

# DIPLOMARBEIT

## PHOTOCHEMISCHE MODIFIZIERUNG VON POLYMEREN MITTELS FUNKTIONELLER MALEINIMIDE

ausgeführt am Institut für  
Angewandte Synthesechemie  
Bereich Makromolekulare Chemie  
der Technischen Universität Wien

unter Leitung von o. Univ. Prof. Dr. Heinrich Gruber  
und Dr. Robert Liska als verantwortlich mitwirkendem Universitätsassistenten

durch

Herfried Wiesbauer  
1210 Wien, Grabmayrgasse 16/12

Wien, am 29. August 2005

Herrn o. Univ. Prof. Dr. Heinrich Gruber möchte ich an dieser Stelle für die mir gebotene Möglichkeit, meine Diplomarbeit an seinem Institut ausführen zu können, danken.

Herrn Dr. Robert Liska bin ich für die ausgezeichnete Betreuung während der Arbeit und für seinen Eifer beim Korrekturlesen meiner Diplomarbeit besonders dankbar.

Danken möchte ich auch allen Kolleginnen, Kollegen und Mitarbeitern dieses Instituts, die zu dem positiven Arbeitsklima beigetragen haben und mich stets in der Arbeit unterstützt haben. Im Speziellen möchte ich mich bei DI Sigrid Jauk, Dr. Norbert Fuss und Elisabeth Schwaiger für die heitere Atmosphäre im Stockwerk bedanken.

*Ganz speziellen Dank widme ich meinen Eltern, die mich während des gesamten Studiums sowohl finanziell als auch moralisch unterstützt haben.*

# Inhaltsverzeichnis

	Seite	
<b>Einleitung</b>	<b>1</b>	
<b>Problemstellung</b>	<b>13</b>	
<b>Allgemeiner Teil</b>	<b>14</b>	
<b>Experimenteller Teil</b>	<b>45</b>	
	<b>Allg.</b>	<b>Exp.</b>
<b>1. Stand der Technik</b>	<b>14</b>	
<b>2. Synthese der N-substituierten Maleinimide</b>	<b>19</b>	<b>45</b>
2.1 Synthese von 1-tert-Butyl-pyrrol-2,5-dion (2)	19	45
2.1.1 Synthese von (Z)-3-tert-Butylcarbamoyl-acrylsäure (1)		45
2.1.2 Synthese von 1-tert-Butyl-pyrrol-2,5-dion (2)		46
2.2 Synthese von 1-(3-Dimethylamino-propyl)-pyrrol-2,5-dion (4)	19	47
2.2.1 Synthese von N-(3-dimethylamino-propyl)maleinamidsäure (3)		47
2.2.2 Synthese von 1-(3-Dimethylamino-propyl)-pyrrol-2,5-dion (4)		49
2.3 Synthese von 1-Allyl-pyrrol-2,5-dion (5)	20	50
2.4 Synthese von Poly (1-tert-Butyl-pyrrol-2,5-dion) (6)	21	51
<b>3. Pfropfreaktion auf PET</b>	<b>21</b>	<b>52</b>
3.1 Synthese des Photocyclisierungsproduktes 7	21	52
3.2 Pfropfung von Maleinimid 2	22	
3.3 Pfropfung von Maleinimid 5	24	
3.4 Pfropfung von Maleinimid 4	27	
3.5 Pfropfung auf Benzoessäureethylester	29	

	<b>Allg.</b>	<b>Exp.</b>
<b>4. Pfropfung auf Modellverbindungen</b>	<b>29</b>	<b>54</b>
4.1 Pfropfreaktion auf Isopropanol	30	54
4.2 Kinetische Untersuchungen an Modellverbindungen	32	55
4.2.1 Untersuchungen an Isopropanol	32	55
4.2.2 Untersuchungen an Diisopropylether	37	55
4.2.3 Untersuchungen an Squalan	38	55
4.2.4 Untersuchungen an Isobuttersäureethylester	39	55
4.2.5 Untersuchungen an 2-Phenylbutan	40	55
<b>5. Pfropfung auf Polyvinylalkohol</b>	<b>42</b>	<b>57</b>
5.1 Pfropfung in Lösung	42	57
5.2 Bulk Surface Modification	44	
<b>Material, Geräte, Analysen</b>	<b>59</b>	
<b>Zusammenfassung</b>	<b>61</b>	
<b>Abkürzungen</b>	<b>63</b>	
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>64</b>	

## Einleitung

Neben dem Einsatz von Polymeren als preisgünstige Massenartikel werden Kunststoffe heute immer häufiger in Hightech Bereichen eingesetzt, wo sie durch ihre günstigen, breit variierbaren und ausgezeichneten Eigenschaften wie ihrer geringen Dichte, ihrer meist sehr kostengünstigen Herstellung, hoher Zähigkeit sowie Korrosionsbeständigkeit vielen anderen Werkstoffen überlegen sind. Jedoch erfüllen sie meist nicht alle, für diese Einsätze erforderlichen Eigenschaften wie z.B. Bekleb- bzw. Bedruckbarkeit, elektrische Leitfähigkeit oder definierte Oberflächenrauigkeit.<sup>1</sup> Das macht eine gezielte Veränderung der Stoffeigenschaften notwendig.

Diese kann entweder durch Änderung der Bulkigenschaften durch z.B. Zugabe von Additiven, durch Pfpfreaktionen oder durch physikalische bzw. chemische Änderung der Polymeroberfläche erfolgen. Der Vorteil von Letzterem liegt in der Beibehaltung der ursprünglichen Stoffeigenschaften. Es wurden daher in den letzten Jahrzehnten verschiedenste Methoden zur gezielten Modifikation von Polymeroberflächen entwickelt. (Abbildung 1)

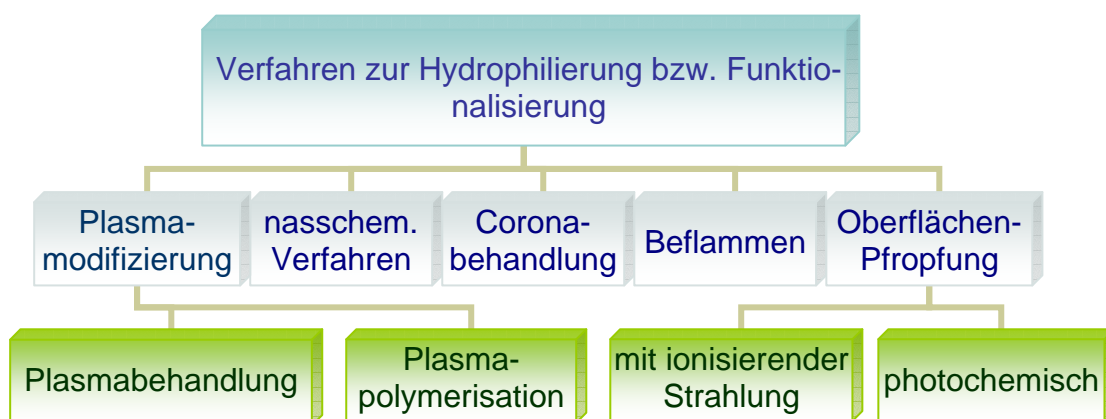


Abbildung 1: Methoden zur Oberflächenmodifizierung von Polymeren

### Beflammung (flame treatment)<sup>2,3</sup>

Das Werkstück wird hierbei kurze Zeit einer oxidativen Flamme (Luft bzw. Sauerstoffüberschuss) ausgesetzt. Dabei kommt es zur oberflächlichen Bildung von Carbonyl- bzw. Carboxylgruppen, die zu einer Hydrophilierung der Polymeroberfläche führen.

Diese Behandlung ist jedoch mit größter Vorsicht durchzuführen, da die Oberfläche nicht verbrennen oder aufschmelzen darf bzw. nicht mit, bei unvollständiger Verbrennung des Gasgemisches entstehenden Produkten kontaminiert werden sollte. Dieses System findet hauptsächlich bei Polyolefinen Anwendung und wird zur Verbesserung der Bedruckbarkeit eingesetzt.

### Corona Entladung (corona discharge)<sup>2,3</sup>

Die hierfür notwendige Anordnung kann als großer Kondensator betrachtet werden. Die Elektroden und die geerdete Metallwalze bilden die kapazitive Einheit, während der auf der Walze aufgebrachte Isolator (Polyester, Keramik oder Silikonkautschuk) zusammen mit der Luft das Dielektrikum bildet. (Abbildung 2)

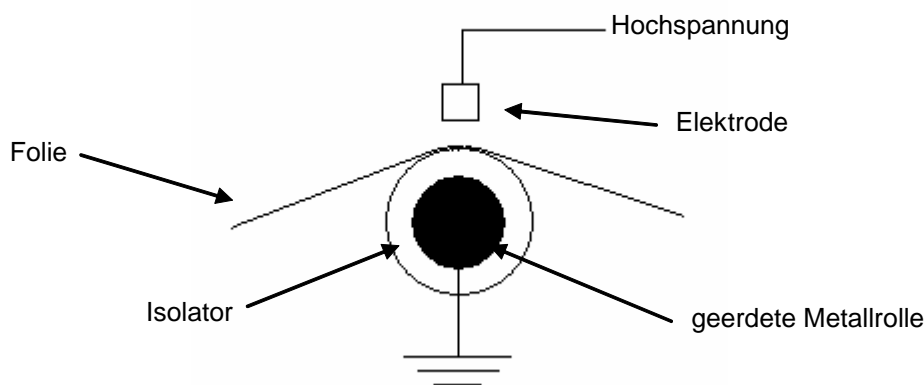


Abbildung 2: Schematischer Aufbau einer Koronaentladung

Durch Anlegen einer hohen Spannung kommt es zur Ausbildung einer Korona, die eine Ionisierung der Luft herbeiführt. Die bei einer Entladung gebildeten Teilchen (Ionen, Elektronen, angeregte Neutralteilchen) führen durch Reaktion mit der Polymeroberfläche zur Bildung von Radikalen. Die auf diese Art gebildeten Radikale bilden mit dem Luftsauerstoff Peroxide bzw. Hydroperoxide, die durch Zersetzung schließlich C-OH, C=O und COOH Gruppen an der Polymeroberfläche generieren.

Routinemäßig werden mit diesem Verfahren Polyolefine in der Verpackungsindustrie behandelt.

Sowohl Flammen als auch Coronabehandlung weisen beide eine relativ ungleichmäßige Verteilung der verschiedenen funktionellen Gruppen auf der Oberfläche auf. Des Weiteren sind bei beiden Verfahren Alterungs- und Migrationseffekte zu beobachten.

### **Plasma Behandlung (plasma treating)<sup>2</sup>**

Im Unterschied zur Coronabehandlung finden Plasmabehandlungen bei reduziertem Druck statt. Die bei der Entladung an der Oberfläche gebildeten Spezies werden durch die Gasatmosphäre in der Vakuumkammer gesteuert. Als funktionelle Gase werden hauptsächlich Sauerstoff, Stickstoff und Fluor bzw. Verbindungen dieser Elemente eingesetzt. Die Verwendung von Sauerstoff führt im Allgemeinen zu hydrophilen Oberflächen, während der Einsatz von Fluor zu einer Hydrophobierung führt.

Die Vorteile dieses Verfahrens liegen in der Anwendbarkeit auf alle organischen Polymere und in der gezielten Beeinflussung der Oberflächeneigenschaften durch die Auswahl des Gases. Des Weiteren erfolgt eine relativ gleichmäßige Verteilung der funktionellen Gruppen über die gesamte Oberfläche.

Bei der Plasmapolymerisation, einer Sonderform der Plasmabehandlung, werden auf der Oberfläche dünne (<1 µm), hoch vernetzte Polymerfilme abgeschieden. Als Monomere werden z.B. Acetylen, Tetramethylzinn oder Tetramethylsilan eingesetzt.

### **Nasschemische Verfahren<sup>3</sup>**

Diese können bei jedem beliebigen Körper, unabhängig von dessen Geometrie angewendet werden. Die wichtigsten großtechnischen Verfahren sind Behandlung von Polyolefinen mit Chromschwefelsäure, Ätzen von Fluorpolymeren mit Natrium und die alkalische Hydrolyse von Polyestern, -amiden und -imiden.

Durch die Spaltung der Ester-, Imid- bzw. Amidgruppen werden an der Polymeroberfläche polare Gruppen generiert.

Die Behandlung mit Chromschwefelsäure führt neben einer Generierung funktioneller Gruppen durch Oxidation zu einer Aufräuhung der Polymeroberfläche. Diese bietet

somit auch mechanische Ankerstellen bei Verklebungen oder metallischen Beschichtungen.

### **Beschichtung (Coating)<sup>4</sup>**

Die Beschichtung der Folien erfolgt hier entweder mit gelöstem, dispergiertem oder geschmolzenem Material.

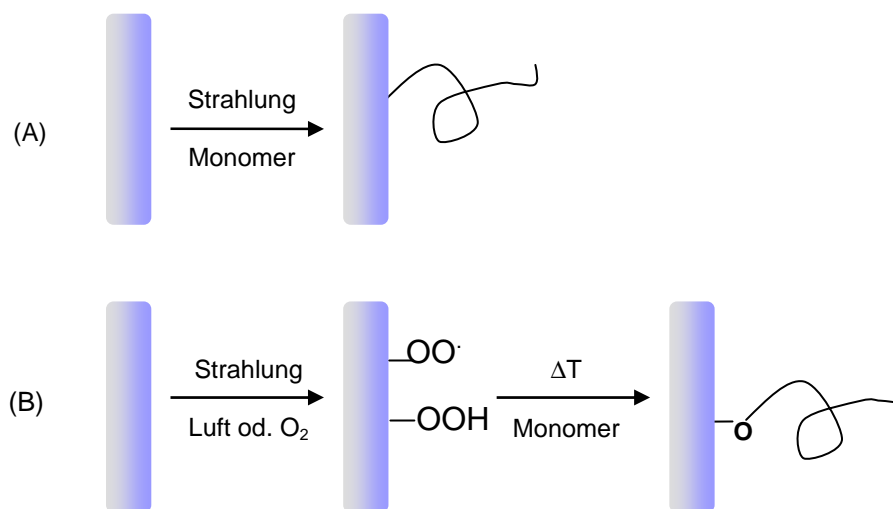
Flüssige Materialien werden entweder durch Tauchen oder mit Rollen auf die Folien aufgebracht und mit Heißluft oder durch beheizte Walzen getrocknet. Diese Verfahren sind bis auf wenige Ausnahmen (z.B. PET) nicht in die Produktionslinien der Folien integriert.

Zur Verbesserung der Barriereigenschaften werden Nitrocellulose, Polyacrylate, und Polyvinylidenchlorid, für Haftungsverbesserungen werden unter anderem Polyurethane, Epoxide oder vernetzbare Acrylate eingesetzt. Es ist auch möglich mehrere Beschichtungen hintereinander aufzutragen und so verschiedene Eigenschaften zu kombinieren.

### **Oberflächenpfropfung (Surface Grafting)<sup>3</sup>**

Im Gegensatz zu den nasschemischen Verfahren werden hier nicht bestehende Polymerketten modifiziert sondern neue Makromoleküle an die Substratoberfläche gebunden. Dabei werden durch intensive Bestrahlung z.B. mittels Elektronenbeschleuniger auf der Polymeroberfläche Radikalstellen erzeugt, die in Anwesenheit von Monomeren die Pfropfcopolymerisation auslösen (Abbildung 3, Reaktionsweg A). Dabei entstehen als Nebenprodukt auch erhebliche Mengen an ungebundenem Homopolymer. Führt man die Bestrahlung in Gegenwart von Sauerstoff, jedoch ohne Monomer durch, so bilden sich Hydroperoxide, die relativ stabil sind. In einer späteren Reaktion kann dann das Polymer in Gegenwart des Monomers erhitzt werden, wobei die Peroxide zerfallen und die gebildeten Radikale die Polymerisation unter Bildung von Seitenketten starten (Abbildung 3, Reaktionsweg B). Bei dieser Variante werden Homopolymere in viel geringerem Ausmaß gebildet.





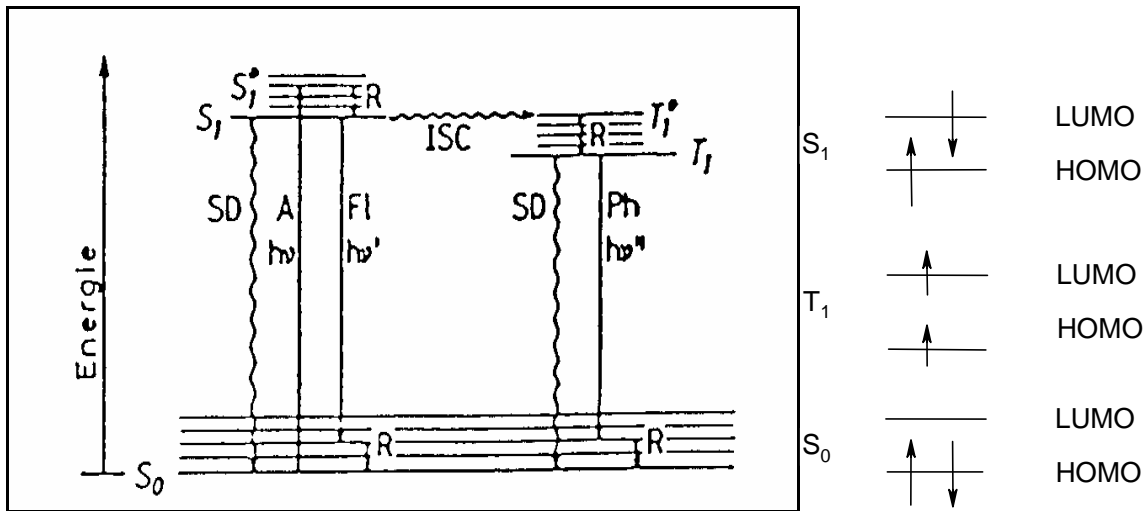
**Abbildung 3. Methoden der Oberflächenpfropfung**

Der größte Vorteil dieser Methode ist die Möglichkeit, sehr zielgerichtet bestimmte Eigenschaften zu generieren, da die Anzahl an zur Verfügung stehenden Monomere sehr groß ist.

### **Photochemische Pfropfung (Surface Photografting)**

Diese Methode verläuft bedeutend schonender als das vorige Verfahren da es zu keiner Peroxidbildung kommt. Dabei absorbieren Photoinitiatoren (z.B. Benzophenon) UV Photonen und gehen zunächst in einen kurzlebigen Singulettzustand über.<sup>5</sup>

Dieser ist sehr energiereich, kann aber aufgrund seiner kurzen Lebensdauer ( $< 10^{-8}$  s) jedoch kaum photochemische Reaktionen initiieren. Er kann seine Energie durch Fluoreszenz oder durch strahlungslose Desaktivierung abgeben. Durch "inter system crossing" (ISC) kann der, für die Radikalbildung entscheidende Übergang in den Triplettzustand ( $T_1^*$ ) erfolgen. (Abbildung 4: vereinfachtes Jablonski-Schema).



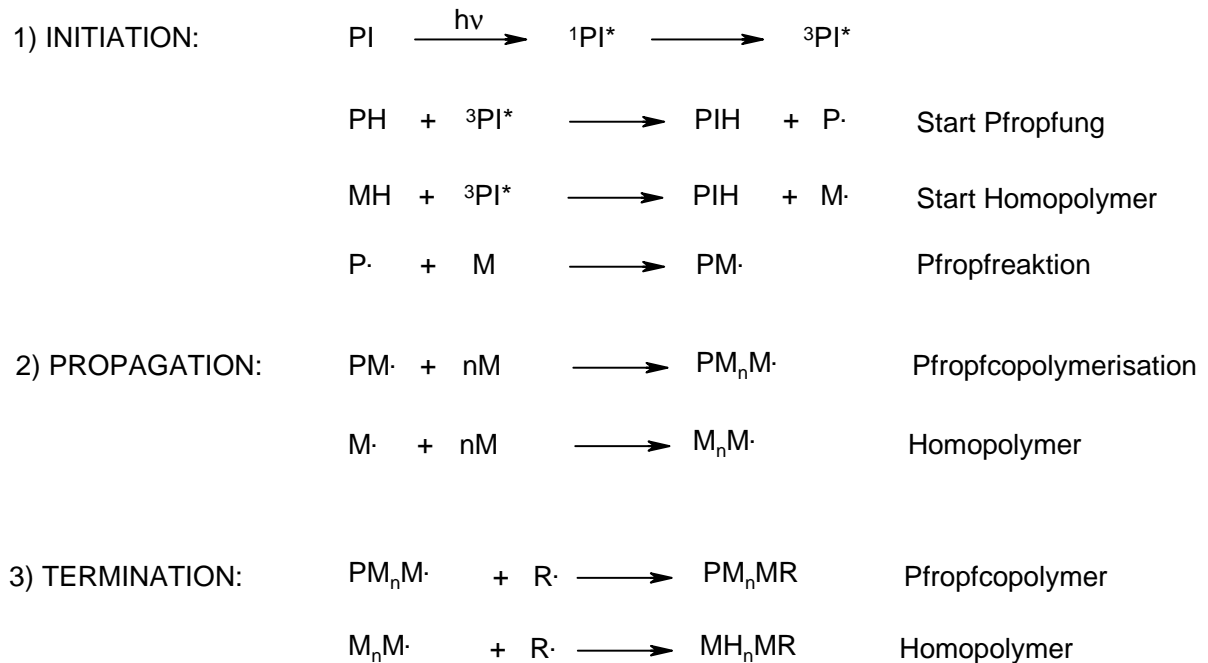
**Abbildung 4: Vereinfachtes Jablonski-Schema bzw. Elektronenkonfiguration der einzelnen Energiezustände**

- Abk.:
- A = Absorption, Anregung,
  - FI = Fluoreszenz,
  - SD = Strahlungslose Desaktivierung,
  - Ph = Phosphoreszenz,
  - R = Relaxation (Thermalisierung),
  - ISC = Intersystem Crossing.
- Gerade Pfeile: Strahlungsprozesse;  
 geschlängelte Pfeile: Strahlungslose Prozesse

Die jeweils über den Zuständen  $S_0$ ,  $S_1$ , u.  $T_1$  liegenden höherenergetische Zustände kommen durch Schwingungs- u. Rotationsenergie-Überschüsse zustande.

In den Tripletzuständen, die auch durch eine entscheidend längere Lebensdauer gekennzeichnet sind (ca.  $10^{-6}$  s), besitzen die Elektronenpaare gleichgerichteten Spin, wodurch das Molekül Eigenschaften eines Biradikals aufweist. In diesem Zustand kann der Initiator ein H-Atom von der Polymeroberfläche abstrahieren und so Radikalstellen für die Pfropfung erzeugen.<sup>6,7</sup> Da bei diesen Reaktionen Sauerstoff inhibierend wirkt, muss unter Inertgas gearbeitet werden.

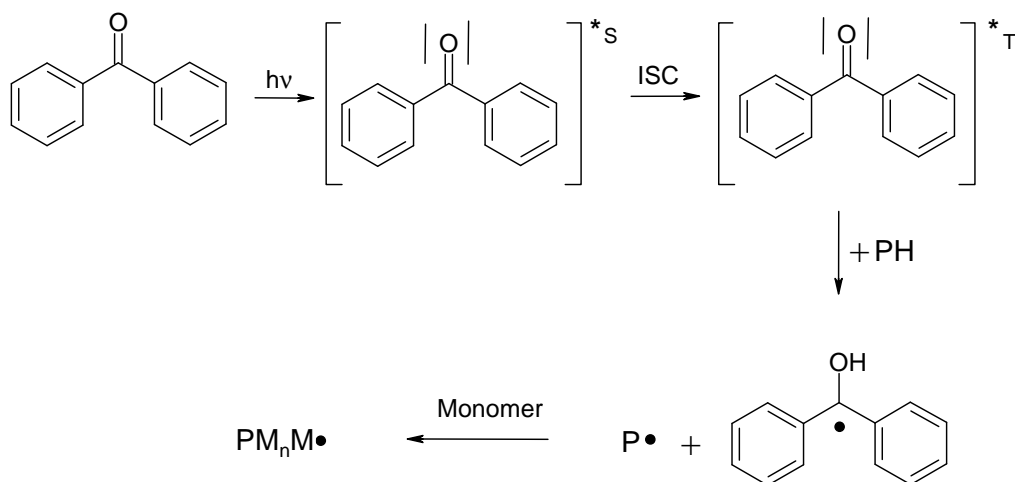
Der Mechanismus der photochemischen Pfropfung ist in Schema 1 dargestellt.



PI : Photoinitiator                      M : Monomer  
 P : Polymer                                R· : Radikal

**Schema 1: Mechanismus der photochemischen Pffropfung**

Basierend auf diesem Mechanismus werden mit Benzophenon als Photoinitiator Radikalstellen an der Polymeroberfläche erzeugt, welche mit unterschiedlichen Monomeren Pffropfcopolymere ergeben. (Abbildung 5)

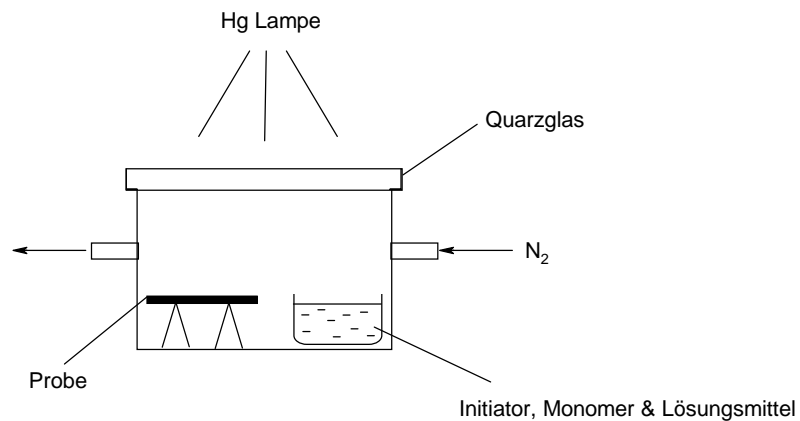


**Abbildung 5: Pffropfcopolymerisation mit Benzophenon**

Für diese Methode wurden während der letzten Jahrzehnte unterschiedliche Verfahren entwickelt:

### Batch Prozess<sup>6</sup>

Benzophenon und das Monomer liegen in gelöster Form in einem offenen Gefäß innerhalb der Reaktionskammer vor. Bei Temperaturen knapp unterhalb der Siedetemperatur des Lösungsmittels beinhaltet das Reaktionsvolumen neben dem Lösungsmitteldampf auch gasförmigen Initiator bzw. Monomer welche durch einen Inertgasstrom transportiert werden. Die Bestrahlung der Probe erfolgt durch ein Quarzfenster. (Abbildung 6)



**Abbildung 6: Batch Prozess für Oberflächenmodifikation<sup>6</sup>**

Der für die Pfropfausbeute bestimmende Schritt ist der Transport von Initiator und Monomer durch die Gasphase, sodass um messbare Ergebnisse zu erzielen eine mehrminütige Bestrahlung der Probe notwendig ist.

Dieses System wird für die Oberflächenmodifikation von PS, PP, PE und PET eingesetzt. Als Monomere dienen unterschiedlichste Acrylate.

## Kontinuierlicher Prozess<sup>6</sup>

Dieses Verfahren wird für Polymerfilme bzw. Fasern eingesetzt. (Abbildung 7)

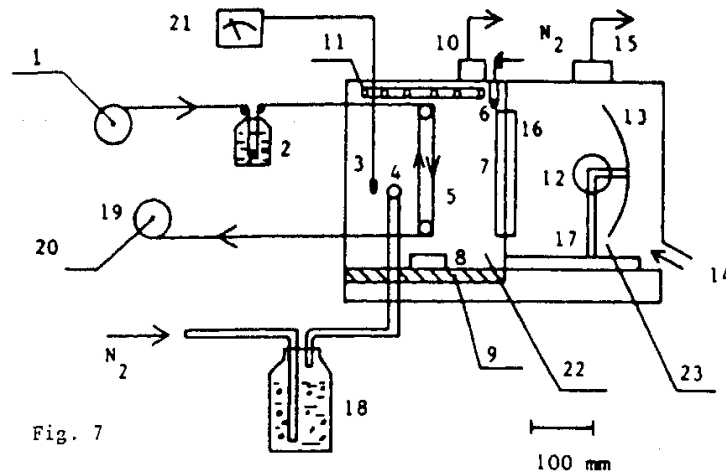


Abbildung 7: Kontinuierliche photochemische Oberflächenbeschichtung von Polymerfilmen<sup>6</sup>

Die Folie wird zunächst abgewickelt (1) und gelangt durch eine Lösung bestehend aus Lösungsmittel, Initiator und Monomer (2) in die mit Stickstoff gefüllte Reaktionskammer (5). Der Film wird durch ein Quarzglas (7) mit einer UV Lampe (12) bestrahlt. Die Bestrahlungsdauer wird durch die Geschwindigkeit des Motors (19) bestimmt.

In letzter Zeit finden auch Styrolerivate Anwendung als photoreaktive Monomere, da diese im Gegensatz zu den üblichen Formulierungen keinen zusätzlichen Photoinitiator benötigen.<sup>8</sup>

## Bulk Surface Modifikation<sup>9</sup>

Bei diesem Verfahren wird das vorzugsweise flüssige Monomer gemeinsam mit einem Photoinitiator zwischen zwei Folien aufgetragen und bestrahlt. Dieses System hat gegenüber anderen Verfahren große Vorteile. So ist z.B. kein Schutzgas erforderlich, da die beiden Folien eine wirksame Barriere gegen die umgebende Luft bilden. Des Weiteren kann aufgrund der hohen Monomer-/Initiatorkonzentration die Bestrahlungsdauer relativ kurz gehalten werden. Damit ist auch keine nennenswerte Migration von Luftsauerstoff durch die Folie zu erwarten.

Nachteilig ist, dass die Intensität der Strahlung an der Oberfläche der unteren Folie geringer ist. Dies führt zu einer schlechteren Pfropfausbeute bei der unteren Folie.

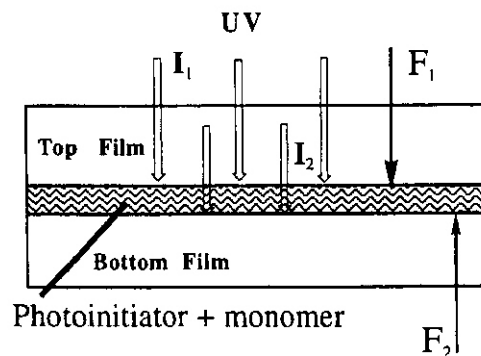
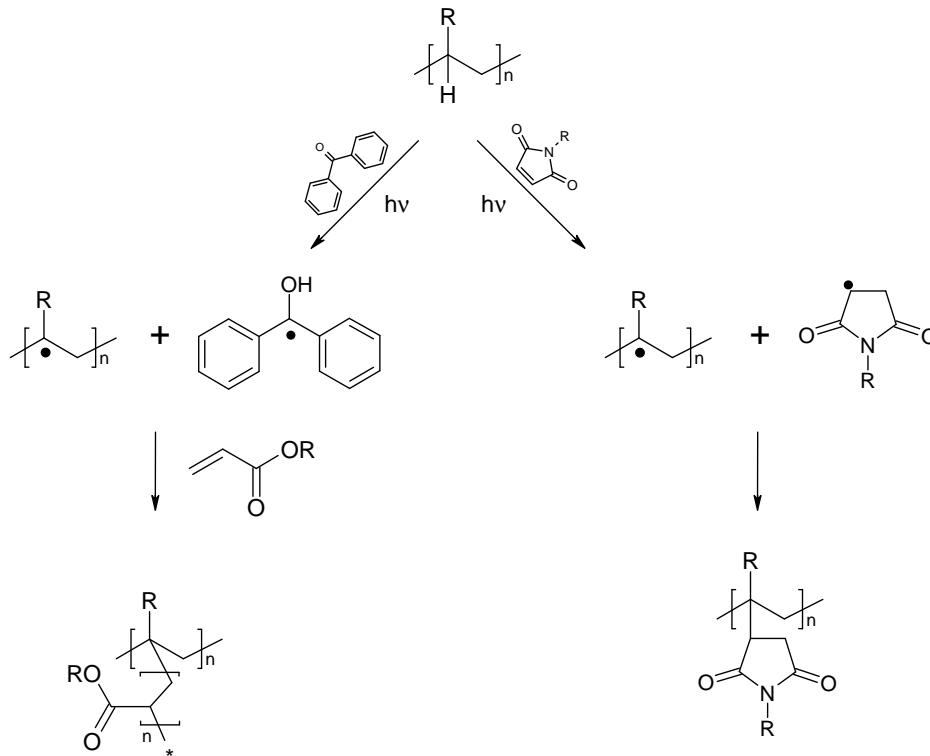


Abbildung 8: Anordnung für die "Bulk Surface Photografting Polymerization"<sup>9</sup>

Dieses Verfahren wird, mit entsprechend multifunktionellen Monomeren zur Laminierung von Folien eingesetzt.

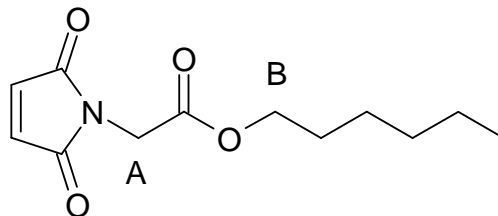
Neben Benzophenon bzw. dessen Derivaten vermag auch die Klasse der Maleinimide aus einem angeregten Tripletzustand Wasserstoff von geeigneten Donormolekülen zu abstrahieren. Dies wird großtechnisch zur photochemischen Härtung von Acrylatsystemen eingesetzt.<sup>10</sup>

Anders als die zuvor erwähnten Benzophenon/Monomersysteme wurden Maleinimide bislang aber noch nie zur gezielten photochemischen Oberflächenmodifikation von Polymeren eingesetzt. Die Unterschiede beider Systeme bei Pfropfung auf Polymere ist in Abbildung 9 dargestellt.



**Abbildung 9: Unterschiede der Systeme BP/Monomere und Maleimide bei der photochemischen Pfropfung**

Im Zuge früherer Arbeiten wurde auch festgestellt, dass Maleinimidoessigsäurehexylester (Abbildung 10) im Vergleich zu rein aliphatisch substituierten Maleinimiden eine wesentlich höhere Reaktionsrate bei Homopolymerisationen aufweist.<sup>11</sup> Das lässt sich sowohl auf eine Aktivierung der Wasserstoffatome bei **A** als auch auf die Generierung eines weiteren  $\alpha$ -aktiven Zentrums **B** durch die Esterfunktion zurückführen.



**Abbildung 10: Maleinimidoessigsäurehexylester**

An beiden Positionen kann über den photochemisch angeregten Tripletzustand des Maleinimids leicht intramolekular Wasserstoff abstrahiert werden.

Aufgrund dieser Erkenntnisse wurde zunächst der Polyester PET als geeignetes und technisch interessantes Substrat gewählt um Pfropfreaktionen auszuführen.

In weiterer Folge sollten auch auf anderen Polymeren Pfropfungen durchgeführt werden. Dabei sind vor allem PP und PS interessant, da sie einerseits wirtschaftlich relevant sind und andererseits über tertiäre C-H Gruppen in der Hauptkette verfügen, an denen Wasserstoff, wie mit Benzophenon, leicht abstrahiert werden kann.

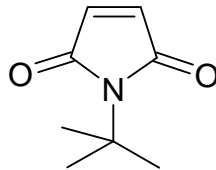


## Problemstellung

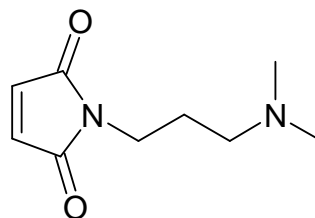
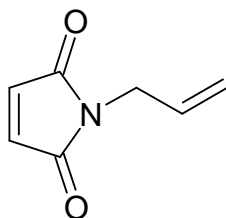
Die Eigenschaft der Maleinimide Wasserstoff von geeigneten Donormolekülen zu abstrahieren und so Radikale zu erzeugen wird schon seit Jahren erfolgreich zur photochemischen Härtung von Acrylatsystemen verwendet.

Bislang wurde aber noch nicht versucht diese Eigenschaft auch zur gezielten Oberflächenmodifikation von Polymeren einzusetzen. Es soll im Rahmen dieser Arbeit versucht werden Maleinimide auf unterschiedliche Substrate zu pflanzen. Das Hauptaugenmerk soll dabei auf Polymeren wie PET, PP und PS liegen, die neben ihrer kommerziellen Verbreitung über leicht zu abstrahierende Wasserstoffe verfügen.

Zunächst soll t-Butylmaleinimid als Modellverbindung verwendet werden, da hier keine intramolekulare Wasserstoffabstraktion möglich ist.



Durch Oberflächenmodifikation mit N-Allylmaleinimid soll eine bessere Haftung durch Copolymerisation der Allyldoppelbindung erreicht werden. Weiters sollen durch Einsatz von Dimethylaminopropylmaleinimid katalytisch aktive Zentren z.B. für Epoxidharze an Oberflächen gebracht werden.



## Allgemeiner Teil

### 1. Stand der Technik

Die Eigenschaft der Maleinimide aus einem angeregten Triplettzustand Wasserstoff zu abstrahieren wird schon länger zur photochemischen Härtung von Acrylat-systemen eingesetzt. Hierbei werden Maleinimide (in ca.1%iger Konzentration) mit einem geeigneten Wasserstoffdonor als Cointiator verwendet um eine Vernetzung mittels UV Licht zu erzielen. Hier zeigen Maleinimide ein wesentlich besseres H-Abstraktionsverhalten als herkömmliche Typ II Photoinitiatoren.<sup>12</sup>

Bei Verwendung von Maleinimiden mit einer Ester-, Urethan- oder Carbonat-funktionalisierung ist kein Cointiator notwendig. Diese verbessert die intramolekulare Wasserstoffabstrahlung am Maleinimid. Der Vorteil des Einsatzes von Maleinimiden ist, dass hier alle Komponenten vollständig in die Harzmatrix eingebaut werden und somit keine extrahierbaren Bestandteile vorhanden sind.<sup>13,15</sup>

Geeignete H-Donatoren für Maleinimide können auch in der Harzmatrix vorhanden sein. Es konnte gezeigt werden, dass Alkylether, tert. Amine, Alkohole oder Thiole geeignete Funktionalitäten sind.<sup>14</sup> Aliphatische Maleinimide zeigen bei einer Reaktion mit Alkoholen bzw. Alkylethern einen direkten H-Abstraktionsmechanismus während es bei einer Reaktion mit Vinylethern bzw. Aminen zuerst zu einem Elektronentransfer und erst im zweiten Schritt zu einem Protonentransfer kommt.<sup>15,16,17,18</sup>

#### H-Abstraktion an Alkoholen bzw. Alkylethern

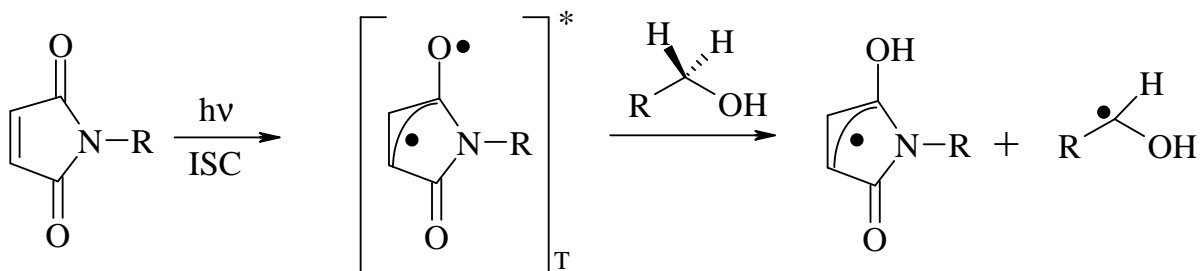
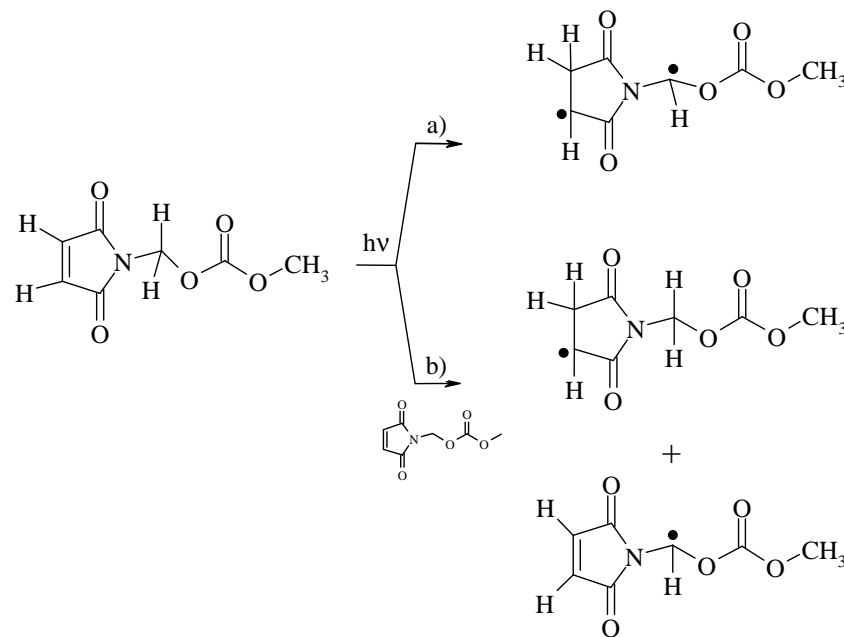


Abbildung 11: H-Abstraktion aliphatischer Maleinimide an Alkoholen bzw. Alkylethern

Das Maleinimid geht nach der Anregung vom Singulett durch ISC in den stabileren Triplettzustand über. Dieser führt beim Donormolekül eine Spaltung der C-H Bindung herbei (Abbildung 11). Die Bereitwilligkeit dazu ist hauptsächlich von den Substituenten des Kohlenstoffatoms abhängig. Je besser diese das Radikal stabilisieren können, desto leichter erfolgt dessen Bildung.

Wenn das Maleinimid in  $\alpha$ -Position zum Stickstoff Methylengruppen besitzt, kann es neben der intermolekularen Abstraktion zwischen Donor und Akzeptor (Maleinimid) auch zu einer intramolekularen Reaktion gemäß Abbildung 12 kommen.<sup>14</sup>



**Abbildung 12: Intra- (a) und intermolekulare (b) Wasserstoffabstraktion an Maleinimiden**

In der Literatur dokumentierte Messungen haben belegt, dass die Reaktionsgeschwindigkeiten der Photocopolymerisation der in Abbildung 13 gezeigten Maleinimide mit 1-Hydroxybutylvinylether tatsächlich stark von der Abstrahierbarkeit der Wasserstoffe in  $\alpha$ -Position zu dem/den Heteroatom(en) des Maleinimidalkylrestes abhängen. Es bilden sich alternierende Copolymere.<sup>19</sup>

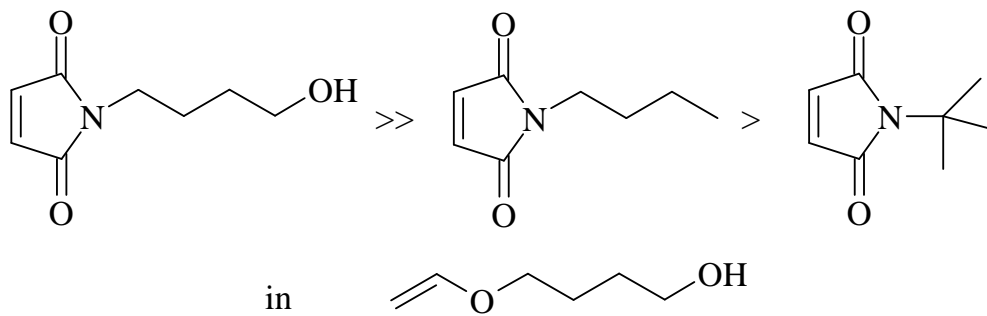


Abbildung 13: Reaktivität diverser Butyl-maleinimidderivate mit 4-Vinyl-oxy-butan-1-ol in Abhängigkeit der Wasserstoffdonorfähigkeit des aliphatischen Restes

### H-Abstraktion an Vinylethern bzw. Aminen

Die Wasserstoffabstraktion verläuft hier über einen zweistufigen Mechanismus<sup>20,21</sup> (Abbildung 14):

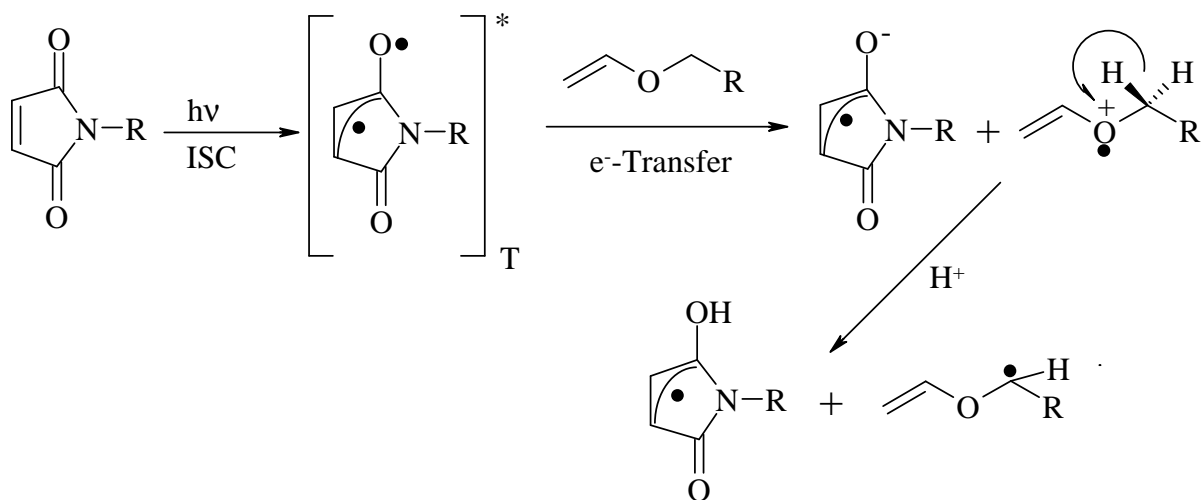


Abbildung 14: Photochemische Reaktion eines N-Alkylmaleinimids mit einem Vinylether über einen zweistufigen Übertragungsprozess

Das Maleinimid wird durch Absorption eines Photons in einen Tripletzustand angeregt, in welchem es zuerst vom Donor ein Elektron aufnimmt, und dadurch ein Radikal anion bildet. Durch die nachfolgende H-Abstraktion lagert es zum reaktiven allylartigen Succinradikal um.<sup>20</sup>

Bei diesen Abstraktionsreaktionen treten meist auch [2+2] Photocycloadditionen als Nebenreaktion auf. Diese finden ebenfalls aus dem Triplettzustand statt und stellen somit eine Konkurrenzreaktion zur Pfropfung dar<sup>22</sup>.

### Charge Transfer Complex (CTC) bei Verwendung arylsubstituierter Maleinimide

Bei arylsubstituierten Maleinimiden kommt es bei Anwesenheit geeigneter, elektronenreicher Donormoleküle zur Ausbildung eines Charge-transfer Komplexes. Dieser geht durch Bestrahlung in den angeregten Zustand („Exiplex“) über. In weiterer Folge findet keine Wasserstoffabstraktion statt, sondern es kommt je nach Lösungsmittel und Beschaffenheit der Substituenten zu radikalischen oder ionischen Polymerisationen<sup>23,24</sup> (Abbildung 15).

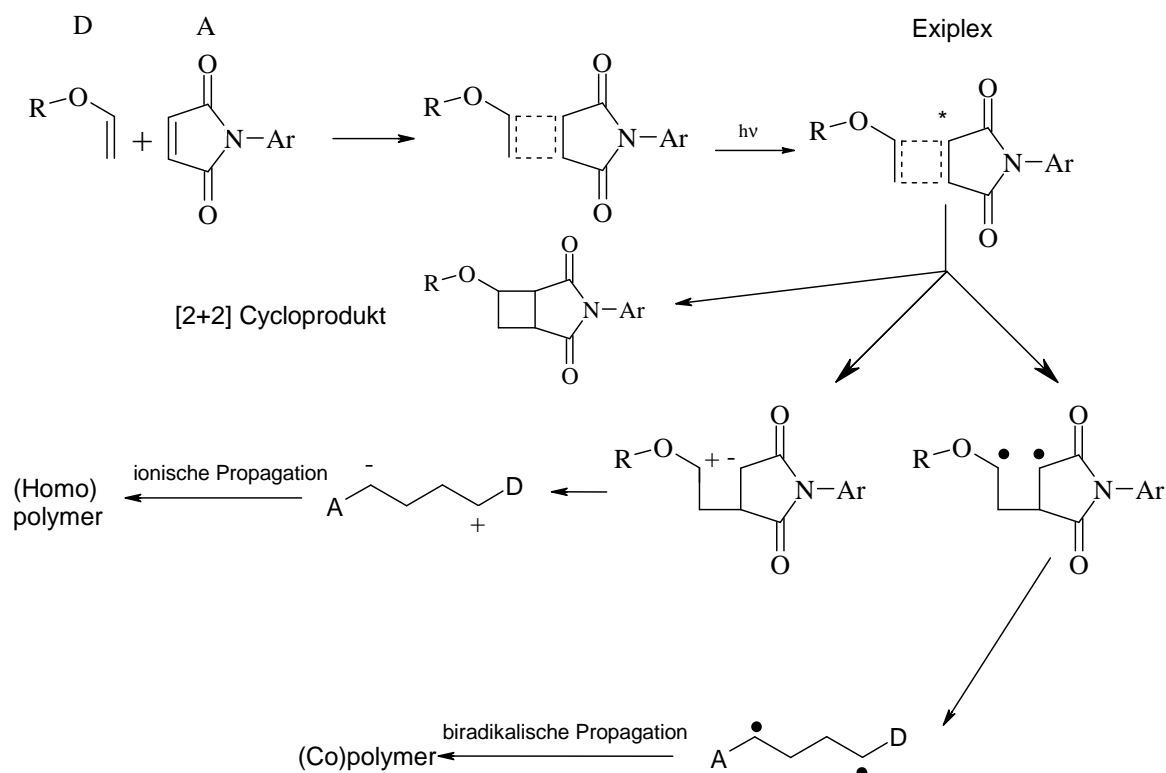


Abbildung 15: Bildung des Charge-transferkomplexes und der reaktiven Spezies<sup>23</sup>

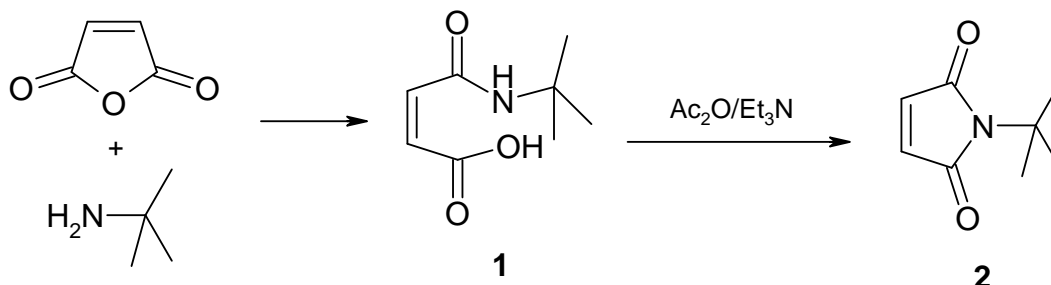
Die gezeigten Moleküle stellen mesomere Grenzstrukturen dar, der reale Zustand bewegt sich zwischen diesen Extremen.<sup>25</sup> Als Nebenreaktion tritt erneut eine photochemische [2+2] Cycloaddition auf.

Der Polymerisationsmechanismus wird in erster Linie durch die Wahl des Lösungsmittels und der Substituenten der Donor- bzw. Akzeptormoleküle beeinflusst.

Als Donormoleküle wurden in diesem Zusammenhang z.B. Vinylalkylether, p-Alkoxy Styrole und N-Vinylamide untersucht.<sup>16</sup>

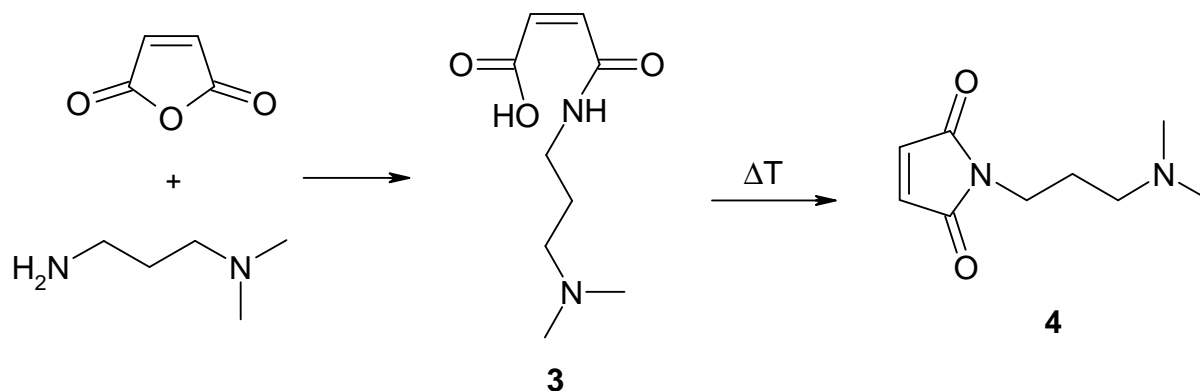
## 2. Synthese der N-substituierten Maleinimide

### 2.1 Synthese von 1-tert-Butyl-pyrrol-2,5-dion (N-tert-Butylmaleinimid, 2)<sup>29</sup>



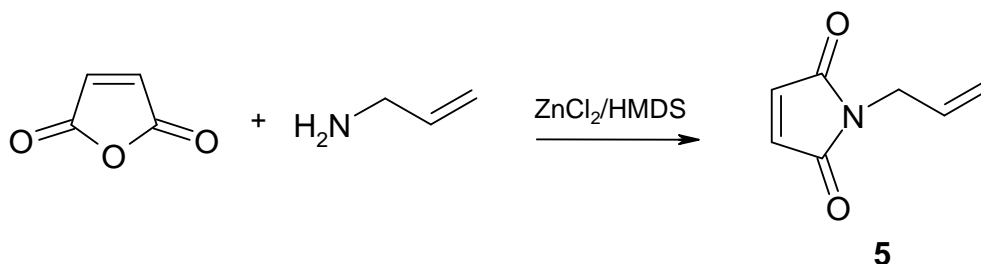
Für die Herstellung der Amidsäure **1** wurde Maleinsäureanhydrid (MSA) äquimolar mit dem Amin in abs. Toluol bei 55°C umgesetzt. Ohne weitere Reinigung wurde unter  $\text{Ac}_2\text{O}/\text{NEt}_3$  Katalyse der Ring zum gewünschten Imid **2** geschlossen. Dieses wurde nach destillativer Reinigung in 64% Ausbeute rein erhalten.

### 2.2 Synthese von 1-(3-Dimethylamino-propyl)-pyrrol-2,5-dion (N,N-Dimethylpropylmaleinimid, 4)<sup>31,32</sup>



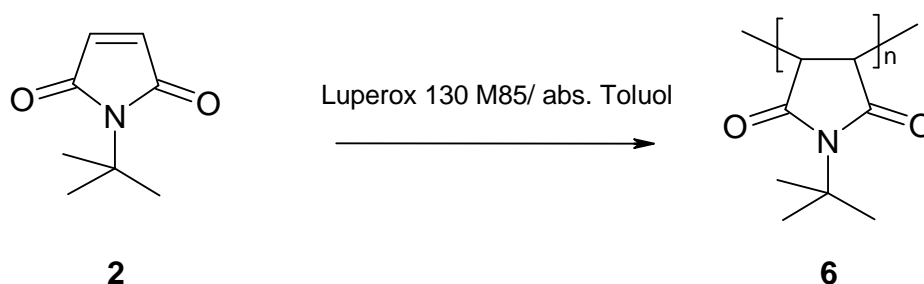
Zur Synthese des Maleinimids **4** wurde MSA mit einem Äquivalent N,N-Dimethylaminopropylamin zur Amidsäure **3** umgesetzt. Der Ringschluss erfolgte thermisch. Das Produkt wurde destillativ mit einer Ausbeute von 54% rein erhalten, erwies sich aber in weiterer Folge aufgrund der basischen Aminofunktionalität als extrem hydrolyseempfindlich.

### 2.3 Synthese von 1-Allyl-pyrrol-2,5-dion (N-Allylmaleinimid)<sup>33</sup>



MSA wurde mit einer äquimolaren Menge Allylamin und ZnCl<sub>2</sub>/Hexamethyldisilazan (HMDS) unter Rückfluss zum Allylmaleinimid **5** umgesetzt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte mittels Destillation, wobei **5** in 52% Ausbeute rein erhalten wurde.

### 2.4 Synthese von Poly (1-tert-Butyl-pyrrol-2,5-dion) (**6**)<sup>34</sup>



Für Vergleichzwecke wurde das Maleinimid **2** mit 1.2 mol% Luperox 130 M85 als Initiator unter N<sub>2</sub> Atmosphäre durch radikalische Polymerisation in abs. Benzol zum Homopolymer **6** umgesetzt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt aus Chloroform in Petrolether umgefällt. Das Polymer konnte so rein mit 96%iger Ausbeute erhalten werden. Die Charakterisierung erfolgte über <sup>1</sup>H und <sup>13</sup>C NMR Spektren.



### 3. Pfropfreaktionen auf PET

Da eine ausgezeichnete H-Abstraktionsfähigkeit an Methylengruppen neben Estern bekannt ist, wurde zunächst PET als geeignetes und technisch interessantes Substrat gewählt um Pfropfreaktionen auszuführen. Als Modellverbindung für die Pfropfreaktion wurde Maleinimid **2** gewählt, welches keine intramolekulare Wasserstoffabstraktion eingehen kann.

#### 3.1 Synthese des Photocyclisierungsproduktes **7**

Um diverse, bei der Bestrahlung auftretende Nebenprodukte seitens des Maleinimids charakterisieren zu können, erfolgte zunächst die Bestrahlung des reinen Maleinimids **2** in Acetonitril (0,21 mol/l). Dieses Lösungsmittel wurde gewählt, da es keine leicht zu abstrahierenden Wasserstoffatome besitzt.

Die Durchführung der Bestrahlung erfolgte mit einer UV Quelle der Firma Efos Novacure gemäß Abbildung 16, bei einer Wellenlänge von 250-450 nm und einer gewählten Intensität von 1500mW/cm<sup>2</sup>.

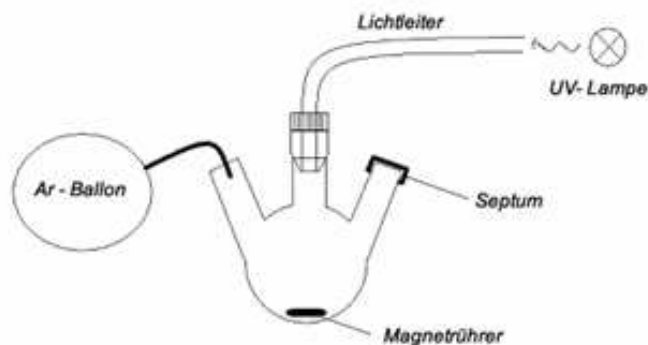
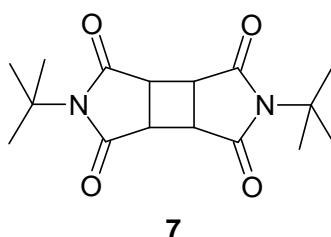


Abbildung 16: Bestrahlung mit Spotcure

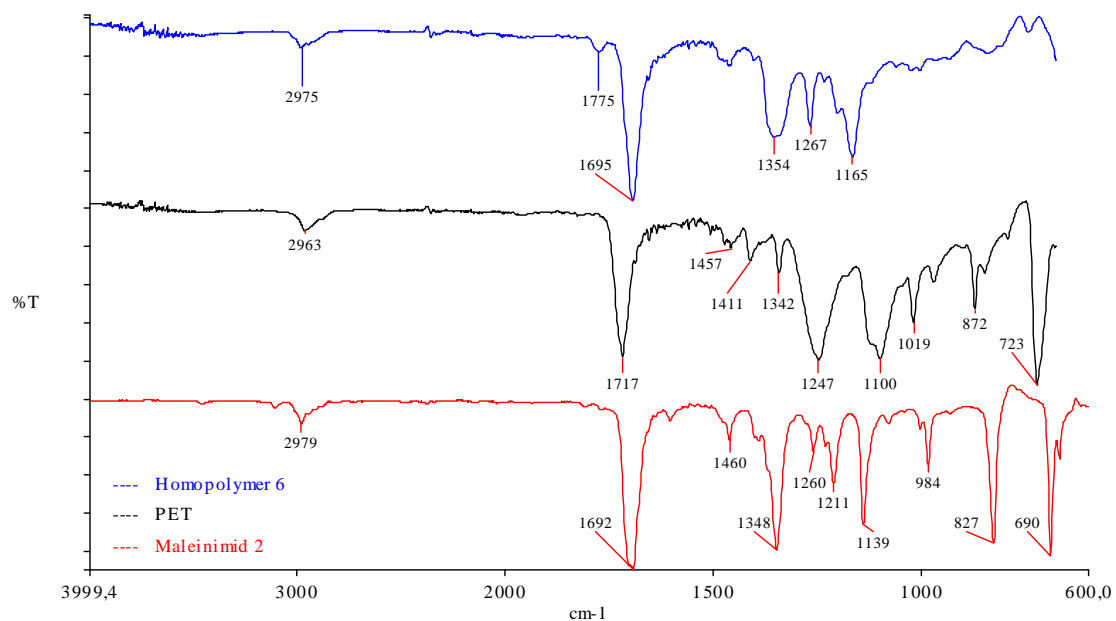
Nach zweistündiger Bestrahlung konnte das Photocyclisierungsprodukt **7** mit 5% Ausbeute isoliert werden, andere Nebenprodukte oder Homopolymer **6** konnten nicht detektiert werden.



### 3.2 Pfropfung von Maleinimid 2 (MI 2)

Der Verlauf der Pfropfreaktion sollte zunächst mittels ATR-IR Messungen verfolgt werden. Proben einer handelsüblichen PET Overheadfolie (Dicke 0.1 mm) wurden mit Wasser, Methanol und Petrolether gereinigt. Nach Aufnahme der IR Spektren wurden sie für 10 Minuten in eine 0.1 molare Lösung von Maleinimid 2 in Toluol getaucht und über Nacht im Dunklen getrocknet. Die Proben wurden nach einer neuerlichen Messung in einer Inertgaskammer unter N<sub>2</sub> für 15 Minuten (150 W Hereaus Hg Hochdrucklampe, 6 cm Abstand)<sup>26</sup> bestrahlt und nach gründlicher Reinigung mit Isopropanol erneut spektroskopisch untersucht.

Da anzunehmen ist, dass sich eventuelle Pfropfprodukte IR-spektroskopisch ähnlich dem Homopolymer verhalten, erfolgte die Auswahl der für die Analytik geeigneten Banden durch Vergleich der IR Spektren von PET, und dem Homopolymer 6 (Abbildung 17).



**Abbildung 17: Vergleich der ATR-IR Spektren von PET, Homopolymer 6 und MI 2**

Die für die Analytik in Frage kommenden Banden müssen intensiv sein und dürfen nicht von Banden der Pfropfgrundlage überlagert werden, wodurch die für Succinimide charakteristische Bande bei 1775 cm<sup>-1</sup> wegfällt. Das für eine t-Butyl Gruppe typische Signal bei 1354 (-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> Deformationsschwingung) kann ebenfalls nicht herangezogen werden, da aufgrund der geringen Substanzmenge auf der

Oberfläche eine Überlagerung durch die PET Bande bei  $1342\text{ cm}^{-1}$  zu erwarten ist. Als einzige Möglichkeiten bleiben somit das Signal bei  $1165\text{ cm}^{-1}$  bzw. die Schulter bei  $1201\text{ cm}^{-1}$ .

Wie sich jedoch herausstellte konnte durch den Tauchvorgang nicht genügend Material auf die Oberfläche aufgebracht werden um im IR Spektrum einen signifikanten Unterschied zur reinen PET Folie zu erkennen. (Abbildung 18)

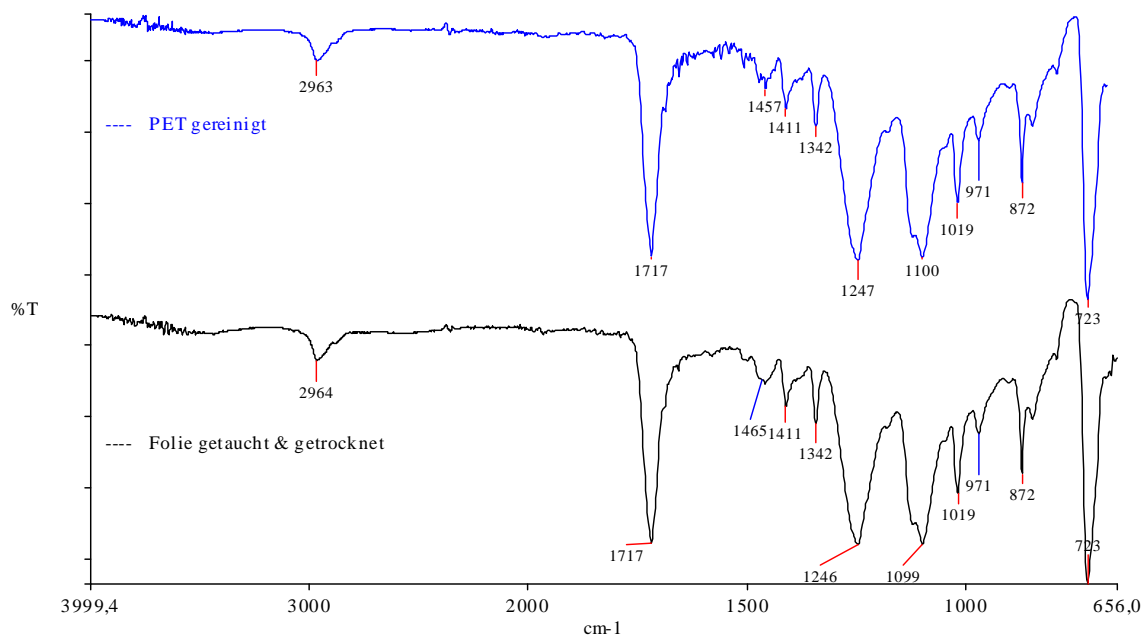


Abbildung 18: IR Spektren vor und nach dem Tauchprozess

Um genügend Substanzmenge auf die Folie zu bringen wurde daher die von Ranby entwickelte „Bulk Surface photografting polymerization“ adaptiert.<sup>9</sup>

Auf eine PET Folie wurde ein Tropfen von Maleinimid **2** aufgetragen und mit einer zweiten Folie bedeckt. Das Ergebnis ist ein gleichmäßiger dünner Film, der beide Polymerschichten gleich benetzt und den Luftsauerstoff ausschließt. Nach der Bestrahlung wurden beide Folien gründlich mit Isopropanol extrahiert. Wie aus Abbildung 19 ersichtlich konnte jedoch auch in diesem Fall kein Pfropfprodukt detektiert werden.

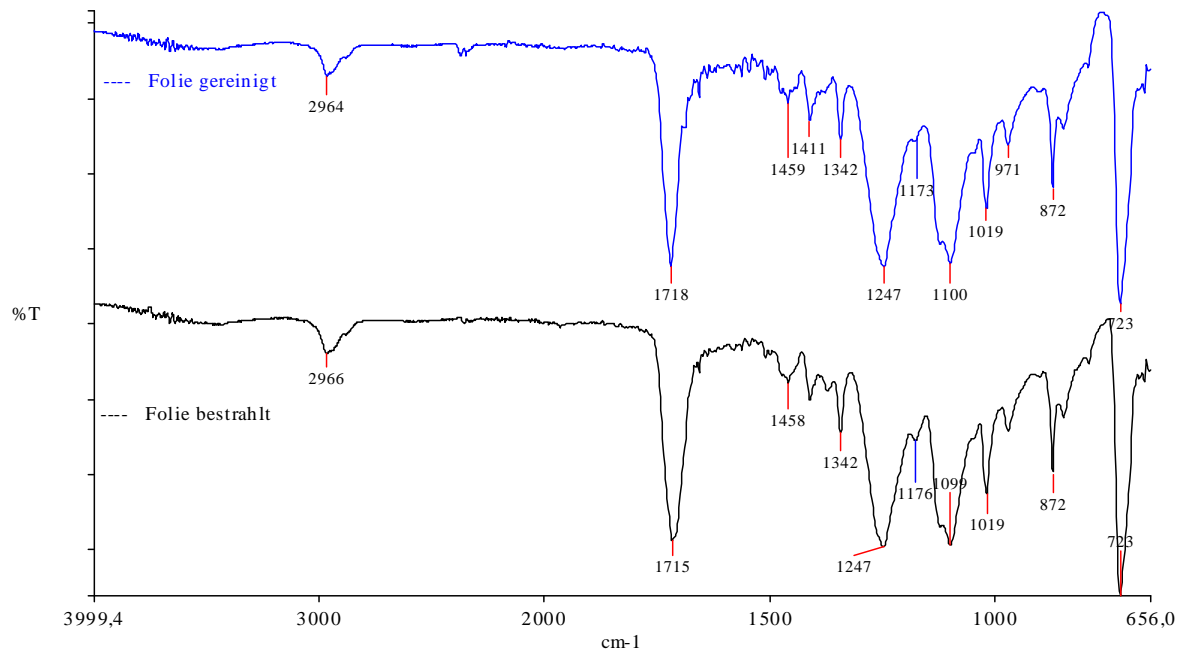


Abbildung 19: Pfpfresultat nach dem "Bulk Surface Grafting" Verfahren

Da aufgrund der hohen Grundabsorption von PET im Bereich zwischen  $1204\text{ cm}^{-1}$  und  $1165\text{ cm}^{-1}$  eine Detektion kleiner Mengen an Pfpfprodukt generell schwierig ist, wurde von der IR Analytik Abstand genommen und versucht mittels indirekter Verfahren etwaige Pfpfprodukte nachzuweisen.

### 3.3 Pfpfung von Maleinimid 5

Eine andere Möglichkeit eine Pfpfung nachzuweisen, ist die Verbesserung der Haftung zweier Folien durch eine chemische Bindung von, an der Polymeroberfläche verankerter reaktiver Gruppen und einer aufgetragenen, härtbaren Harzmatrix. (Abbildung 20)

Der Prüfvorgang besteht im Biegen von Folien über zylindrische Dornen definierter Durchmesser, wobei der Durchmesser der Messdorne immer geringer wird. Der Durchmesser jenes Dorns, bei dem die Beschichtung reißt oder sich vom Untergrund ablöst wird als Messwert angegeben. (Dornbiegeversuch nach DIN 53152, Abbildung 21).

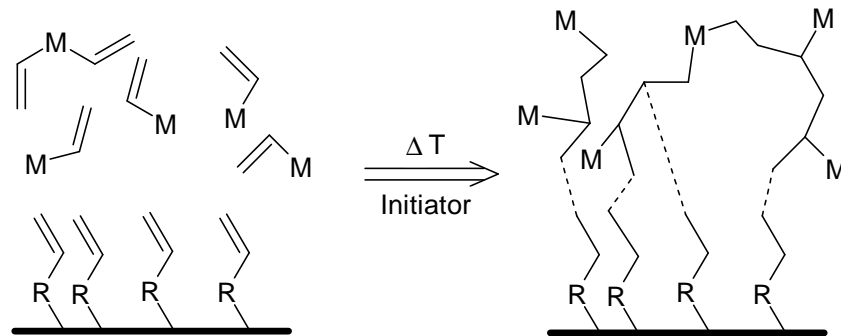


Abbildung 20: Quervernetzung des Harzes mit funkt. Gruppen an der Polymeroberfläche

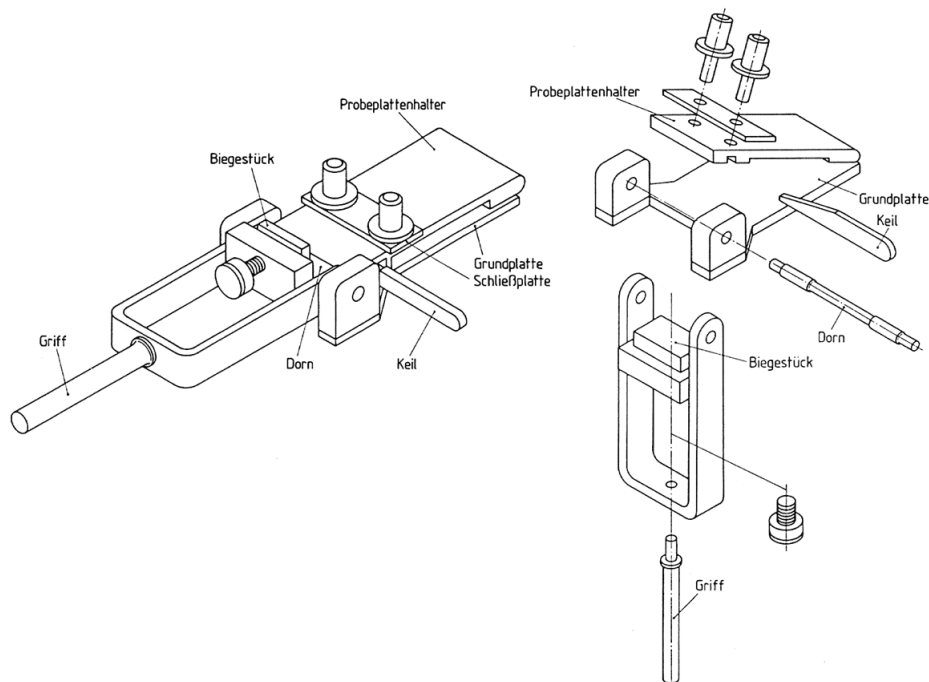
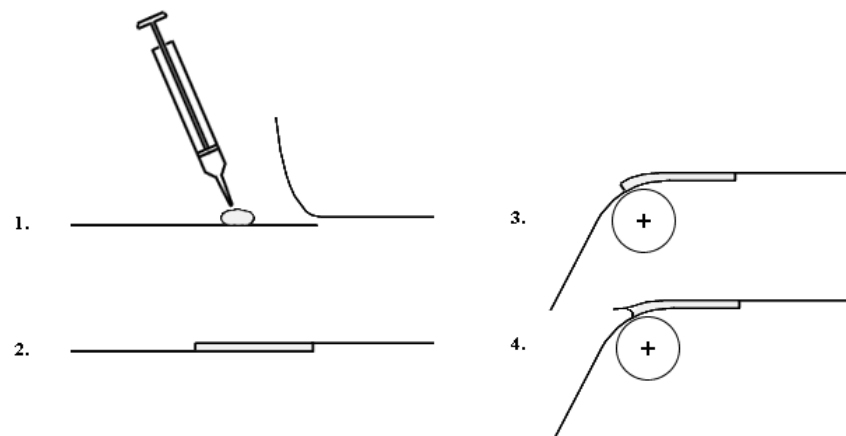


Abbildung 21: Dornbiegeversuch mit zylindrischen Dornen

Im vorliegenden Fall wurde dafür das allylmodifizierte Maleimid **5** auf PET Probekörper (60×40 mm) gepfropft. Dazu wurden die Folien fünf Minuten in 0.1 molare Lösung von **5** in Toluol getaucht und nach der Trocknung für fünf Minuten bestrahlt (150 W Hg Hochdrucklampe, 6 cm Abstand).<sup>9</sup>

Nach gründlicher Reinigung mit Acetonitril und Trocknung im Vakuum für zehn Stunden wurden die Probekörper auf einer Fläche von 15×40 mm mit 0.3 ml eines ungesättigter Polyesters (Dobeckan<sup>®</sup> MF 8001 NV) miteinander verklebt. Zum Entfernen von Lufteinschlüssen und zur Vereinheitlichung der Harzmenge wurden die Probekörper zehn Minuten mit einem 800 g Gewicht gepresst und danach zwei Stunden bei 150°C gehärtet. Die erkalteten Probekörper wurden auf ihre Haftung untersucht. (Abbildung 22)



**Abbildung 22: Durchführung des Dornbiegeversuchs**

Die in Tabelle 1 angegebenen Werte sind als Durchschnittswerte dreier Messungen zu verstehen.

**Tabelle 1: Dorndurchmesser beim Riss der Beschichtung bzw. Verklebung**

	Dorndurchmesser [mm]
PET unbehandelt	9,33
PET modifiziert	10

Da keine signifikanten Unterschiede festzustellen waren, wurde das System modifiziert.

Um eine größere Menge an Maleinimid auf die Oberfläche aufzubringen, wurden die Probenkörper mit einer 0.1 molaren Lösung von **5** in Dichlormethan besprüht. Weiters wurden, um eine Inhibierung der Pfropfreaktion durch Luftsauerstoff auszuschließen, die Proben 30 Minuten in einer Inertgaskammer unter  $N_2$  Atmosphäre bestrahlt. Die weitere Probenbehandlung erfolgte wie zuvor.

Auf diese Weise konnte allerdings mit einem Durchschnittswert von 12 mm eine Verschlechterung gegenüber der unmodifizierten Vergleichsprobe (9 mm) beobachtet werden.

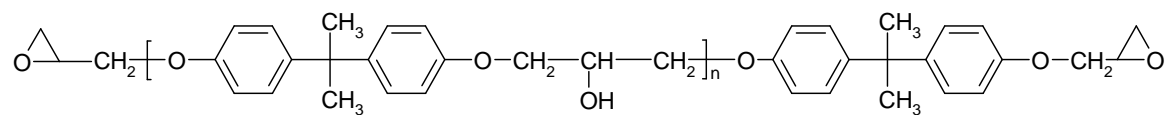
Da für dieses Verfahren eine relativ große Dichte an gepfropften Maleinimid erforderlich ist um einen signifikanten Unterschied zu erkennen, wurde Augenmerk auf

Nachweismethoden gelegt bei denen bereits katalytische Mengen funktioneller Gruppen zu einer signifikanten Systemänderung führen.

### 3.4 Pfpfung von Maleinimid 4

Eine weitere Möglichkeit eine Pfpfung nachzuweisen besteht in der Oberflächenmodifizierung mit katalytischen Gruppen wie tert. Aminen und Untersuchung der dadurch auftretenden Gelierung von z.B. Epoxidharzen.

Epoxidharze sind oligomere Verbindungen mit mehr als einer Epoxidgruppe pro Molekül bzw. deren Duroplaste, für deren Herstellung meist Bisphenol A und Epichlorhydrin eingesetzt wird.



Eine lang bekannte und gängige Methode zur Härtung von Epoxiden ist der Einsatz katalytischer Mengen tertiärer Amine bei Raumtemperatur. Das Amin reagiert hierbei mit der Epoxidgruppe unter Ringöffnung und der Bildung von Alkoholatanionen, welche die anionische Polymerisation der Epoxide initiieren. (Abbildung 23)

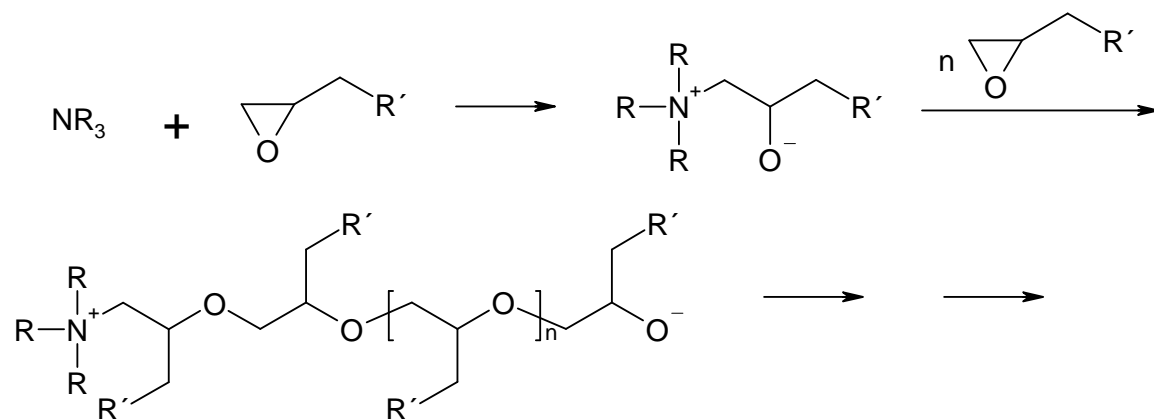


Abbildung 23: Anionische Polymerisation von Epoxiden

Als Kriterium für die beginnende Aushärtung bzw. Vernetzung eines Systems wird im Allgemeinen der Gelpunkt angegeben. Dieser entspricht dem Schnittpunkt der Speichermodulkurve  $G'$  (proportional zur reversibel speicherbaren Energie) und der Ver-

lustmodulkurve  $G''$  (proportional zur irreversibel in Wärme umgewandelten Energie). Beide Module werden mittels Oszillationstest am Platte/Platte Rheometer ermittelt.

In der Praxis enthalten Epoxide bereits Initiatoren, die eine Aushärtung bei höheren Temperaturen bewirken. Die Anwesenheit von tertiären Aminen führt zu einer Erniedrigung der Gelzeit gegenüber dem ursprünglichen System. (Zeit bei der unter isothermen Bedingungen der Gelpunkt erreicht wird).

Dieser Effekt sollte benützt werden um Pflöpfprodukte auch in geringsten Mengen auf PET Folien nachweisen zu können. Für die Pflöpfung wurde das, mit einem tertiären Amin funktionalisierte Maleinimid **4** verwendet.

Als Ausgangsmaterial für die Beschichtungsversuche dienten handelsübliche Overheadfolien aus PET (45x45 mm, Stärke 0.1 mm). Als Epoxidharz wurde Epoxilite<sup>®</sup> H1005 verwendet. Die Proben wurden fünf Minuten in eine 0.1 molare Lösung von **4** in absolutem Toluol getaucht und anschließend mit einer UV Lampe des Typs Heraeus bei 8mW/cm<sup>2</sup> (6cm Abstand) für 30 Minuten in einer Inertgaskamer bestrahlt. Die Hydrolyseempfindlichkeit des Maleinimids machte den Einsatz eines absoluten Lösungsmittels notwendig. Nach sorgfältiger Reinigung mit Chloroform wurde die Probe gemäß Abbildung 24 an der unteren Platte des Rheometers fixiert. Dies ist bei einer oszillierenden Messung unerlässlich, führte aber bei Erwärmung auf Mess-temperatur zu Wölbungen der Folie und damit zu ungleichmäßigem Kontakt mit der Heizplatte. Da auch eine Fixierung bei Messtemperatur keine Verbesserung der Situation brachte, konnten keine reproduzierbaren Ergebnisse erzielt werden.

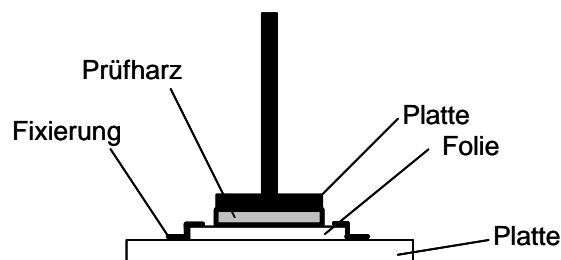


Abbildung 24: Versuchsanordnung Platte-Platte Rheometer



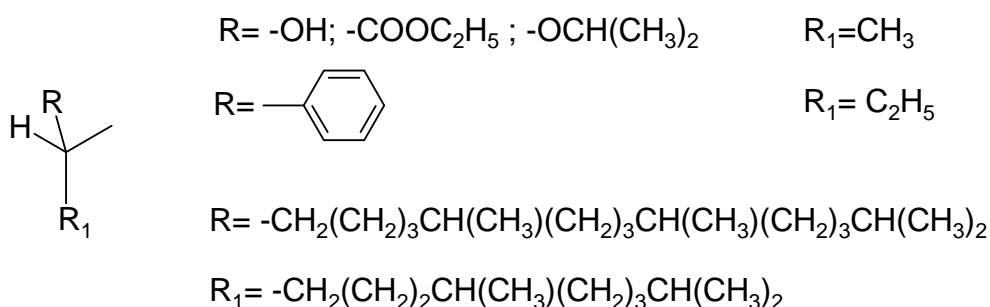
### 3.5 Pfropfung auf Benzoessäureethylester

Um eine bessere analytische Handhabung zu erreichen wurde der Pfropfversuch mit Benzoessäureethylester als Modellverbindung für PET wiederholt. Nach fünfstündiger Bestrahlung von 0.02 mol/l Maleinimid **2** in Acetonitril im Photoreaktor (Molverhältnis Maleinimid/Ester = 1:50) konnte mittels GC kein Pfropfprodukt detektiert werden. NMR spektroskopische Untersuchungen der Reaktionslösung lieferte keinen Hinweis auf die Bildung von Homopolymer **6** und somit auf eine erfolgte Wasserstoffabstraktion. Es konnte jedoch das Photocyclisierungsprodukt **7** säulenchromatografisch mit 40%iger Ausbeute isoliert werden.

Somit muss davon ausgegangen werden, dass PET als Substrat für photochemische Pfropfreaktionen mit N-substituierten Maleinimiden ungeeignet ist.

## 4. Pfropfreaktionen auf Modellverbindungen

Um festzustellen in wie weit das nicht nachzuweisende Pfropfergebnis eine Folge der funktionellen Gruppen des Substrats ist, wurde deren Einfluss auf die Pfropfreaktion untersucht. Dabei kamen zunächst Verbindungen des Typs



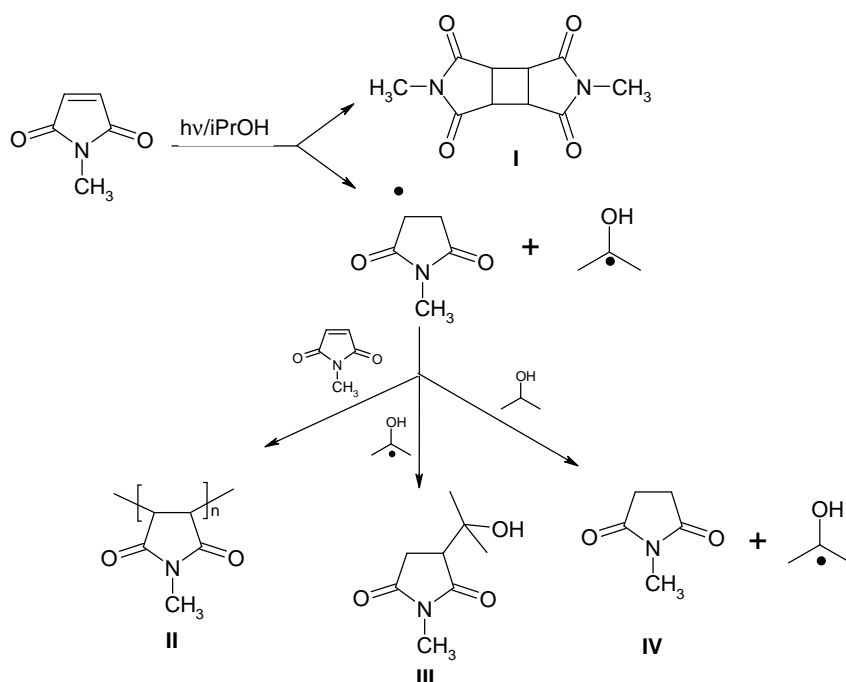
zum Einsatz, da die für die homolytische Spaltung der C-H Bindung benötigte Energie bei tertiären Systemen wesentlich geringer ist als bei vergleichbaren primären oder sekundären.

Isopropanol, ein Modell für Polyvinylalkohol, wurde als Substrat ausgewählt um die Reaktivität von t-Butylmaleinimid bei photochemischen Pfropfreaktionen zu untersuchen. Pfropfungen auf Isopropanol wurden mit anderen Maleinimiden bereits erfolgreich durchgeführt.<sup>27</sup> Die Verwendung von Isobuttersäureethylester als Modell für

Acrylatpolymere soll klären ob eine Maleinimidpfropfung neben Ester generell möglich ist und ob bzw. wie weit ein aromatisches System wie in PET diese Reaktion beeinflusst. Als Modellverbindungen für PS und PP wurden 2-Phenylbutan bzw. Squalan verwendet. Da Ether im Allgemeinen ebenfalls gute Donatoren für H Abstraktionen sind wurde auch Diisopropylether als Modellverbindung eingesetzt.

#### 4.1 Pfropfreaktion auf Isopropanol.

Das Verhalten von Methylmaleinimid in Isopropanol unter photochemischen Bedingungen wurde bereits eingehend untersucht (Schema 2).<sup>27</sup> Neben dem Pfropfprodukt (III) in 70%iger Ausbeute konnten hier die Poly- bzw. Oligomere des Maleinimids (II) sowie das [2+2] Cycloadditionsprodukt (I) nachgewiesen werden. Andere Nebenprodukte waren nur in Spuren vorhanden und konnten mittels GC-MS detektiert aber nicht isoliert werden.



Schema 2: Hauptreaktionsprodukte beim Pfropfung auf Isopropanol<sup>27</sup>

Um festzustellen ob sich Maleinimid **2** bei Bestrahlung in Isopropanol wie N-Methylmaleinimid verhält und ein 1:1 Pfropfprodukt bildet<sup>27</sup> wurde eine Lösung von Maleinimid **2** in Isopropanol (Molverhältnis Maleinimid:Isopropanol = 1:350) bestrahlt.

Nach 60 Minuten wurde Pfropfprodukt **8** säulenchromatografisch mit 18%iger Ausbeute isoliert. (Abbildung 25)

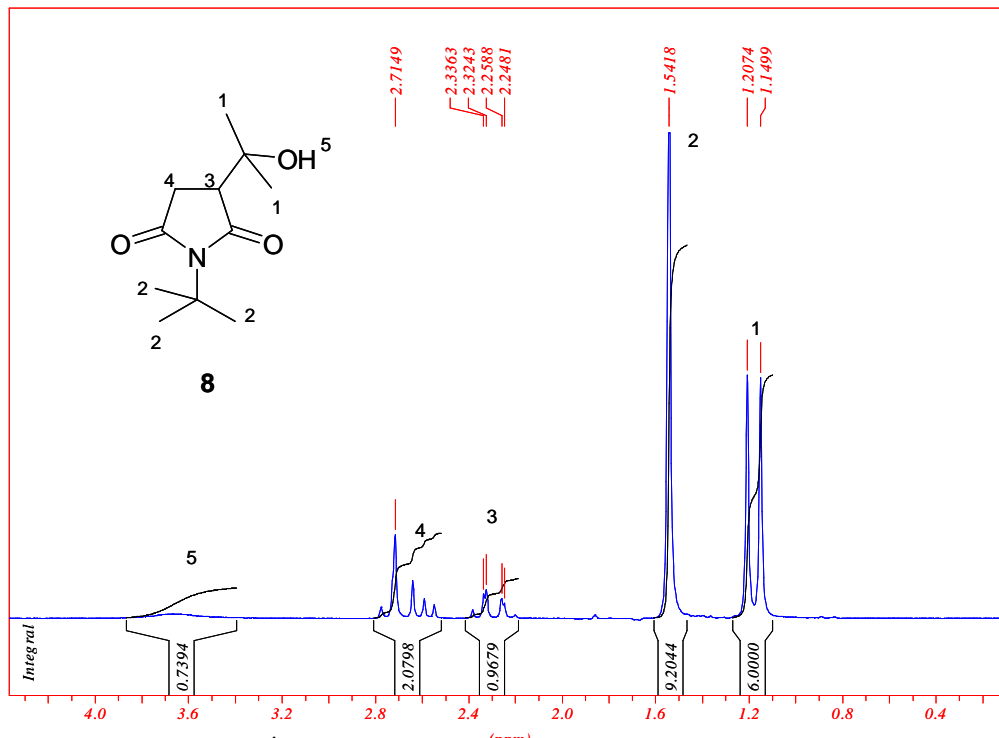
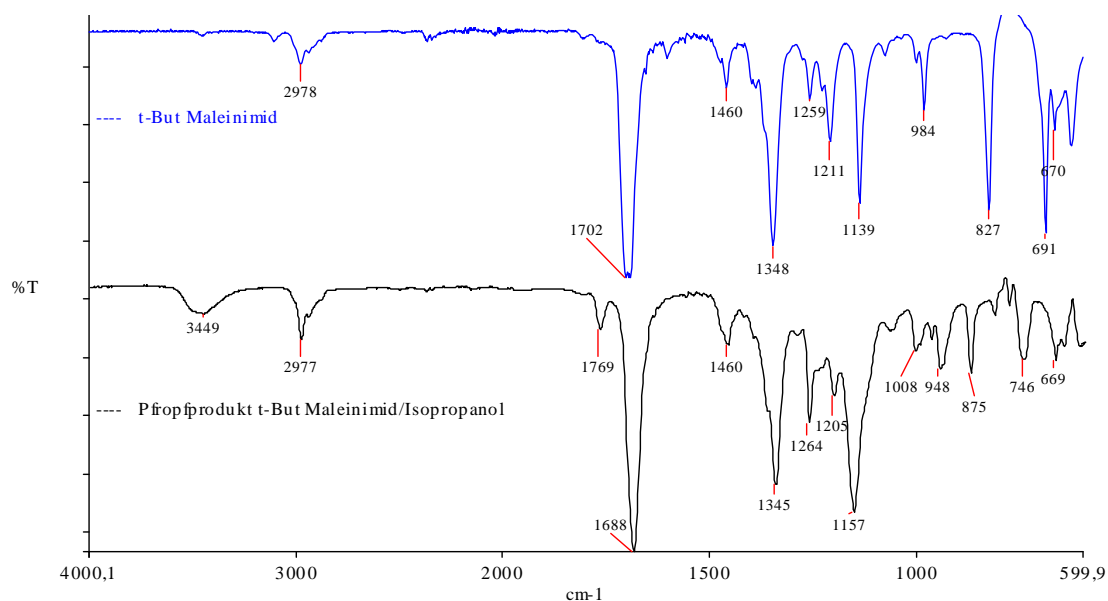


Abbildung 25: <sup>1</sup>H Spektrum des Pfropfprodukts Isopropanol/t-But Mi

Die Pfropfreaktion lässt sich auch anhand der IR Spektren feststellen. Charakteristisch für die erfolgte Pfropfung ist eine Zunahme der Intensität der C=O Bande bei 1769 cm<sup>-1</sup>, das Verschwinden der C=C-H Valenzschwingung bei 3105 und die breite OH Schwingung bei 3449 cm<sup>-1</sup>. Des Weiteren ist im Fingerprintbereich des Pfropfprodukts eine charakteristische Abnahme der für Maleinimide typischen Bande bei 691 cm<sup>-1</sup> zu beobachten. (Abbildung 26).



**Abbildung 26: Vergleich der ATR IR Spektren vor und nach der Pfropfung**

In weiterer Folge wurden nun kinetische Untersuchungen mit Maleinimid **2** durchgeführt.

## 4.2 Kinetische Untersuchungen an Modellverbindungen

### 4.2.1 Untersuchungen an Isopropanol

Die Substrate wurden lösungsmittelfrei mit Maleinimid **2** (Molverhältnis Substrat zu Maleinimid = 25:1) photochemisch umgesetzt. Die Bestrahlung erfolgte mittels Spot-cure (Intensität 1500mW/cm<sup>2</sup>, 250-450 nm), wobei nach jeweils 5, 20, 60 und 120 Minuten Proben gezogen wurden. Die Abnahme des Maleinimidpeaks und die Zunahme etwaiger Pfropfprodukte wurden mittels GC bzw. GC-MS verfolgt. Als interne Referenzverbindung wurde Hexamethyldisiloxan (HMDSO) verwendet.

Um den Einfluss intramolekularer Wasserstoffabstraktion auf die Pfropfausbeute zu untersuchen, wurden analoge Versuchsserien mit Allylmaleinimid **5** durchgeführt.

Zur besseren Vergleichbarkeit der Konzentrationsabnahmen wurden die Reaktionsraten nach 5 Minuten wie in Formel 1 angegeben berechnet.

**Formel 1: Berechnung der Reaktionsrate**

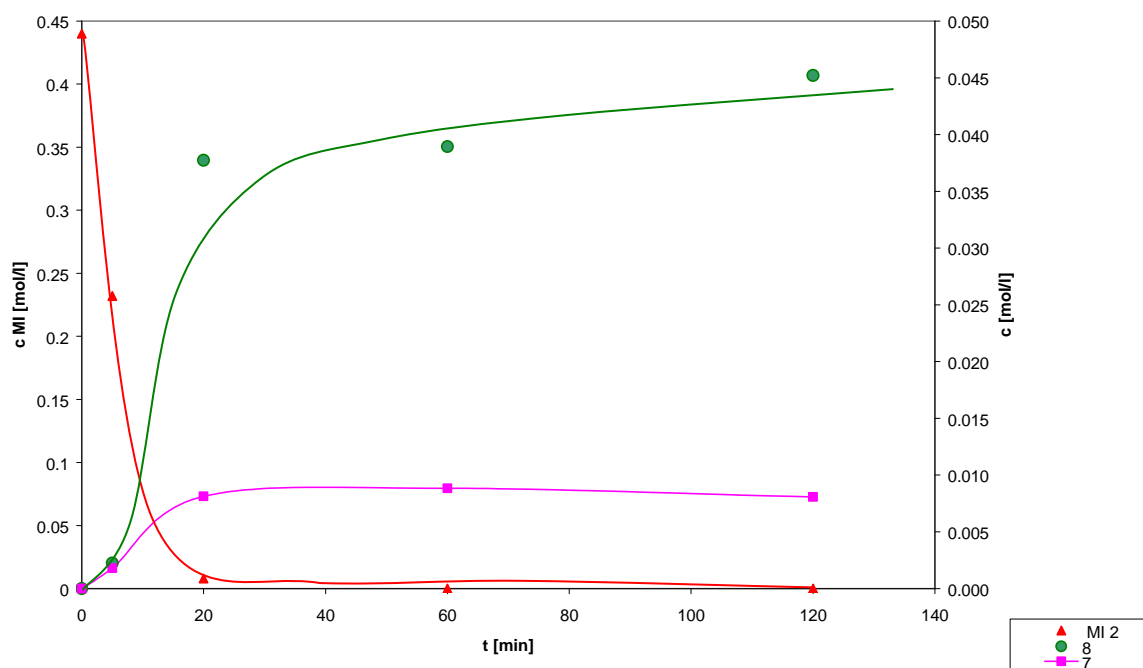
$$R_M = \frac{c_{t_0} - c_{t_1}}{\dot{t}} \quad R_M : \text{Molare Reaktionsrate} [\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$$

$c_{t_0}$  [mol/l]: Maleinimidkonzentration zum Zeitpunkt  $t_0$

$c_{t_1}$  [mol/l]: Maleinimidkonzentration zum Zeitpunkt  $t_1$

$\dot{t}$ : Bestrahlungsdauer [s]

Nach 5 Minuten Bestrahlung konnte beim System MI **2**/Isopropanol eine starke Abnahme der Maleinimidkonzentration beobachtet werden. Zu diesem Zeitpunkt lagen aber weder größere Mengen an Photocyclisierungsprodukt **7**, Pfropfprodukt **8** noch anderer oligomerer Verbindungen vor. Die stärkste Zunahme an Pfropfprodukt **8** fand erst im Zeitraum zwischen 5 und 20 Minuten statt. Die Zunahme von Pfropfprodukt und Photocyclisierungsprodukt sind in Diagramm 1 auf der Sekundärachse dargestellt.



**Diagramm 1: Vergleich Maleinimidabnahme/Pfropfproduktzunahme**

Um festzustellen welche Reaktionen das Maleinimid **2** noch eingeht wurde bei einem neuerlichen Versuch die Bestrahlung nach 5 Minuten abgebrochen und nach Abddestillieren des Alkohols vom Rückstand ein  $^1\text{H}$  NMR aufgenommen.

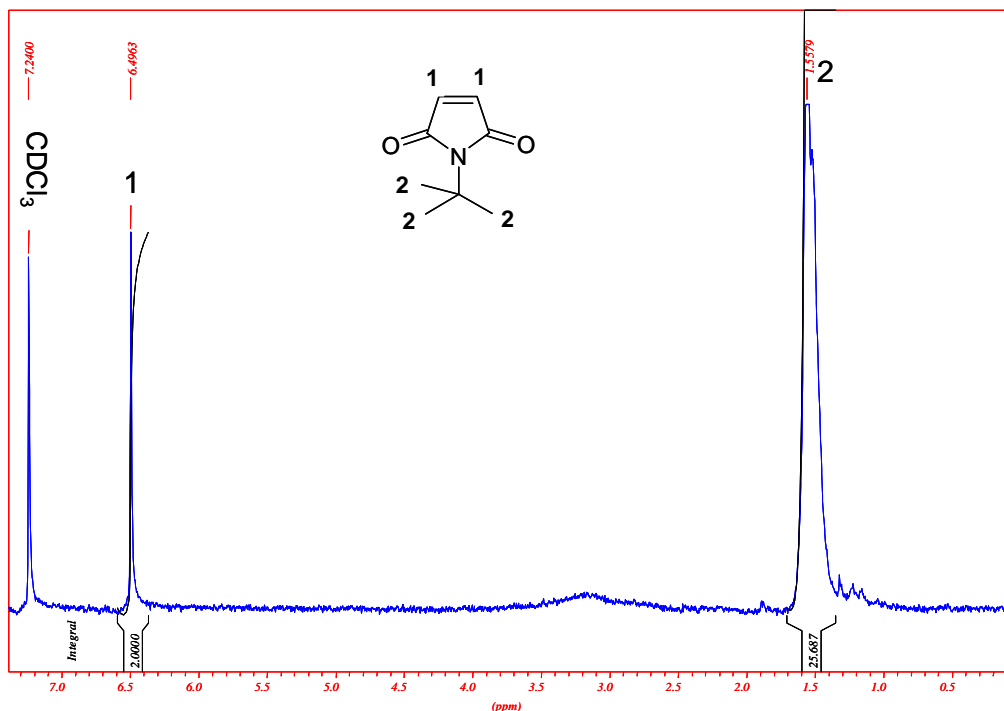
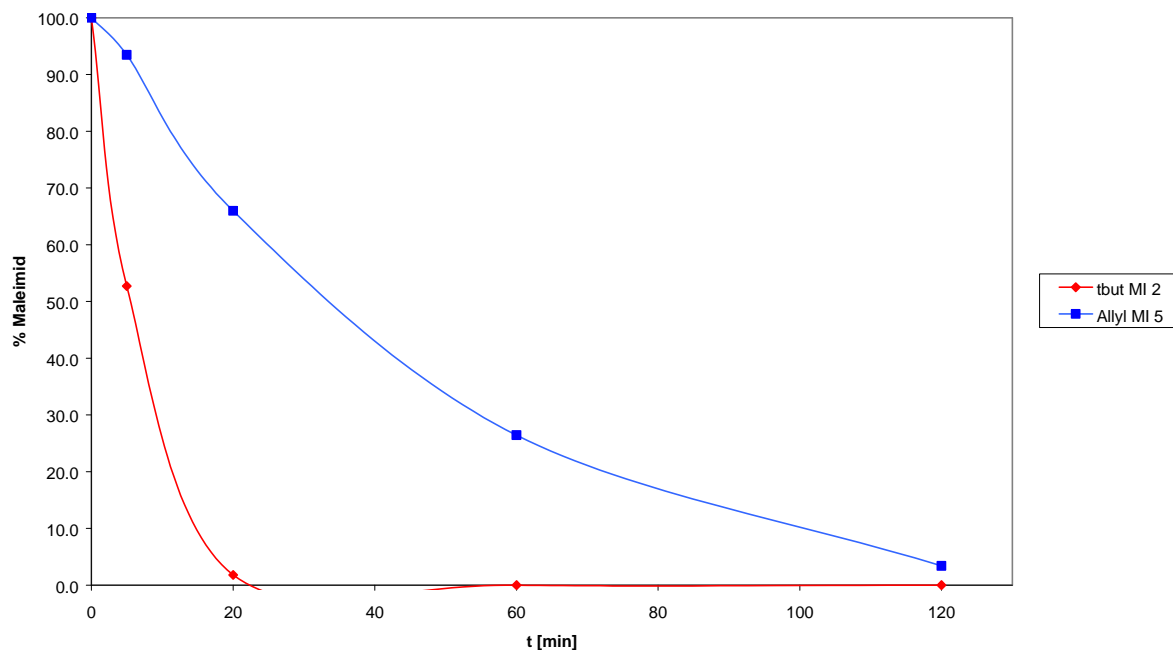


Abbildung 27: Reaktionsprodukte nach fünfminütiger Bestrahlung

Abbildung 27 zeigt, dass es innerhalb der ersten 5 Minuten zu keiner Bildung von Pfropfprodukt **8** und Photocycloprodukt **7** kommt. Das breite Signal zwischen 3.5 und 2.6 ppm zeigt aber, dass während dieses Zeitraumes bereits die Bildung von Homopolymer stattgefunden hat.

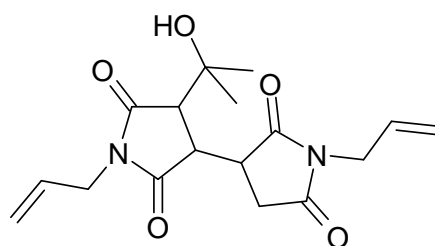
Somit ist anzunehmen, dass die Homopolymerbildung gegenüber der Pfropfreaktion bevorzugt ist. Weiters fällt die Ausbeute an Pfropfprodukt bei Verwendung von Maleinimid **2** mit 18% auch wesentlich geringer aus als bei der Verwendung von Methylmaleinimid (70%).<sup>27</sup> Der Grund ist vermutlich sterischer Natur und hängt mit der Größe der t-Butylgruppe des Maleinimids zusammen.

In weiterer Folge wurden Photochemie und Photoreaktivität von Allylmaleinimid **5** untersucht und mit MI **2** verglichen. Die Durchführung erfolgte analog zur Pfropfreaktion mit MI **2**



**Diagramm 2: Abnahme der Maleinimide 2 und 5 bei Pfropfung auf Isopropanol**

Bei Verwendung von Maleinimid **5** (Diagramm 2) konnte bereits nach 5 Minuten eine deutliche Trübung der Reaktionslösung festgestellt werden. Nach 120 Minuten Bestrahlung konnte säulenchromatographisch nur eine minimale Menge (1%) des 2:1 Pfropfprodukts **9** isoliert werden. Es konnten keine weiteren unbekanntenen Produkte durch GC-Analyse gefunden werden.



**11**

Der in der Reaktionslösung vorhandene Niederschlag konnte NMR spektroskopisch nicht analysiert werden, da dieser unlöslich war.

Im IR Spektrum (Abbildung 28) zeigt sich, dass die entstandene Verbindung über die gleiche Carbonylschwingung bei  $1690\text{ cm}^{-1}$  wie MI **5** verfügt.

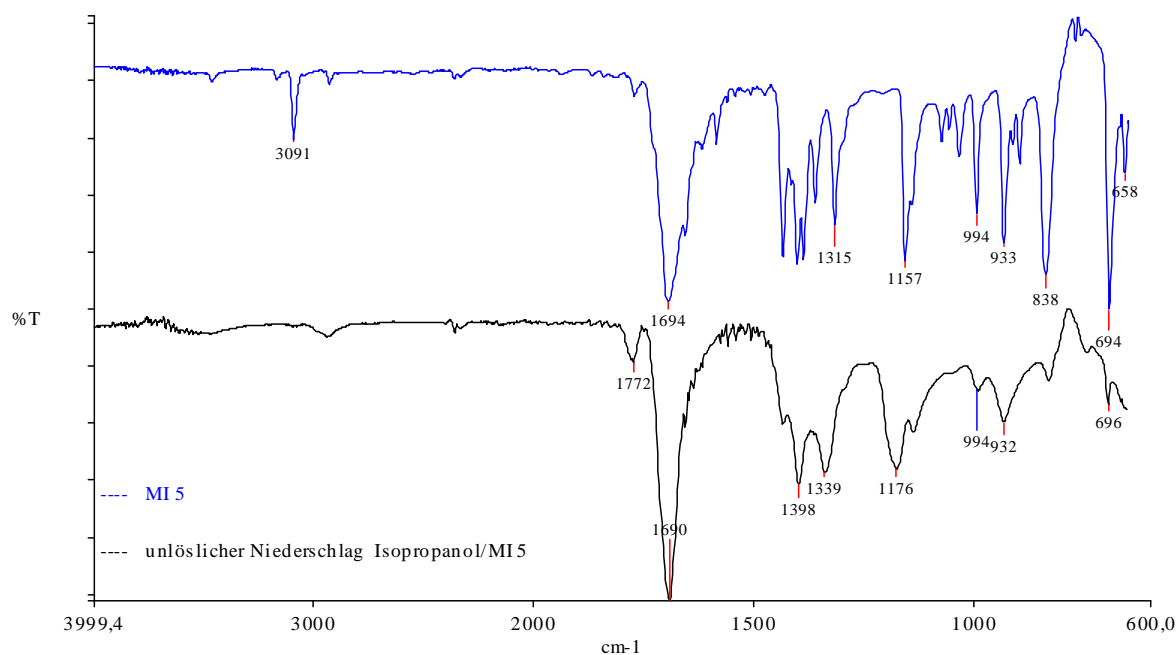


Abbildung 28: Vergleich der IR Spektren von 5, 8 mit dem unlöslichen Niederschlag

Die für C=C Bindungen typischen Signale (Tabelle 2) wurden bei diesem Produkt jedoch nicht mehr gefunden. Somit liegt die Vermutung nahe, dass es sich hierbei um ein quervernetztes Polymer handelt.

Tabelle 2: Charakteristische IR-Schwingungen von Maleinimid 5

funktionelle Gruppe	Wellenzahl [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Art
Vinyl	1656	C=C stretch
	994	C-H, out of plane deformation CH
	834	C-H, out of plane deformation CH <sub>2</sub>

Wie aus den Reaktionsraten in Tabelle 3 ersichtlich, ist die Abnahme der Maleinimidkonzentration bei Verwendung von Maleinimid 2 deutlich größer als bei der Verwendung von Maleinimid 5.

Tabelle 3: Reaktionsraten bei Pfropfung auf Isopropanol

Maleinimid	$R \cdot 10^6$ [ $\text{mol/l} \cdot \text{s}$ ]
2	693
5	83



#### 4.2.2 Untersuchungen an Diisopropylether

Maleinimid **2** wurde in Diisopropylether (Molverhältnis Maleinimid : Ether = 25:1) photochemisch umgesetzt. Bestrahlung und Probenentnahme erfolgten analog der Untersuchung an Isopropanol

Die Verwendung von Maleinimid **2** führte in erster Linie zur Bildung von Homopolymer, welches mittels  $^1\text{H}$  NMR nachgewiesen werden konnte. In geringen Mengen (ca. 3%) konnte auch das Photocyclisierungsprodukt **7** säulenchromatografisch isoliert werden. Obwohl kein Pfropfprodukt detektiert wurde, deutet die Bildung von Homopolymer eindeutig auf eine erfolgreiche Wasserstoffabstraktion hin. Diese These wird durch den vollständigen Umsatz des Maleinimids nach 120 Minuten Bestrahlung bestätigt. (Diagramm 3).

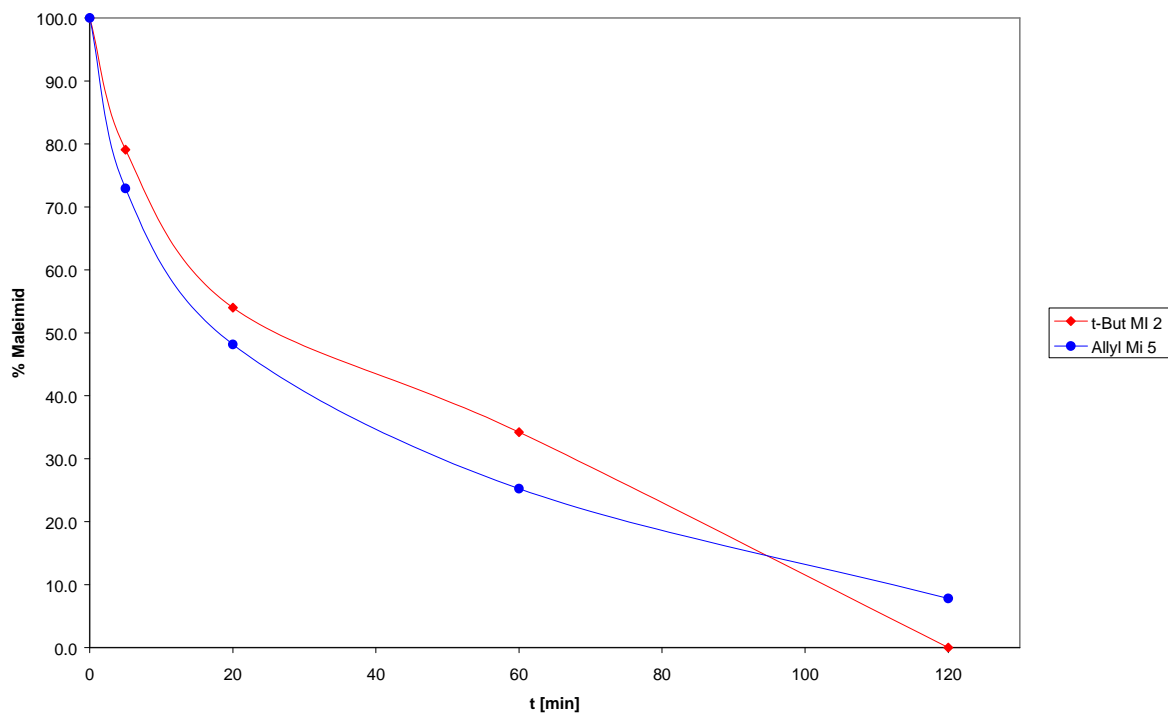


Diagramm 3: Pfropfung auf Diisopropylether

Die Verwendung von **5** lieferte erneut einen unlöslichen Niederschlag.

Tabelle 4 zeigt die Reaktionsraten bei Pfropfung von Maleinimid **2** bzw. **5**.

**Tabelle 4: Reaktionsraten bei Pfropfung von Maleinimiden 2 bzw. 5 auf Diisopropylether**

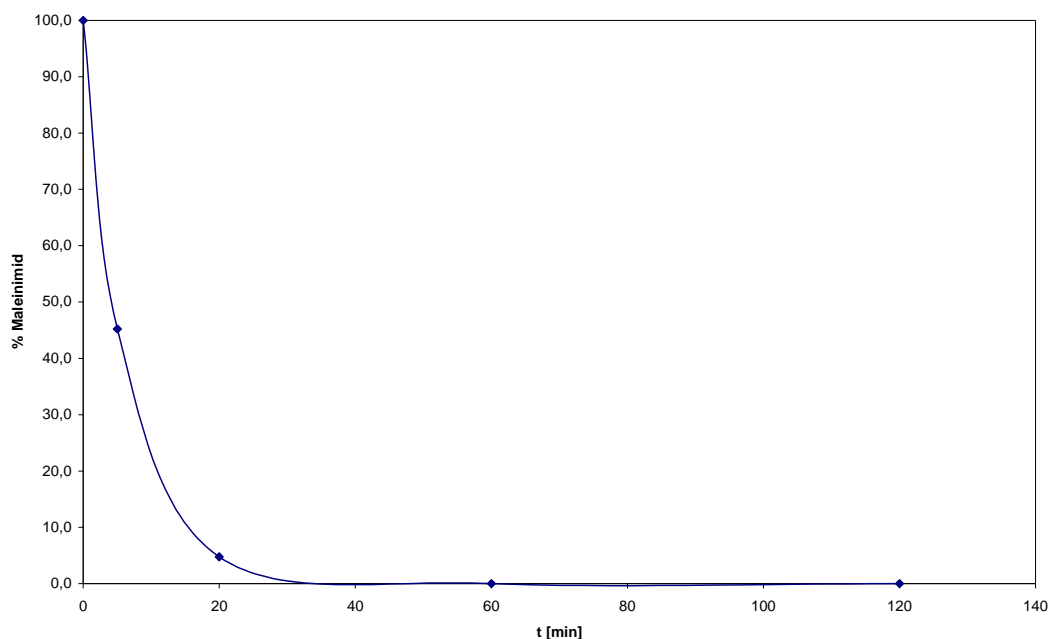
Maleinimid	R *10 <sup>6</sup> [mol/l*s]
<b>2</b>	183
<b>5</b>	197

### 4.2.3 Untersuchungen an Squalan

Squalan wurde als Modellverbindung für Polypropylen ausgewählt. Die Durchführung der Pfropfreaktion mit MI **2** erfolgte analog den zuvor beschriebenen Systemen.

Wie in Diagramm 4 ersichtlich zeigt die Kurve der Maleinimidabnahme eine ähnliche Tendenz wie beim System Isopropanol/MI **2**. Nach Abtrennung des Squalans durch Kugelrohrdestillation wurden im Rückstand mittels <sup>1</sup>H NMR neben Photocycloprodukt **7** und Homopolymer **6** noch immer intensive Squalan Signale detektiert. Um auch letzte Reste der unmodifizierten Modellverbindung abzutrennen wurde der Rückstand noch für einige Stunden an der Kugelrohrdestillationsanlage belassen. Um festzustellen ob es sich bei den zuvor gefundenen Signalen um modifiziertes Squalan handelt, musste zunächst Homopolymer **6** abgetrennt werden.

Eine Fällung durch Petrolether wie sie bei früheren Arbeiten praktiziert wurde<sup>28</sup> kam allerdings nicht in Frage, da Homopolymer **6** in Petrolether verhältnismäßig gut löslich ist. Eine säulenchromatografische Trennung war ebenfalls nicht möglich, da die Substanzen mittels Dünnschichtchromatographie nicht detektiert werden konnten.



**Diagramm 4: Abnahme von MI 2 bei Pfropfung auf Squalan**

Das Vorhandensein von Homopolymer und die starke Maleinimidabnahme deuten zumindest auf eine erfolgte Wasserstoffabstrahlung an der Modellverbindung hin.

Die Reaktionsrate, verglichen mit dem System MI 2/ Isopropanol ist Tabelle 5 zu entnehmen.

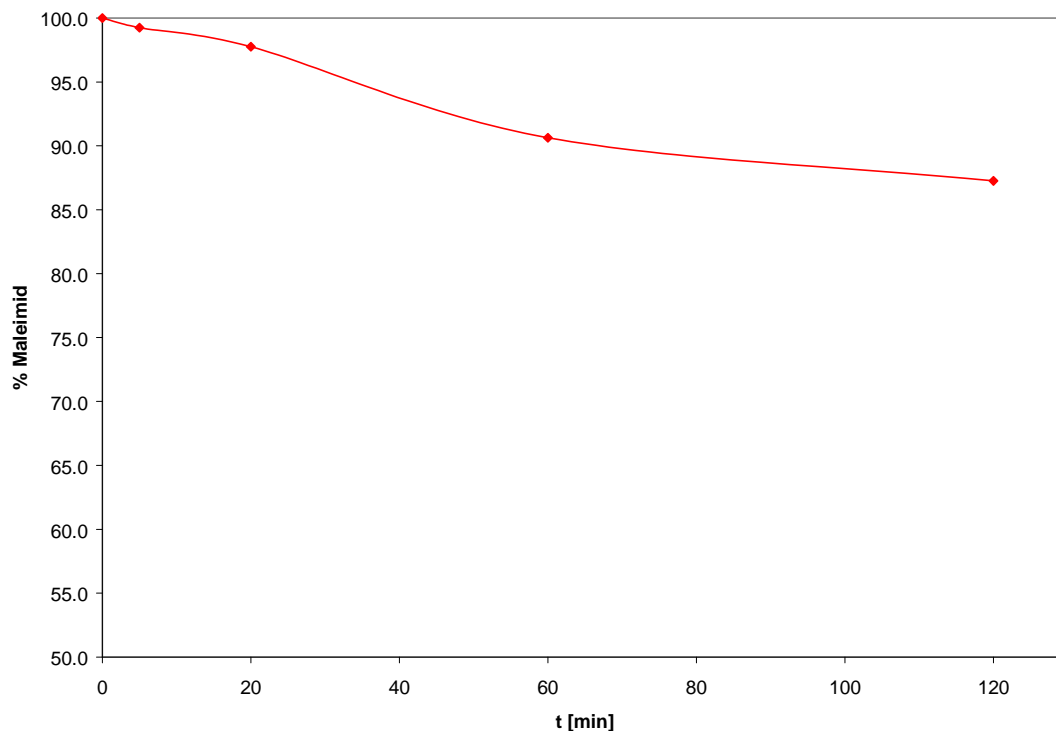
**Tabelle 5: Vergleich der Reaktionsraten bei Pfropfung von MI 2 auf Isopropanol bzw. Squalan**

Substrat	R *10 <sup>6</sup> [mol/l*s]
Squalan	40
Isopropanol	693

#### 4.2.4 Untersuchungen an Isobuttersäureethylester

Bei Verwendung von Maleinimid 2 (Bestrahlung und Probennahme analog dem System MI 2/Isopropanol) konnte nach 120 Minuten eine Abnahme der Maleinimidkonzentration von etwa 10% (Diagramm 5) festgestellt werden.

Neben dem Photocyclisierungsprodukt 7 (ca. 7% isoliert) konnten keine weiteren Produkte, insbesondere kein Homopolymer nachgewiesen werden. Da dies ein Hinweis auf eine fehlende Wasserstoffabstraktion ist, wurden keine weiteren Untersuchungen mit anderen Maleinimiden durchgeführt.



**Diagramm 5: Pfpfung von Maleinimid 2 auf Isobuttersäureethylester**

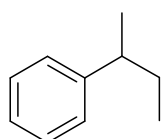
Es konnte hiermit gezeigt werden, dass anders als bei einem esterfunktionalisierten Maleinimid bei reinen Estern keine Aktivierung benachbarter Methylengruppen auftritt. Wie aus den Reaktionsraten in Tabelle 6 zu erkennen ist, ist die Abnahme der Maleinimidkonzentrationen im Vergleich zum System MI 2/Isopropanol deutlich kleiner.

**Tabelle 6: Reaktionsraten bei Pfpfung von MI 2 auf Isobuttersäureethylester**

Substrat	$R \cdot 10^6$ [mol/l*s]
Isobuttersäureethylester	7
Isopropanol	693

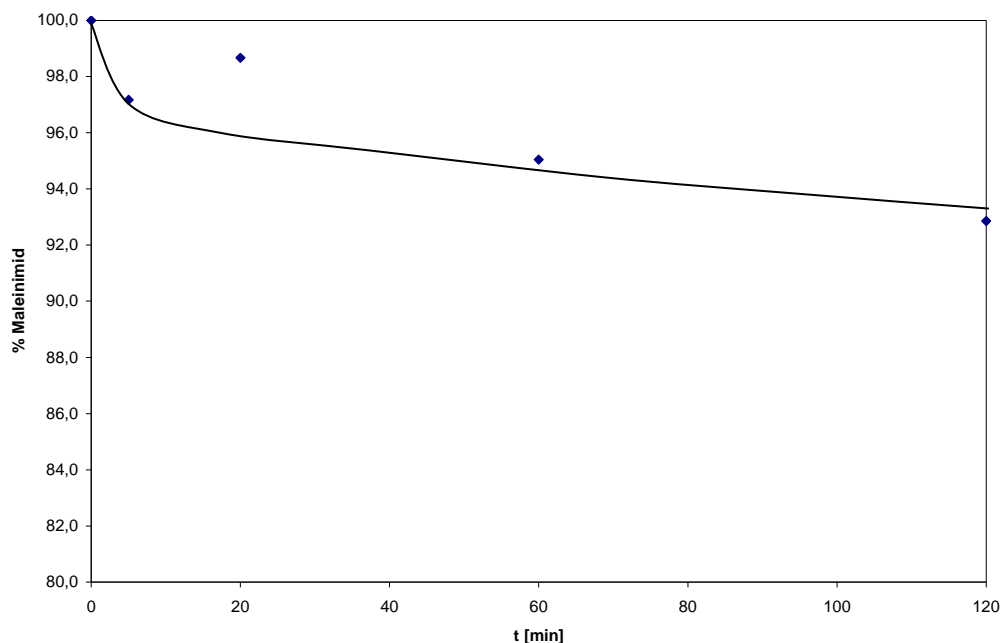
#### 4.2.5 Untersuchungen an 2-Phenylbutan

Als Modellverbindung für Polystyrol wurde 2-Phenylbutan verwendet.



**2-Phenylbutan**

Die Verwendung von Maleinimid **2** (Bestrahlung und Probennahme analog dem System MI **2**/Diisopropylether) führte nach 120 Minuten zu einer Abnahme der Maleinimidkonzentration von 7%. (Diagramm 6)



**Diagramm 6: Abnahme von MI 2 bei Pfropfung auf 2-Phenylbutan**

Auch hier wurden neben dem Photocyclisierungsprodukt **7** (ca. 5% isoliert) keine weiteren Produkte, insbesondere kein Homopolymer gefunden. Das bedeutet, dass auch im Falle von 2-Phenylbutan und in weiterer Folge auch bei Polystyrol keine Wasserstoffabstrahierung stattfindet. Ein Vergleich der Reaktionsraten bei Pfropfung von MI **2** auf Isobuttersäureethylester bzw. 2-Phenylbutan ist in Tabelle 7 angeführt.

**Tabelle 7: Vergleich der Reaktionsraten bei Pfropfung von MI 2**

Substrat	R *10 <sup>6</sup> [mol/l*s]
Isobuttersäureethylester	7
2-Phenylbutan	13

## 5. Pfropfreaktion auf Polyvinylalkohol

Wie durch die vorangegangenen Kinetikversuche gezeigt, kann mit **MI 2** eine erfolgreiche Pfropfreaktion auf Isopropanol durchgeführt werden.

Deshalb sollte als nächster Schritt die Pfropfreaktion auf Polyvinylalkohol (PVA) durchgeführt werden. Im Gegensatz zu PET besitzt dieser keine, für die IR Detektion störenden Carbonylgruppen, sodass ein Nachweis über die intensive C=O Bande des Maleinimids bei  $1700\text{ cm}^{-1}$  möglich ist. Um das zu gewährleisten ist ein hoher Verseifungsgrad des PVA notwendig. Dieser wurde mittels  $^1\text{H NMR}$  bestimmt (92%).

### 5.1 Pfropfreaktion in Lösung

Um einen Umsatz besser nachweisen zu können, wurde die Reaktion zuerst homogen in Lösung durchgeführt. Um die Löslichkeit sowohl von Polyvinylalkohol als auch Maleinimid zu gewährleisten, muss für die Pfropfversuche ein Lösungsmittelgemisch aus Wasser und Acetonitril (69%Vol  $\text{H}_2\text{O}$ , 31%Vol  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) eingesetzt werden. Da für eine gleichmäßige Bestrahlung der Probe eine gute Umwälzung der Flüssigkeit erforderlich ist, wurde um eine geringe Viskosität zu erreichen ein Polyvinylalkohol mit geringem Molekulargewicht (7480 g/Mol) verwendet.

Zu einer 4%igen wässrigen Polyvinylalkohollösung wurden 10 Mol% Maleinimid **2** (gelöst in  $\text{CH}_3\text{CN}$ ), bezogen auf die Hydroxygruppen des Polymers, zugegeben.

Die Reaktionslösung wurde für 120 Minuten in einem Photoreaktor (380 ml Volumen, 150 W) bestrahlt. Am Ende der Bestrahlungsdauer konnte eine Trübung der Reaktionslösung festgestellt werden.

Da Polyvinylalkohol in Wasser gut, in organischen Lösungsmitteln aber nicht löslich ist, sollte durch Umfällen in einem organischen Lösungsmittel eine Abtrennung des unmodifizierten Polymers von etwaigen Pfropfprodukten möglich sein.

Die Abtrennung des reinen Polyvinylalkohols sollte zunächst durch Fällung in Aceton erfolgen. Modifiziertes Polymer das dabei in Lösung blieb sollte im nächsten Schritt aus Chloroform gefällt werden. Dieses ist im Vergleich zu Aceton wesentlich apolarer

und zugleich ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für Homopolymer **6** und Photocyclisierungsprodukt **7**.

In der Praxis konnte so jedoch nur ein Teil des in Aceton ausgefallenen Polyvinylalkohols abgetrennt werden, große Teile blieben als Emulsion in Lösung. Deshalb wurden sämtliche Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand zunächst mit Chloroform und in weiterer Folge mit Aceton mehrmals extrahiert.

Ein  $^1\text{H}$  NMR Spektrum der  $\text{CHCl}_3$  Fraktion ergab eine Mischung aus Homopolymer **6**, Photocyclisierungsprodukt **7** und Maleinimid **2**. Letztere konnten säulenchromatografisch mit 5 bzw. 8 %iger Ausbeute erhalten werden. Die Extraktion mit Aceton führte hingegen zu keinem Eluat.

Im nächsten Schritt sollte nun der bei der Lösungsmittlextraktion übrig gebliebene Rückstand auf gefropftes Maleinimid untersucht werden. Dabei stellt im  $^1\text{H}$  NMR die t-Butyl Gruppe von Maleinimid **2** (1.48 ppm in  $\text{DMSO-d}_6$ ) aufgrund ihrer Intensität einen idealen Indikator für eine etwaige Pfropfung dar, da sie durch ihre hohe Intensität die Möglichkeit bietet auch geringe Spuren an gefropftem Maleinimid nachzuweisen.

In der Praxis zeigte sich, dass es beim vorliegenden System zu einer Überlagerung des t-Butyl Signals durch die breite  $\text{CH}_2$  Bande des Polyvinylalkohols (Abbildung 29) kommt, sodass zur Auswertung schließlich das  $^{13}\text{C}$  Spektrum herangezogen werden musste. Das für die t-Butyl Gruppe im  $^{13}\text{C}$  typische Signal bei 28 ppm konnte jedoch nicht gefunden werden.

Da sich während der Bestrahlung Homopolymer bildete, kann aber davon ausgegangen werden, dass eine Wasserstoffabstraktion am Polymer stattfindet. Da aber, wie im Kinetikversuch gezeigt, die Homopolymerbildung gegenüber der Pfropfung bevorzugt ist, fällt die Anzahl der gefropften Einheiten wahrscheinlich unter die Nachweisgrenze im  $^{13}\text{C}$  NMR. IR Analysen zeigten ebenfalls keine signifikante Änderung im Bereich um  $1700\text{ cm}^{-1}$ .

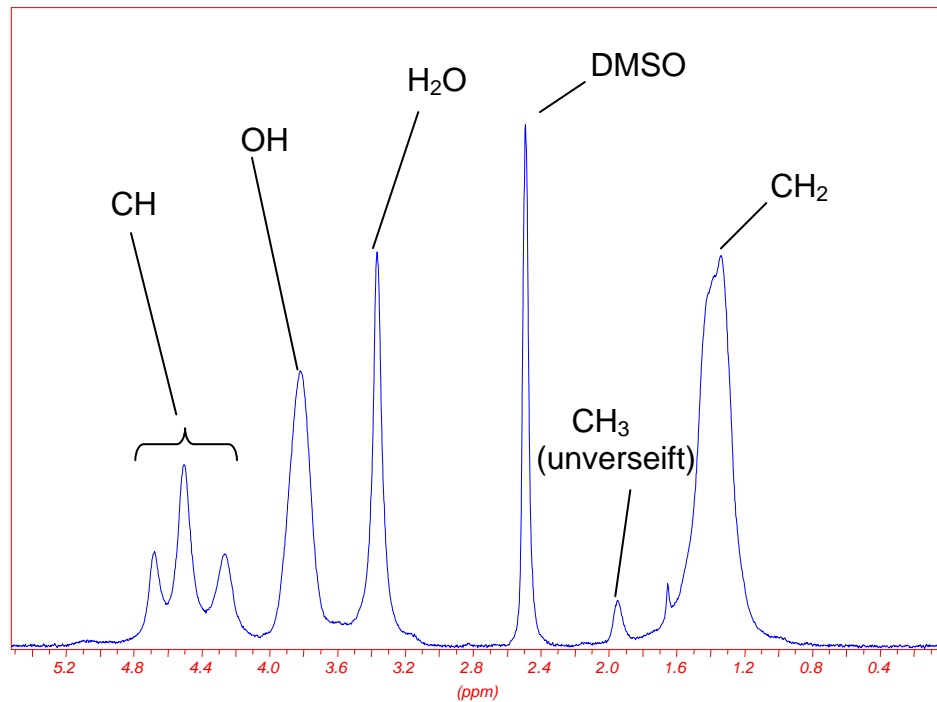


Abbildung 29:  $^1\text{H}$  Spektrum PVA

## 5.2 Bulk Surface Modification

Da bei der Pfropfung in Lösung zwar Homopolymer, nicht aber modifizierter Polyvinylalkohol gefunden wurde, sollte die Pfropfreaktion mittels Bulk Surface Modification an einer Folie wiederholt werden. Vorversuche zeigten jedoch dass es dabei zu einer erheblichen Diffusion des Maleinimids ins Folieninnere kommt. Da eine vollständige Entfernung durch Extraktion nicht garantiert werden kann, ist mit einer Verfälschung der Messwerte zu rechnen. Aus diesem Grund wurde auf eine praktische Durchführung verzichtet.

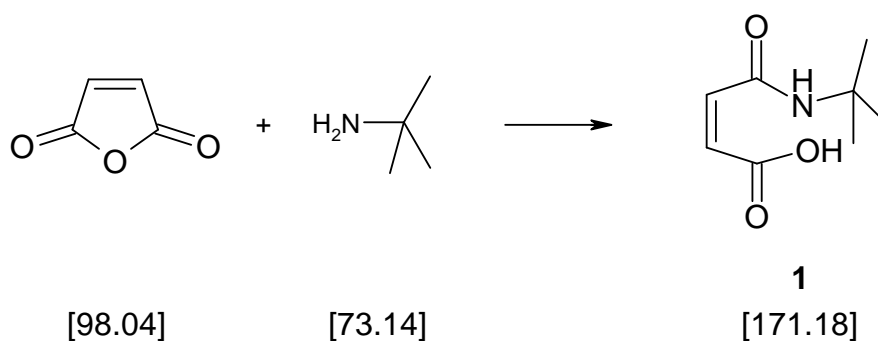


## Experimenteller Teil

### 2. Synthese der Maleinimide

#### 2.1 Synthese von 1-tert-Butyl-pyrrol-2,5-dion (N-tert-Butylmaleinimid, 2)

##### 2.1.1 Synthese von (Z)-3-tert-Butylcarbamoyl-acrylsäure (N-(t-Butyl)-maleinamidsäure, 1)<sup>29</sup>



Ansatz: 76.38 g (0.78 mol) Maleinsäureanhydrid (MSA)  
56.98 g (0.78 mol) t-Butylamin  
160 ml Toluol abs.

Apparatur: 500 ml Dreihalskolben, Tropftrichter, Thermometer, Magnetrührer, Trockenrohr

Durchführung:

MSA wurde in Toluol gelöst und im Kolben vorgelegt. Während 90 Minuten wurde das frisch destillierte Amin zugegeben und die Temperatur dabei zwischen 45 und 50°C gehalten. Nach vollständiger Zugabe wurde bei einer Temperatur von 55°C eine Stunde weitergerührt.

Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Petrolether und Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 119.3 g weißes Pulver (94% der Theorie; 100% der Lit.)<sup>29</sup>

$C_8H_{13}NO_3$

MG=171.18 g/mol

Fp.:

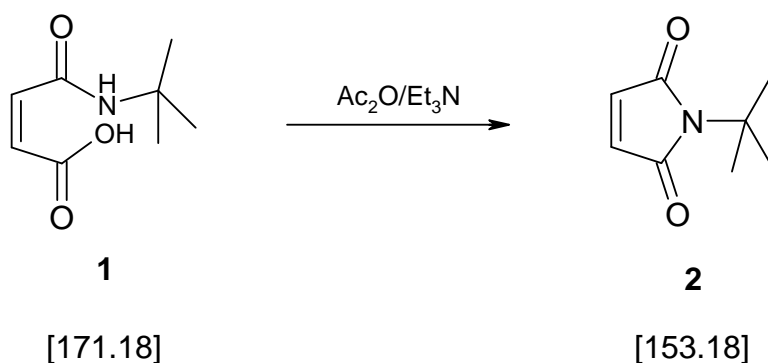
154-157°C (Lit.: 153-155)<sup>30</sup>

DC (EE:MeOH=10:1)

$R_f = 0.68$

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) 15.2-15.0 (s, 1H, -OH); 8.77 (s, 1H, -CO-NH-); 6.41 (d, J=12 Hz, 1H, HOOC-CH=CH-CONH-); 6.19 (d, J=12 Hz, 1H, HOOC-CH=CH-CONH-); 1.30 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)

### 2.1.2 Synthese von 1-tert-Butyl-pyrrol-2,5-dion (N-tert-Butylmaleinimid, 2)<sup>29</sup>



Ansatz:

112 g	(0.65 mol)	<b>1</b>
122.86 g	(1.22 mol)	Triethylamin
100.18 g	(0.98 mol)	Essigsäureanhydrid
140 ml		Methylethylketon (MEK)

Apparatur: 1000 ml Dreihalskolben, Rückflusskühler, Tropftrichter, Thermometer, Magnetrührer, N<sub>2</sub>-Ballon

## Durchführung

Amid **1** wurde gemeinsam mit MEK und Triethylamin im Kolben vorgelegt und unter N<sub>2</sub> Atmosphäre auf Rückfluss erhitzt. Nach Zugabe des Anhydrids mittels Tropftrichter wurde das Reaktionsgemisch weitere 6 Stunden auf Rückfluss gehalten.

Das auf Raumtemperatur abgekühlte Gemisch wurde auf Eiswasser gegossen, mit 13.44 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und 56 ml MeOH versetzt und 2 Stunden gerührt. Die Reaktionslösung wurde mehrmals mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 2% HCl rückgeschüttelt und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abtrennung des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer erfolgte die Reinigung mittels Destillation.

Ausbeute: 64.88 g farbloses Öl (64.7% der Theorie, 90% der Literatur)<sup>29</sup>

C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub>            MG=153.18 g/mol

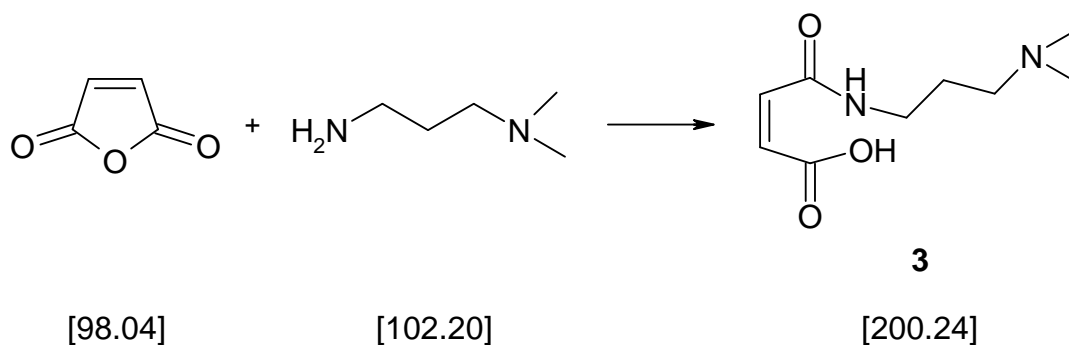
Kp.:                        74-77°C/4.5 mbar (189-190°C/1013 mbar)<sup>1</sup>

DC (PE:EE=4:1)    R<sub>f</sub> = 0.71

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ (ppm)    6.82 (s, 2H, -CO-CH=CH-CO-); 1.48 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)

## 2.2 Synthese von 1-(3-Dimethylamino-propyl)-pyrrol-2,5-dion (**4**)

### 2.2.1 Synthese von N-(3-dimethylamino-propyl)maleinamidsäure (**3**)<sup>31</sup>



## Ansatz:

30 g	(0.306 mol)	Maleinsäureanhydrid (MSA)
31.27 g	(0.306 mol)	3-Dimethylamino-1-propylamin
420 ml		Diethylether abs.

Apparatur: 1000 ml Dreihalskolben, Tropftrichter, Rückflusskühler, mechanischer Rührer, Trockenrohr

## Durchführung

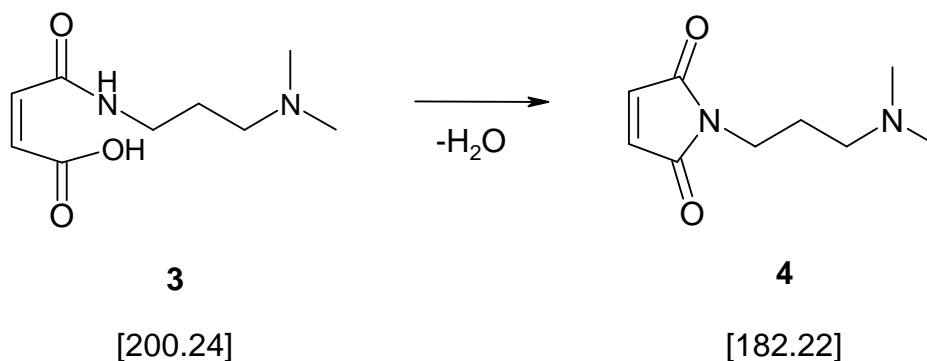
MSA wurde mit 380 ml Ether im Kolben vorgelegt und unter Rühren gelöst. Das mit 40 ml Ether verdünnte Amin wurde bei Raumtemperatur langsam zudosiert. Nach vollständiger Zugabe wurde 60 Minuten weitergerührt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit kaltem Ether gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 52.74g hellgelbes Pulver (86% der Theorie)

$C_9H_{16}N_2O_3$  MG=200.24 g/mol

Fp.: 149.5 - 152°C (Lit.: 150-151)<sup>31</sup>

$^1H$ -NMR (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  (ppm): 10.89 (s, 1H, -CO-NH-); 6.27 (d, J=13 Hz, 1H, HOOC-CH=CH-CONH-); 5.99 (d, J=13 Hz, 1H, HOOCCH=CH-CONH-); 2.96 (t, 2H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH-); 2.7 (s, 6H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N-) + (t, 2H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N-CH<sub>2</sub>-); 1.9 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-)

2.2.2 Synthese von 1-(3-Dimethylamino-propyl)-pyrrol-2,5-dion (**4**)<sup>32</sup>

Ansatz:

1 g	(4.99 mmol)	<b>3</b>	
0.01 g		Hydrochinon	

Apparatur: Kugelrohrdestillationsapparatur

Durchführung

Die Maleinamidsäure **3** wurde zusammen mit dem Hydrochinon in einem 25 ml Kolben vorgelegt und bei 0.15 mbar auf 158°C erhitzt und gleichzeitig destilliert.

Ausbeute: 0.49 g neongelbes Öl (45% der Theorie)

C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>                      MG=182.22 g/mol

Kp.:                                      99 - 101°C/0.12 mbar

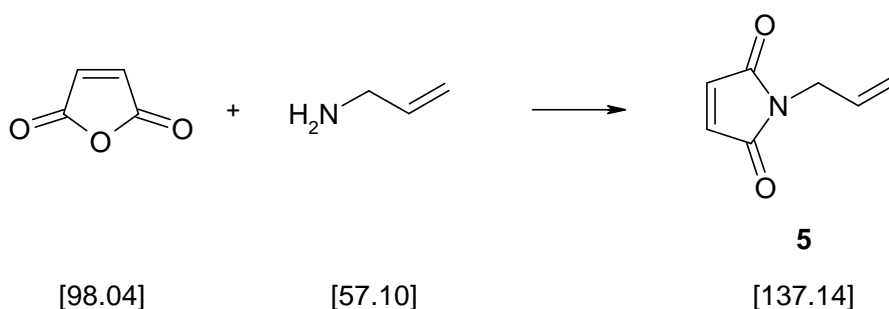
DC (Aceton + Et<sub>3</sub>N)              R<sub>f</sub> = 0.64

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm):    6.64 (s, 2H, -CO-CH=CH-CO-); 3.52 (t, 2H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N); 2.3-2.1 (s, 6H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N-) + (t, 2H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N-CH<sub>2</sub>-); 1.69 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm)    171 (C=O); 134 (-CH=CH-); 57 (-CH<sub>2</sub>-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 45 (-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 36 (N-CH<sub>2</sub>-); 26 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-)

IR (ATR)	2948, 2822: aliph. C-H Valenz
	1783, 1708: C=O Valenz
	1405: aliph. C-H Def
	1340, 1039: C-N Valenz

### 2.3 Synthese von 1-Allyl-pyrrol-2,5-dion (Allylmaleinimid) (5)<sup>33</sup>



Ansatz:

8.58 g	(87.5 mmol)	Maleinsäureanhydrid (MSA)
4.99 g (6.57 ml)	(87.5 mmol)	Allylamin
11.93 g	(87.5 mmol)	ZnCl <sub>2</sub> wasserfrei
21.18 g (27.8 ml)	(131.3 mmol)	Hexamethyldisilazan (HMDS)
Benzol abs.		

Apparatur: 500 ml Dreihalskolben, Tropftrichter, Rückflusskühler, Ar Ballon, Magnetrührer

Durchführung

Zur Trocknung von 40 g ZnCl<sub>2</sub> wurde zu diesem 4 g Zinkstaub in 160 ml absolutem Dioxan zugegeben und unter Rückfluss gelöst, filtriert und auf 15°C gekühlt. Das ausgefallene ZnCl<sub>2</sub> wurde mehrfach mit abs. Dioxan gewaschen und am Feinvakuum getrocknet.

MSA wurde in 180 ml abs. Benzol vorgelegt. Das in 90 ml absolutem Benzol gelösten Allylamin wurde bei Raumtemperatur langsam zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wurde eine Stunde weitergerührt. Trockenes ZnCl<sub>2</sub> wurde auf einmal zugegeben und die Reaktionslösung auf 80°C erhitzt. Bei dieser Temperatur erfolgte die langsame

Zugabe des in 90 ml absolutem Benzol gelösten HMDS. Nach Erhitzen für 4 Stunden auf Rückfluss konnte die vollständige Reaktion mittels DC noch nicht festgestellt werden. Nach 20 Stunden wurden noch je 0,12 eq  $ZnCl_2$  und HMDS zugegeben. Da nach 3 Stunden keine weitere Umsatzänderung mehr festgestellt werden konnte, erfolgte die Aufarbeitung.

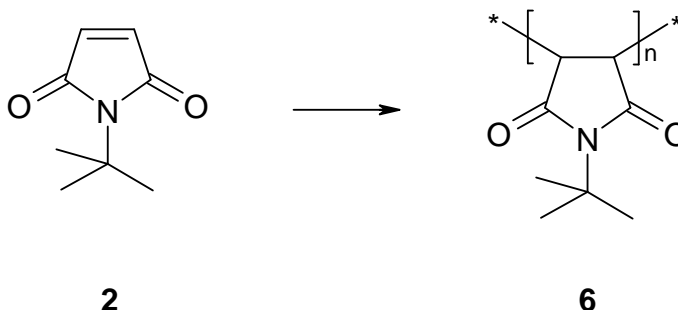
Die Reaktionslösung wurde mit 200 ml 0.5 N HCl versetzt und mehrmals mit Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wurde zunächst mit gesättigter  $NaHCO_3$  und danach mit Brine ausgeschüttelt. Die Trocknung der organischen Phase erfolgte über  $Na_2SO_4$ . Die Rohfraktion wurde mittels Kugelrohrdestillation bei  $50^\circ C / 0.2$  mbar gereinigt.

Ausbeute: 6.25 g weißes Pulver (52% der Theorie, 71 % der Lit.)<sup>33</sup>

$C_7H_7NO_2$	MG=137.14 g/mol
Fp.:	43-44 °C (Lit.: 42.5-43.5) <sup>33</sup>
DC (PE/EE 4:1)	$R_f = 0.51$

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm): 6.74 (s, 2H,  $-CO-\underline{CH}=\underline{CH}-CO-$ ); 5.87- 5.68 (m, 1H,  $CH_2-\underline{CH}=\underline{CH}_2$ ); 5.17-5.11 (ddt, 2H,  $-CH=CH_2$ ); 4.09 (d, 2H,  $N-\underline{CH}_2-CH-$ )

## 2.4 Synthese von Poly (1-tert-Butyl-pyrrol-2,5-dion) (6)<sup>34</sup>



**2**

**6**

[153.18]

Ansatz: 1 g (6.53 mmol) **2**  
0.026 g (0.077 mmol) Luperox 130 M85 (85% Lösung)  
50 ml Toluol abs.

Apparatur: 100 ml Rundkolben, Rückflusskühler, N<sub>2</sub> Ballon, Magnetrührer,

### Durchführung

Das Monomer wurde zusammen mit Luperox 130 M85 in abs. Toluol gelöst und unter N<sub>2</sub> Atmosphäre über Nacht auf Rückfluss gehalten. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert, das Produkt in Chloroform gelöst und aus eiskaltem Petrolether umgefällt.

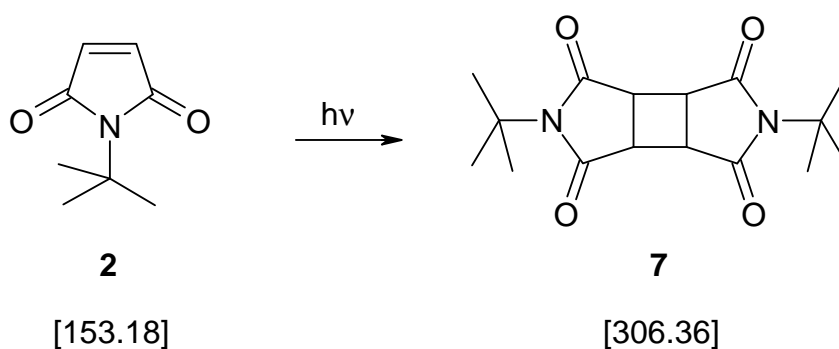
Ausbeute: 0.98 g weißes Pulver. (98% der Theorie)

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 3.2-2.2 (2nH, -CO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CO-); 1.7-1.1 (9n H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 178-176 (C=O); 60-58 (CH); 45-41 (N-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 28 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)

## 3. Pfropfreaktionen auf PET

### 3.1 Synthese des Photocyclisierungsproduktes **7**





## Ansatz:

1.12 g	(7.8 mmol)	<b>2</b>
35 ml		Acetonitril

Apparate: Spotcure, 50 ml Dreihalskolben, N<sub>2</sub> Ballon, Magnetrührer

## Durchführung:

Die Reaktionslösung wurde um Luftsauerstoff zu entfernen für 20 Minuten mit N<sub>2</sub> gespült. Nach 120 Minuten Bestrahlung im Spotcure Reaktor wurde das Lösungsmittel abgedampft und das Rohprodukt spektroskopisch untersucht. Neben dem Maleinimid **2** konnte nur noch das Photocyclisierungsprodukt **7** detektiert werden. Nach Abtrennung des Maleinimids mittels Kugelrohrdestillation wurden 0.051g von **7** erhalten

Ausbeute: 0.051g weißes Pulver (5% der Theorie)

C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>                      MG=306.36 g/mol

DC (PE/EE 3:1)                      R<sub>f</sub> = 0.68

F<sub>p</sub>.(DSC):                              318°C

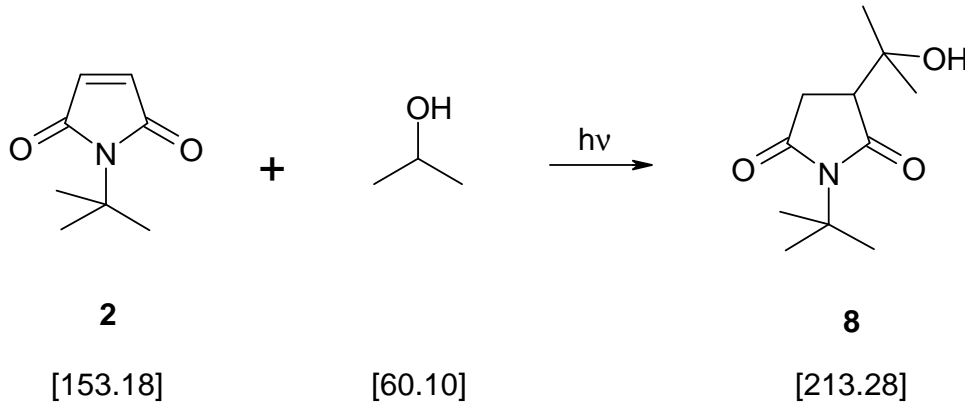
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 3.14 (s, 4H, -CH); 1.58 (s, 9H, -(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 176 (C=O); 59.1 (N-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 41.4 (CH); 28 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>);

IR (ATR)	2982:	aliphatic C-H Valenz
	1772, 1695:	C=O Valenz
	1331, 1007, 749:	C-N Valenz
	1265:	t-Butyl Gerüstschwingung

## 4. Pfpoffreaktionen auf Modellverbindungen

### 4.1 Pfpoffreaktion auf Isopropanol<sup>27</sup>



Ansatz:

2.26 g	(14.8 mmol)	<b>2</b>
314 g	(5200 mmol)	Isopropanol

Apparate: Photoreaktor

Durchführung:

Die Reaktionslösung wurde 60 Minuten im Photoreaktor bestrahlt. Nach abdestillieren des Alkohols wurde der Rückstand säulenchromatografisch aufgetrennt (PE:EE = 3:1)

Ausbeute: 0,58 g farbloses, zähflüssiges Öl (18% der Theorie)

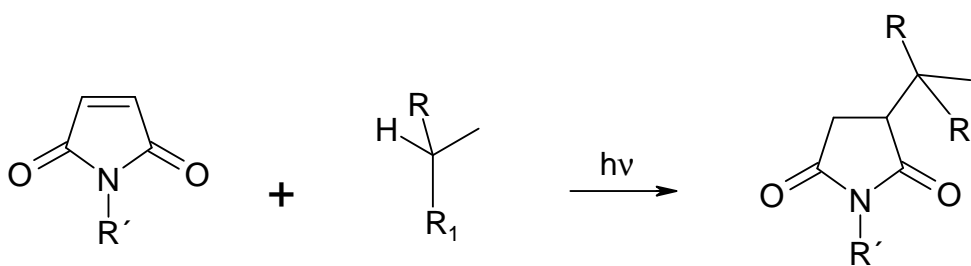
$C_{11}H_{19}NO_3$	MG=213.28 g/mol
DC (PE/EE 4:1)	$R_f = 0.33$

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) 3.8-3.6 (s, 1H, -OH); 2.78-2.55 (m, 2H; -CH-CH<sub>2</sub>-); 2.34-2.25 (dd, 1H; -CH-CH<sub>2</sub>-); 1.54 (s, 9H, -(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 1.21 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>); 1.15 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>)

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 180.5 (C=O); 177 (C=O); 71.4 (CH); 58.4 (N-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>);  
32 (CH<sub>2</sub>); 28 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 27 (CH<sub>3</sub>); 25 (CH<sub>3</sub>)

IR (ATR)	3359:	O-H Valenz
	2977:	aliph. C-H Valenz
	1769, 1688:	C=O Valenz
	1345, 1008, 746:	C-N Valenz
	1157:	C-O Valenz

#### 4.2 Kinetische Untersuchungen an Modellverbindungen



$R' = -\text{C}(\text{CH}_3)_3 ; -\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$


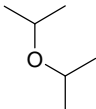
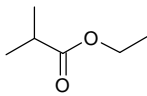
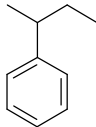
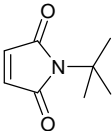
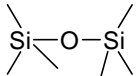
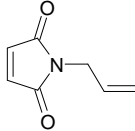
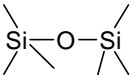
$R = -\text{OH}; -\text{COOC}_2\text{H}_5 ; -\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$        $R_1 = \text{CH}_3$

$R =$         $R_1 = \text{C}_2\text{H}_5$

$R = -\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{CH}_3)_2$

$R_1 = -\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{CH}_3)_2$

Ansatz:

	10	166.4	10	97.9	10	23.7	10	86.1	10	74.5
	g	mmol	g	mmol	g	mmol	g	mmol	g	mmol
	1.02	6.7	0.60	3.9	0.15	1.0	0.53	3.4	0.46	3.0
	1.08	6.7	0.64	3.9	0.15	1.0	0.56	3.4	0.48	3.0
Squalan										
										
										
										
										
										
										

Durchführung

Nach dem Einwiegen der Reagenzien wurde unter Lichtausschluss für 20 Minuten N<sub>2</sub> durch die Reaktionslösung geleitet. Nach Ziehen der Referenzprobe wurde die Bestrahlung gestartet. (Efos Spotcure, eingestellte Intensität 1500 mW/cm<sup>2</sup>, 250-450 nm). Nach 5, 20, 60 und 120 Minuten wurden erneut Proben gezogen, welche mittels GC analysiert wurden.

Programm 1

Starttemperatur 80°C

Isotherm 1: 6 Minuten

Rampe: 25°C/min

Endtemperatur: 250 °C

Isotherm 2: 7 Minuten

	RT [min]
MI 2	9.08
MI 5	8.99
HMDSO	1.79
Pfropfprodukt 8	12.46
Photocycloprodukt 7	19.04
Isopropanol	1.24
Diisopropylether	1.42
Isobuttersäureethylester	2.57
2-Phenylbutan	8.19

## Programm 2

Starttemperatur 180°C

Isotherm 1: 3 Minuten

Rampe: 5°C/min

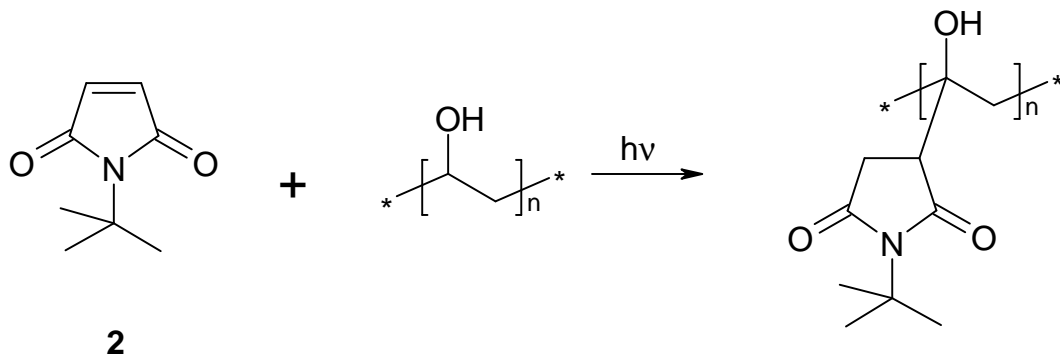
Endtemperatur: 280 °C

Isotherm 2: 8 Minuten

	RT [min]
MI <b>2</b>	2.01
Squalan	26.70
Photocycloprodukt <b>7</b>	8.22

## 5 Pfropfung auf Polyvinylalkohol

### 5.1 Pfropfreaktion in Lösung



#### Ansatz

11.01g	Polyvinylalkohol (PVA)
3.83 g	Maleinimid <b>2</b>
124 ml	Acetonitril
276 ml	dest. H <sub>2</sub> O

#### Durchführung

PVA wurde in siedendem Wasser gelöst und die Lösung unter Rühren langsam abgekühlt. Zur handwarmen Lösung wurden 3.83 g, in Acetonitril gelöstes Maleinimid **2** langsam zugegeben. Die homogene Lösung wurde im Photoreaktor für 120 Minuten bei 35 °C bestrahlt.

### Aufarbeitung

Die Reaktionslösung wurde bis zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wurde zunächst mit Chloroform, später mit Aceton mehrfach unter Rückfluss extrahiert. Die einzelnen Fraktionen der jeweiligen Lösungsmittel wurden vereint.

Die Lösungsmittel wurden am Rotationsverdampfer abgezogen und die Rückstände am Feinvakuum getrocknet.

### Ausbeute

In Aceton und Chloroform unlöslich: 10.59 g

Chloroformeluat: 1.42 g

Acetoneluat: ~0,01g

Das Chloroformeluat wurde säulenchromatographisch getrennt. (PE:EE= 5:1). Dabei konnten 0.74 g von **7** und 0,27 g von Homopolymer **6** isoliert werden.

## Material, Geräte, Analysen

**Schmelzpunkte** wurden auf einem Heitztischmikroskop nach Kofler bestimmt und sind unkorrigiert.

Für die **UV-Bestrahlung** der Folien wurde eine 150 Watt Hg-Hochdrucklampe TQ-150 der Fa. Heraeus ( $\lambda = 200\text{-}600\text{ nm}$ ) mit einer Vorwärmzeit von 15 Minuten eingesetzt.

Für die Kinetikversuche wurde eine UV Quelle der Firma Efos Novacure mit UV Doppellichtleiter, 250-450 nm Filter und einstellbarer Intensität verwendet.

Für größere Ansätze wurde ein UV Photoreaktor der Firma Heraeus mit 400 ml Volumen und einem 150 W Hg-Mitteldruckstrahler verwendet.

Die Aufnahme der **FTIR-Spektren** erfolgten mit einem FTS-135 BIO RAD FT-IR Spektrometer in Transmission bzw. mit einer Mikro-ATR MKII Golden Gate<sup>TM</sup> (single Reflection ATR System) der Fa. Specac (Kristallmaterial Diamant).

**Dünnschichtchromatographie** erfolgte auf Alugram Sil G/UV 254 – Platten der Fa. Macherey-Nagel (Detektion: Universal UV-Lampe der Fa. Camac bei 366 nm).

**<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren** wurden auf einem Bruker AC-E-200 FT-NMR-Spektrometer aufgenommen. Als Lösungsmittel wird Deuteriochloroform (CDCl<sub>3</sub>) bzw. deuteriertes Dimethylsulfoxid (DMSO) verwendet. Die chemische Verschiebung wird in ppm angegeben (s = Singulett, d = Duplett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multiplett);

Alle GC-MS-Messungen wurden auf einem HP 5890A Gas Chromatograph mit 5970 Series Mass Selective Detector mit einer SPB-5 Säule (60m x 0.25mm) der Firma Supelco aufgenommen.

Alle GC Spektren wurden auf einem Perkin Elmer 8500 GC unter Verwendung einer gepackten Säule (OV-1 80/100) aufgenommen

**Reagenzien** und **Lösungsmittel** wurden, soweit nicht anders angegeben, in der für organische Synthesen üblichen Qualität eingesetzt. Die Lösungsmittel wurden vor ihrer Verwendung destilliert. Wasserfreie Lösungsmittel wurden nach den üblichen Verfahren von Wasser befreit. (Organikum). Deuterierte Lösungsmittel: Deuterierungsgrad 99.5 % bzw. 99.8 %.

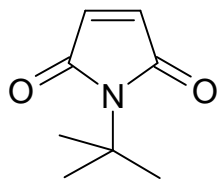
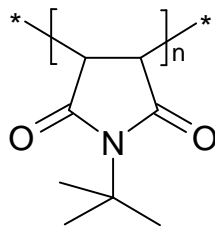
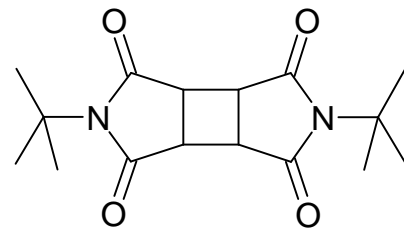


## Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die besondere Photochemie von Maleinimiden auszunützen um funktionelle Derivate auf Polymeroberflächen aufzupfropfen.

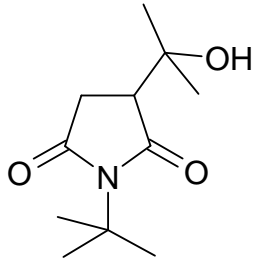
Pfropfprodukte an der Oberfläche von PET konnten trotz Verwendung unterschiedlicher Nachweisverfahren bei photochemischen Maleinimidpfropfungen nicht nachgewiesen werden. Daher wurden an einer Reihe von Modellverbindungen von Polymeren Pfropfreaktionen in Lösung untersucht

Bei Pfropfversuchen mit Modellverbindungen wie Benzoesäureethylester, Isobuttersäureethylester oder 2-Phenylbutan führte die Verwendung von Maleinimid **2** weder zu einem Pfropfprodukt noch zum Homopolymer **6**. Einzig das Photocyclisierungsprodukt **7** konnte nachgewiesen und isoliert werden. Daher kann davon ausgegangen werden, dass keine Wasserstoffabstraktion an diesen Systemen stattfindet.

**2****6****7**

Bei Verwendung von Diisopropylether bzw. Squalan konnten zwar ebenfalls keine Pfropfprodukte gefunden werden, die Entstehung von Homopolymer ist aber zumindest ein Hinweis auf eine erfolgreiche Wasserstoffabstraktion an diesen Modellverbindungen.

Das System MI **2**/Isopropanol führt zur Bildung von Pfropfprodukt **8** wobei das Homopolymer **6** jedoch bevorzugt gebildet wird. Im Vergleich zum System N-Methylmaleinimid/Isopropanol ist die Pfropfausbeute bei Verwendung von Maleinimid **2** wesentlich geringer. Dies kann auf die sterisch anspruchsvolle t-Butylgruppe des Maleinimids zurückgeführt werden.

**8**

Die Pfropfung von Maleinimid **2** auf Polyvinylalkohol in Lösung führte zur Bildung von Homopolymer **6**. Eine Modifikation des Polymers konnte nicht nachgewiesen werden. Im Vergleich zum Modell mit Isopropanol kann der erfolglose Pfropfversuch auf PVA auf das hohe Molekulargewicht und die sterische Hinderung zurückgeführt werden.

**Abkürzungen**

AcOH	Essigsäure
BP	Benzophenon
c	Konzentration
CDCl <sub>3</sub>	Deuteriochloroform
DC	Dünnschichtchromatographie
Def	Deformationsschwingung
DMSO	Dimethylsulfoxid
EE	Essigsäureethylester (Ethylacetat)
Et <sub>2</sub> O	Diethylether
GC-MS	Gas Chromatograph gekoppelt mit Massenspektrometer
Fp	Schmelzpunkt
Kp	Siedepunkt
MeOH	Methanol
MI	Maleinimid
NMR	Kernresonanzspektroskopie
PE	Petrolether
PI	Photoinitiator
PVA	Polyvinylalkohol
RT	Retentionszeit
Val	Valenzschwingung

- 
- <sup>1</sup> Chi-Ming, C.; „Polymer Surface: Modification and Analysis“ in Polymer Surface Modification and Characterization; Hanser; München; 1; 1994; ISBN: 3-446-15870-7
  - <sup>2</sup> Chi-Ming, C.; „Corona and Flame Treatment“ in Polymer Surface Modification and Characterization; Hanser; München; 265-273; 1994; ISBN: 3-446-15870-7
  - <sup>3</sup> Garbassi, G.; Morra, M.; Occhiello, E.; „Part III :Modification Techniques“ in Polymer Surfaces: From Physics to Technology; Wiley; London; 235-313; 1998; ISBN: 0-471-97100-6
  - <sup>4</sup> Weiss, H. L.; „Coating and Laminating Machines“ Converting Technology Company, Milwaukee 1983
  - <sup>5</sup> Gruber H.F.; „Photoinitiators for free radical polymerisation“; Prog. Polym. Sci.; **6**; 953-1044; 1992
  - <sup>6</sup> Ranby, B.; „Surface modification of polymers by photoinitiated graft polymerization“; Makromol. Chem., Macromol. Symp.; **63**, 55-67; 1992
  - <sup>7</sup> Decker, C.; Zahouily, K.; „Surface Modification of polyolefins by photografting of acrylic monomers“; Macromol. Symp.; **129**, 99-108; 1998
  - <sup>8</sup> Deng, J.P., Yang W.T.; Ranby, B.; „ Auto-Initiating Performance of Styrene on Surface Photografting Polymerization“; Macromol. Rapid Commun.; **22**; 535-538; 2001
  - <sup>9</sup> Yang, W.; Ranby, B.; „ Bulk Surface Photografting Process and it´s Applications“; Journal of Applied Polymer Science; **62**; 545-555; 1996
  - <sup>10</sup> Clark, S. C.; Hoyle C.E.; Jönsson, S.; Morel, F.; Decker, C.; „ Photopolymerization of Acrylates Using N-alephaticmaleimides as Photoinitiators“, Polymer; **40**; 5063-5072; 1999
  - <sup>11</sup> Wölfle, H.; „Untersuchung der photochemischen Eigenschaften funktioneller Maleinimide“; Diplomarbeit TU-Wien, 40; 2003
  - <sup>12</sup> Meij, T.H.; Houweling, T.H.; Dias, A.J.A.A.; Jansen, J.F.G.A.; Van Benthem, R.A.T.M.; „Radiation-curable compositions with a high cure rate“; PCT Int. Appl. WO 9833855; 1998
  - <sup>13</sup> Jonsson, S.; Viswanathan, K.; Hoyle, C. E.; Clark, S. C.; Miller, C.; Morel, F.; Decker, C.; „Recent Advances in Photoinduced donor/acceptor Copolymerization“; Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms; **14**; 268-278; 1999
  - <sup>14</sup> Dietliker, K.; „A Compilation of Photoinitiators“, Sita Technology; London; 203-219; 2002; ISBN: 947798676

- 
- <sup>15</sup> Hoyle, C.E.; Clark, S.C.; Jonsson, S.; Shimose, M.; „Photopolymerization using Maleimides as Photoinitiators“; *Polymer*; **22**; 5695-5697; 1997
- <sup>16</sup> Lee, Ch.; Hall, H.K. Jr; „Photocopolymerizations of Electron-rich Olefins With Electron-poor Olefins by Irradiation of Their EDA Complexes“; *Macromolecules*; **22**; 21-25; 1989
- <sup>17</sup> Clark, S. C.; Hoyle, C. E.; Jonsson, S.; Morel, F.; Decker, C.; “Photoinitiation Efficiency of N-functional Aliphatic Maleimides.”; *RadTech'98 North America UV/EB Conference Proceedings*; Chicago; Apr. 19-22, 1998; 177-181; 1998
- <sup>18</sup> Decker, C.; Morel, F.; Jönsson, S.; Clark, S.; Hoyle, C.E.; “Light-induced Polymerisation of Photoinitiator-free Vinylether/Maleimide-Systems”; *Macromol. Chem. Phys.*; **200**; 1005-1013; 1999
- <sup>19</sup> Moy, T. M.; Dammann, L.; Loza, R. ; “UV-curable Liquid Unsaturated Oligomers Prepared by Michael Addition of Acetoacetates and Multifunctional Acrylates for Coatings and Adhesives”; *U.S. Pat. Appl. US 97-933811*; 1999
- <sup>20</sup> Decker, C.; Bianchi, C.; Morel, F.; Sonny Jönsson, S.; Hoyle, C. ; “Mechanistic Studies of the Light Induced copolymerisation of Maleimide/Vinylether-Systems”; *Macromol. Chem. Phys.*; **201**; 1493-1503; 2000
- <sup>21</sup> Jönsson, S.; Viswanathan, K.; Hoyle, C.E.; Clark, S.C.; Miller, C.; Nguyen, C.; Zaho, W.; Shao, L.; Morel, F.; Decker, C.; „Recent Development in Free Radical Photopolymerization: Direct and Sensitized Excitation of Maleimides“; *Journal of Photopolymer Science & Technology*; **13**; 125-144; 2000
- <sup>22</sup> Put, J. J.; DeSchryver, F.C.; „Intramolecular Photocycloaddition of N,N'-Alkylenedimaleimides in Solution“; *J. Amer. Chem. Soc.*; **95**; 137; 1972
- <sup>23</sup> Miller, C. W.; Hoyle, C.E.; Howard, C.; Jönsson, S.; “Donor/Acceptor Copolymerisation of Maleimide Systems”; *Polym. Preprints*; **26/2**; 346-347; 1996
- <sup>24</sup> Jönsson, S.; Schaeffer, W.; Sundell, P.E.; Shimose, M.; Owens J.; Hoyle, C.E.; „Direct Photolysis of Donor-Acceptor Complexes; A Photoinitiator Free UV Curable System“; *Conference Proc. Radtech North America*; 194-211; 1994
- <sup>25</sup> Hall, H.K. Jr.; Padias, A. B.; „Zwitterion and Diradical Tetramethylenes as Initiators of Charge-Transfer Polymerizations“; *Acc. Chem. Res.*; **23**; 3-9; 1990
- <sup>26</sup> Lisak, K; „Einfluss von Struktur- und Prozessparametern auf die photochemische Immobilisierung von Arylaziden“; *Dissertation TU-Wien*, 21 2003
- <sup>27</sup> Al-Amoudi, M. A. S.; Vernon, J.M.; „Photochemical Addition of Secondary Alcohols to Maleimides“; *J. Chem. Soc, Perkin Trans. 2*; **12**; 2667-2670; 1999

- 
- <sup>28</sup> Spoljaric-Lukacic, L.; „Radikalisches Pfropfen aliphatischer Maleinimide auf niedermolekulare Modellverbindungen für Polyolefine“; Dissertation TU-Wien, 40; 2004
- <sup>29</sup> Wang, Z. Y.; „Syntheses of some N-Alkylmaleimides“; Synthetic Communications; **20**; 1607-1610; 1990
- <sup>30</sup> Capraro, H. G.; Winkler, T.; Martin, P.; Helvetica Chimica Acta; **66**; 362-378 ; 1983
- <sup>31</sup> Kampel, V. Ts.; Bregadze, V. I. ; Godovikov, N. N. ;“ Synthesis of a Number of N  $\omega$ - Dimethylaminoalkylmaleimide Methiodides“; Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.; **25**; 2228-2229; 1976
- <sup>32</sup> Dahmen A.; Jakob F.; „Maleinimide und Verfahren zu ihrer Herstellung“; Hoechst AG Pat.; DE 2100440; 1972
- <sup>33</sup> Paidi Y. R., Kondo S., Toro T., Ueno Y.; „ Lewis Acid and Hexamethyldisilazane-Promoted Efficient Synthesis of N-Alkyl- and N-Arylimide Derivatives“; J. Org. Chem.; **62**; 2652- 2654; 1997
- <sup>34</sup> Liska A.; „Modifizierung von Polypropylen zur Verbesserung der Haftung von Metallschichten“; Diplomarbeit TU-Wien, 81; 2002