -PEG <sup>900</sup> -PB <sup>50k</sup>	<b><u>8</u></b>	Cl-PEG <sup>900</sup> -Cl	+	-10
PB <sup>50k</sup> -PEG <sup>900</sup> -PB <sup>50k</sup>	<b><u>9</u></b>	Cl-PEG <sup>900</sup> -Cl	+	-15
PB <sup>96k</sup> -PEG <sup>900</sup> -PB <sup>96k</sup>	<b><u>10</u></b>	Cl-PEG <sup>900</sup> -Cl	+	-30
PB <sup>73k</sup> -PEG <sup>900</sup> -PB <sup>73k</sup>	<b><u>11</u></b>	J-PEG <sup>900</sup> -J	+	-30

Tabelle 5-2 Copolymere aus Polyethylenglykol- $\alpha,\omega$ -disulfonsäureestern und Polybutadien (Mes = Methylsulfonyl-, Tos = Toluylsulfonyl-).

Blockcopolymer	lfd. Nr.	Polyethylenglykol	T <sub>Koppl.</sub> [°C]
<b>M<sub>gesamt</sub> &lt; 200 000 g/mol</b>			
PB <sup>98k</sup> -PEG <sup>900</sup> -PB <sup>98k</sup>	<b><u>12</u></b>	Mes-PEG <sup>900</sup> -Mes	10
PB <sup>96k</sup> -PEG <sup>900</sup> -PB <sup>96k</sup>	<b><u>13</u></b>	Mes-PEG <sup>900</sup> -Mes	50
PB <sup>99k</sup> -PEG <sup>900</sup> -PB <sup>99k</sup>	<b><u>14</u></b>	Tos-PEG <sup>900</sup> -Tos	-10
<b>M<sub>gesamt</sub> &lt; 25 000 g/mol</b>			
PB <sup>12k</sup> -PEG <sup>900</sup> -PB <sup>12k</sup>	<b><u>15</u></b>	Mes-PEG <sup>900</sup> -Mes	10, NEt <sub>3</sub>
PB <sup>10k</sup> -PEG <sup>900</sup> -PB <sup>10k</sup>	<b><u>16</u></b>	Mes-PEG <sup>900</sup> -Mes	50, NEt <sub>3</sub>
PB <sup>5k</sup> -PEG <sup>900</sup> -PB <sup>5k</sup>	<b><u>17</u></b>	Tos-PEG <sup>900</sup> -Tos	-10

### 5.4.2 DPE- und benzophenonfunktionalisierte Polyether

#### Reaktionsdurchführung:

Nach der Entnahme einer Polybutadienprecursors wird der Reaktor temperiert und nach Erreichen der gewünschten Temperatur (s. Tabelle 5-3) wird der funktionalisierte Polyether eingebracht. Das flüssige  $\omega$ -funktionalisierte Polyethylenglykol  $\text{H}_3\text{CO-PEG}^{350}\text{-BP}$  wird in 1,5fachem Überschuss ohne Lösungsmittel in den Reaktor gegeben. Die festen  $\alpha,\omega$ -funktionalisierten Polyether  $\text{DPE-PEG}^{750}\text{-DPE}$ ,  $\text{BP-PEG}^{900}\text{-BP}$  und  $\text{BP-PEG}^{1500}\text{-BP}$  werden als Lösungen in gereinigtem THF in mehreren Schritten über bis zu 3 Stunden zugegeben. Dabei wird die Konzentration der Lösungen so gewählt, daß nach Zugabe der kompletten Polyethermenge ein Volumenverhältnis *n*-Hexan/THF von etwa 5:1 entsteht. Die Lösung färbt sich sofort rot (lebende DPE- bzw. BP-Kettenenden). Nach einer Reaktionszeit von weiteren 3 Stunden werden zur Zerstörung der lebenden Anionen 2 ml einer entgasten Mischung von Methanol und Essigsäure (5:1 Volumenanteile) zugegeben. Die Lösung wird wie unter 5.4.1 beschrieben temperiert, aus dem Autoklaven entnommen, mit Stabilisator versetzt und das Polymer ausgefällt und getrocknet.

#### Produkte:

Tabelle 5-3 Blockcopolymere aus Polyethylenglykolen mit DPE- oder Benzophenonfunktionalität und Polybutadien.

Blockcopolymer	lfd. Nr.	Polyethylenglykol	T <sub>Koppl.</sub> [°C]
M <sub>gesamt</sub> ~ 100 000 g/mol, Triblock			
PB <sup>50k</sup> -PEG <sup>900</sup> -PB <sup>50k</sup>	<b>18</b>	DPE-PEG <sup>900</sup> -DPE	-30
M <sub>gesamt</sub> < 10 000 g/mol, Diblock			
PB <sup>6k</sup> -PEG <sup>350</sup>	<b>19</b>	BP-PEG <sup>350</sup> -OCH <sub>3</sub>	20
PB <sup>8k</sup> -PEG <sup>350</sup>	<b>20</b>	BP-PEG <sup>350</sup> -OCH <sub>3</sub>	50
M <sub>gesamt</sub> < 10 000 g/mol, Triblock			
PB <sup>3600</sup> -PEG <sup>1500</sup> -PB <sup>3600</sup>	<b>21</b>	BP-PEG <sup>1500</sup> -BP	-30
PB <sup>3200</sup> -PEG <sup>900</sup> -PB <sup>3200</sup>	<b>22</b>	BP-PEG <sup>900</sup> -BP	-30

## 5.5 Herstellung von Polybutadienen für den Einsatz in Kautschukmischungen

Für die Herstellung von Proben im Maßstab von 500 g werden alle Lösungsmittel und Edukte wie unter 5.2.1 beschrieben gereinigt. Die Synthese wird in einem 10 l-Rührautoklaven durchgeführt, der analog zu dem in 2.2.2 beschriebenen Autoklaven aufgebaut ist. Die Mengenverhältnisse aller Reaktanden und die Reaktionstemperaturen bleiben die gleichen wie im Labormaßstab (5.3 und 5.4.1). Zum Ausfällen der Produkte wird aufgrund der geringeren Giftigkeit Isopropanol anstelle von Methanol verwendet.

Die Darstellung eines unmodifizierten Polybutadiens erfolgt wie beschrieben. Nach einer Polymerisationsdauer von 5 Stunden wird die Reaktionslösung mit 10 ml Methanol versetzt um die Polymerisation zu stoppen. Dann wird auf 20 °C temperiert und die Lösung ausgepumpt. Das Produkt wird in 40 l Isopropanol ausgefällt und unter Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

### Produkte:

Tabelle 5-4 PEG-modifizierte und unmodifizierte Polybutadiene für den Einsatz in Kautschukmischungen.

Polymer	lfd. Nr.	Polyethylenglykol	DPE	T <sub>Koppl.</sub> [°C]
M <sub>gesamt</sub> < 200 000 g/mol, Diblock				
PB <sup>168k</sup> -PEG <sup>750</sup>	<b>6</b>	Cl-PEG <sup>750</sup> -OCH <sub>3</sub>	+	-30
PB <sup>197k</sup> -PEG <sup>1500</sup>	<b>7</b>	Cl-PEG <sup>1500</sup> -OCH <sub>3</sub>	+	-30
M <sub>gesamt</sub> < 200 000 g/mol, Triblock				
PB <sup>96k</sup> -PEG <sup>900</sup> -PB <sup>96k</sup>	<b>10</b>	Cl-PEG <sup>900</sup> -Cl	+	-30
M <sub>gesamt</sub> < 200 000 g/mol, unmodifiziert				
PB <sup>189k</sup>	<b>23</b>	-	-	

## 6. Zusammenfassung

Die Darstellung von polarmodifizierten Polybutadienen durch Reaktion von lebenden Polybutadienylanionen mit endfunktionalisierten Polyethylenglykolen (PEG) wurde untersucht. Hierzu wurden zwei unterschiedlichen Typen endfunktionalisierter Polyethylenglykole synthetisiert. Bei der Copolymersynthese waren Reaktionssystem und Reaktionsstrategie durch die gewünschte Anwendung bestimmt. Um in Kautschukmischungen für Reifen zur Verbesserung der Kautschuk-Füllstoff-Wechselwirkung eingesetzt werden zu können, sollten die Polybutadiene einen hohen Anteil an 1,4-Vernüpfungen haben. Die Modifikation mit den funktionalisierten PEG sollte mittels einfacher und kostengünstiger Reaktionen erfolgen.

Zunächst wurde die Reaktion von PEG mit substituierbarer Endgruppe mit Polybutadienyllithium betrachtet. Dazu wurden PEG mit Chlor-, Iod- und Sulfonsäureester-Endgruppen eingesetzt. Letztere Endgruppen waren unter den gegebenen Bedingungen nicht für eine Polarmodifikation des PB geeignet. Mit den halogenfunktionalisierten Polyethylenglykolen wurden Kopplungsgrade von bis zu 50 % d. Th. erreicht. Auftretende Nebenprodukte konnten mittels Flüssigchromatographie unter kritischen Bedingungen (LACCC) und deren Kopplung mit der Größenausschlusschromatographie (GPC) analysiert und so der Reaktionsablauf aufgeklärt werden. Die Einfachheit der Reaktion begründet ein industrielles Interesse, aufgrund des Reaktionsmechanismus ist jedoch eine vollständige Reaktion mit lebenden Polybutadienylanionen nicht möglich.

Als Alternative wurde eine Kopplungsreaktion von Polybutadienyllithium mit PEG mit nicht homopolymerisierbarer Doppelbindung betrachtet. Hierfür wurden PEG mit 1,1-Diphenylethylen- (DPE) und Benzophenon-Endgruppe hergestellt. Bei der Reaktion mit dem DPE-funktionalisierten Polyether wurden zahlreiche Nebenprodukte gefunden. Die Modifikation mit benzophenonfunktionalisierten PEG führte zu Produkten mit einem Polyetheranteil von bis zu 67 % d. Theorie. Auch bei dieser Reaktion wurden Nebenprodukte beobachtet, deren Bildung mittels LACCC/GPC aufgeklärt werden konnte. Durch Veränderung einiger Parameter kann dieser Reaktionstyp kontrollierbarer gemacht werden und kann so eine interessante Methode zur Darstellung von Blockcopolymeren oder verzweigten Polymeren aus Dienen und Polyethylenglykolen darstellen.

Im Rahmen einer Industriekooperation wurden unter Verwendung chlorfunktionalisierter PEG mehrere modifizierte Polybutadiene in Mengen von je 500 g hergestellt. Diese wurden vom Kooperationspartner in reifentypischen Kautschukmischungen umgesetzt. Die mechanischen Eigenschaften dieser Mischungen und der daraus erhaltenen Vulkanisate wurden mit typischen Methoden bestimmt. Ein ausgeprägter Einfluss des eingebrachten PEG-Anteils auf die Eigenschaften der Vulkanisate konnte aufgrund der geringen Menge Polyethylenglykol bezogen auf die Gesamtmischung nicht festgestellt werden.

## 7. Summary

The synthesis of polar modified polybutadiene rubbers by reaction of living anions of polybutadiene with chain-end functionalised polyethylene glycol (PEG) was investigated. The reaction system and the strategy of copolymer synthesis were determined by the copolymer's potential use. Polybutadienes (PB) should have a high fraction of 1,4-units to serve as adhesion-increasing components in silica-filled rubber mixtures for tire applications. On the other hand, modification reactions with functionalised PEG should be uncomplicated and cheap.

Two types of functionalised PEG were generated. First, PEG with a substitutable end group were reacted with living anions of polybutadiene. Those PEG were carrying chlorine or iodine atoms or sulfonic acid ester end groups. The latter were not suitable for replacement by PB anions under chosen conditions. Using halide-functionalised PEG, chain coupling efficiencies of up to 50 % of the theoretical value were reached. Side products were identified by liquid chromatography under critical conditions (LACCC) and two-dimensional chromatography (LACCC coupled with gel permeation chromatography). This reaction is uncomplicated in realisation and hence provides potential of industrial use - but it is not complete due to its reaction mechanism.

An alternative way is to couple living PB-anions with PEG carrying a non homopolymerisable double bond, e. g. polyethylene glycols with a diphenyl ethylene (DPE) or benzophenone end group. Numerous side products were found in the reaction of PEG-DPE with the anions, as was modification of PB with a benzophenone-functionalised PEG. The latter led to copolymers with PEG fractions of 67 % of the theoretical value. Formation of side products was again clarified by two-dimensional chromatography. By changing some parameters, better control of this type of reaction could be achieved. Thus it may be an interesting method in synthesis of block copolymers or branched polymers from dienes and polyethylene glycol.

Within the framework of an industry cooperation several modified polybutadienes were synthesised in lots of 500 g, using chlorine-functionalised PEG. The copolymers were utilised in typical rubber mixes for tire applications by the cooperation partner. Mechanical properties of the uncured mixes and of cured specimens were specified by typical methods. As a result of the very small polyethylene glycol proportion within the mixture no distinct influence of this fraction on the determined properties could be detected.



# *Danke!*

- Danke* Herrn Prof. Dr. Reimund Stadler (+), der mir dieses interessante Thema zur Verfügung stellte. Leider konnte er den Fortgang und die Fertigstellung dieser Arbeit nicht mehr miterleben.
- Danke* Herrn PD Dr. Volker Abetz, der nach dem Tod von Prof. Stadler den Arbeitskreis führte und mir und uns in dieser schweren Zeit das weitere Arbeiten ermöglichte.
- Danke* Herrn Prof. Dr. Axel H. E. Müller, der als neuer Lehrstuhlinhaber auch meine Arbeit weiter betreute und immer Zeit und Geduld fand, mir neue Denkanstöße zu geben.
- Danke* Herrn Dr. Thomas Scholl (+), Herrn Dr. Wolfgang Nentwig und Herrn Wilfried Braubach von der Bayer AG für ihre Unterstützung beim „Industriepart“ dieser Arbeit.
- Danke* allen Ehemaligen und Noch-Mitarbeitern des Lehrstuhls MC 2, Freunden und Mitstudenten - auch denen, die hier aus Platzgründen nicht namentlich genannt sind. Jede(r) wird wissen, wofür ihr/ihm speziell mein Dank gilt.
- Xaviér André      Harald Becker      Dr. Ruth Bieringer  
Alexander Boeker      Dr. Frank Brandenburger      Dr. Thomas Breiner  
Dr. Stefan Degen      Dr. Rainer Erhardt      Dr. Kai Ewert      Dr. Thorsten Goldacker  
Astrid Göpfert      Dr. Friederike v. Gyldenfeldt      Dr. Markus Hartenstein  
Christa Hofmann      Dr. Hanno Hückstädt      Annette Krökel  
Dr. Michael Lanzendörfer      Cornelia Lauble      Hans Lechner  
Nemesio Martinez-Castro      Kerstin Matussek      Gaby Oliver  
Caroline Peuke      Sven Scheunemann      Christine Schilli  
Holger Schmalz      Stefan Stangler      Frank Wöllecke      Mingfu Zhang
- Danke* ganz besonders meinen Eltern, Ingrid und Wolfgang Graf, die mich während meines Studiums und der Promotionszeit immer unterstützt und bestärkt haben.
- Danke* meinen Schwestern Maren und Lena, die mich immer wieder an die vielen anderen schönen Dinge des Lebens erinnerten....
- Danke* an Thomas. Er hielt in der Zeit des Zusammenschreibens alle meine Launen aus und war als ruhender Pol in meinem Leben immer für mich da.

*„...we never surrender oder so ähnlich...“*

Die vorliegende Arbeit wurde von mir selbständig verfasst und ich habe keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt.

Ferner habe ich nicht anderweitig mit oder ohne Erfolg versucht, eine Dissertation einzureichen oder mich der Doktorprüfung zu unterziehen.

Bayreuth, 17. Juli 2002

(Mabel Graf)