

Mag. Gerda Winterleitner BSc

# **Immobilisierung von Antioxidantien über Kopplung an Polymere**

MASTERARBEIT

Zur Erlangung des akademischen Grades einer Diplomingenieurin

erreicht an der

Technischen Universität Graz

Unter Betreuung von Professor Dr. Ingo Klimant

Am Institut für Analytische Chemie und Lebensmittelchemie

Technische Universität Graz

2013

Deutsche Fassung:  
Beschluss der Curricula-Kommission für Bachelor-, Master- und Diplomstudien vom 10.11.2008  
Genehmigung des Senates am 1.12.2008

## EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am .....

.....  
(Unterschrift)

Englische Fassung:

## STATUTORY DECLARATION

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources / resources, and that I have explicitly marked all material which has been quoted either literally or by content from the used sources.

.....  
date

.....  
(signature)



# Danksagung

Ich möchte diese Seite nutzen, um allen Personen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, zu danken.

Bei Herrn Univ.-Prof. Dr. Ingo Klimant möchte ich mich für die Möglichkeit der Durchführung dieser Arbeit bedanken.

Herrn Univ.-Prof. Dr. Oliver Brüggemann danke ich für die interessante Aufgabenstellung, die ausgezeichneten Arbeitsbedingungen und die gute Betreuung.

Besonderer Dank gilt Herrn DI Stephan Beer für sein großes Interesse an dieser Arbeit und seine Unterstützung bei der Durchführung.

Dem Institut für Polymerwissenschaften danke ich für die Benützung des Laborextruders, dem Institut für organische Chemie für die Benützung des NMR-Gerätes und Herrn DI Dr. Klaus Bretterbauer für die Durchführung der GC-MS- sowie der MALDI-TOF-Messungen.

Schließlich möchte ich mich bei allen Kollegen vom Institut für Chemie der Polymere der JKU Linz, insbesondere Herrn Andreas Schmölder, Frau Antonia Praus und Frau Ramona Kiss, für die freundliche Arbeitsatmosphäre und die hervorragende Zusammenarbeit bedanken.

Den Partnern des SolPol-2 Projektes danke ich für die finanzielle Unterstützung meiner Arbeit.

Besonders möchte ich mich auch bei Herrn DI Dr. Thomas Kern für die erste Korrektur der Arbeit sowie die Unterstützung während des gesamten Studiums und der gesamten Arbeit bedanken.

Mein Dank gilt auch meiner Familie und meinen Freunden, ohne deren moralische Unterstützung mein Studium und diese Arbeit nicht möglich gewesen wären.

## Abkürzungen

ADMET	Acyclic diene metathesis – Azyklische Dien-Metathese
CB-A	Chain-breaking acceptors – Radikalfänger
CB-D	Chain-breaking donors – Wasserstoffdonoren
$\text{CDCl}_3$	Deuteriertes Chloroform
CM	Cross-metathesis – Kreuzmetathese
DCM	Dichlormethan
DCVC	Dry column vacuum chromatographie
DMPA	2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon
DSC	Differential scanning calorimetry – dynamische Differenzkalorimetrie
GC/MS	Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
HAS	Hindered Amine Stabilizers – Stabilisatoren auf der Basis von sterisch gehinderten Aminen
HCl	Salzsäure
HD	Hydroperoxid decomposer – Hydroperoxid abbauenden Stabilisatoren
HPLC	High performance liquid chromatography - Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
HT-GPC	Hochtemperatur Gel-Permeations-Chromatographie
IR	Infrarotspektroskopie
MALDI-TOF	Matrix unterstützte Laser Desorption/Ionisation und Massenspektrometrie mit Flugzeitanalysator (time of flight)
MD	Metall-Deaktivatoren
MeOH	Methanol
$\text{MgSO}_4$	Magnesiumsulfat
$M_n$	Zahlenmittel der Molmasse
$M_w$	Massenmittel der Molmasse
NaCl	Natriumchlorid
$\text{NaCNBH}_3$	Natriumcyanoborhydrid
$\text{NaHCO}_3$	Natriumhydrogencarbonat
NaOH	Natriumhydroxid
$\text{NEt}_3$	Triethylamin
NMR	Nuclear magnetic resonance – Kernspinresonanz
OIT	Oxidative induction time (Oxidative Induktionszeit)
Pd/C	Palladium auf Kohle (10wt%)
PDI	Polydispersität
PP	Polypropylen

RCM	Ring-closing metathesis – Ringschlussmetathese
ROM	Ring-opening metathesis – Ring öffnende Metathese
ROMP	Ring opening metathesis polymerisation – ringöffnende metathestische Polymerisation
SM	Self-metathesis – Selbstmetathese
THF	Tetrahydrofuran
UV	Ultraviolettstrahlung
ZrCl <sub>4</sub>	Zirkonium(IV)chlorid

# Inhalt

<b>Danksagung</b> .....	<b>I</b>
<b>Abkürzungen</b> .....	<b>II</b>
<b>1. Zielsetzung</b> .....	<b>1</b>
<b>2. Einleitung</b> .....	<b>2</b>
<b>3. Theoretischer Hintergrund</b> .....	<b>5</b>
3.1. Polymerabbau und –stabilisation.....	5
3.1.1. <i>Polymerabbau</i> .....	5
3.1.2. <i>Polymerstabilisation</i> .....	7
2.2. Antioxidantien.....	8
2.2.1. <i>Arten von Antioxidantien und ihre Angriffspunkte</i> .....	8
2.2.1.1. Wasserstoffdonoren .....	9
2.2.1.2. Radikalfänger.....	10
2.2.1.3. Hydroperoxid abbauende Stabilisatoren.....	11
2.2.1.4. Metall-Deaktivatoren .....	12
2.2.2. <i>Immobilisation von Antioxidantien</i> .....	13
2.3. Polymerisation mittels azyklischer Dien-Metathese (ADMET).....	15
2.3.1. <i>Olefinmetathese</i> .....	15
2.3.2. <i>Mechanismus der ADMET-Polymerisation</i> .....	16
2.4. Thiol-En-Klickchemie.....	18
2.4.1. <i>Klickreaktionen</i> .....	18
2.4.2. <i>Thiol-En-Reaktion</i> .....	19
2.4.3. <i>Mechanismus</i> .....	20
<b>4. Experimentalteil</b> .....	<b>22</b>
4.1. Verwendete Chemikalien und Geräte.....	22
4.1.1. <i>Chemikalien</i> .....	22
4.1.2. <i>Geräte und Messmethoden</i> .....	22

4.2.	Synthese des Henicosa-1,20-dien-11-on .....	24
4.2.1.	<i>Reaktionsschritt 1 – Darstellung eines Laktons</i> .....	24
4.2.2.	<i>Reaktionsschritt 2 – Darstellung des Ketons</i> .....	24
4.3.	Reduktive Aminierung zum Henicosa-1,20-dien-11-amin.....	26
4.3.1.	<i>Variante A – Synthese mittels NaCNBH<sub>3</sub></i> .....	26
4.3.2.	<i>Variante B – Synthese mittels 2-Picolinboran</i> .....	27
4.4.	Hydrierung der 3,5-Di- <i>tert</i> -Butyl-2-hydroxyzimtsäure .....	28
4.5.	Synthese des 3-(3,5-Di- <i>tert</i> -butyl-4-hydroxyphenyl)- <i>N</i> -(henicosa-1,20-dien-11-yl)propionamid.....	29
4.5.1.	<i>Variante A – Direkte Amidierung mittels ZrCl<sub>4</sub></i> .....	29
4.5.2.	<i>Variante B – Umwandlung des Antioxidants zum Anhydrid</i> .....	30
4.5.3.	<i>Variante C – Umwandlung des Antioxidants zum Säurechlorid</i> .....	31
4.6.	ADMET-Polymerisation .....	33
4.7.	Hydrierung des Poly-3-(3,5-di- <i>tert</i> -butyl-4-hydroxyphenyl)- <i>N</i> -(henicos-10-en-1-yl)propanamids.....	35
4.8.	Thiol-En-Reaktion des 3-(3,5-di- <i>tert</i> -Butyl-4-hydroxyphenyl)- <i>N</i> -(henicosa-1,20-dien-11-yl)propionamids mit 1,2-Ethandi-thiol .....	36
4.9.	Herstellung der PP Compounds .....	37
4.10.	Messung der Oxidativen Induktionszeit.....	38
4.11.	Aldolkondensation von 10-Undecenal .....	39
4.12.	Reduktive Aminierung des Aldehyds.....	40
<b>5.</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>41</b>
5.1.	3-(3,5-di- <i>tert</i> -Butyl-4-hydroxyphenyl)- <i>N</i> -(henicosa-1,20-dien-11-yl)propionamid.....	41
5.2.	ADMET-Polymerisation und anschließende Hydrierung.....	47
5.3.	Thiol-En-Reaktion.....	53
5.4.	PP-Compounds .....	55

5.5. OIT-Messungen.....	56
5.6. 2-(Non-8-en-1-yl)trideca-2,12-dien-1-amin .....	63
<b>6. Zusammenfassung und Ausblick.....</b>	<b>66</b>
<b>7. Abbildungsverzeichnis.....</b>	<b>69</b>
<b>8. Tabellenverzeichnis.....</b>	<b>74</b>
<b>9. Literaturverzeichnis.....</b>	<b>75</b>

# 1. Zielsetzung

In der vorliegenden Arbeit werden neue Zugänge zur Synthese von immobilisierten Antioxidantien durch Kopplung von phenolischen Antioxidantien an ein  $\alpha,\omega$ -Dien untersucht. Die stabilisierende Funktionalität ist im makromolekularen Produkt in Form von Seitenketten an das Polymer gebunden. Das so synthetisierte Produkt soll eine Molmasse von über 5000 g/mol aufweisen

Die Polymersynthese erfolgt einerseits mittels ADMET-Polymerisation, andererseits über eine Thiol-En-Kopplung mit 1,2-Ethandithiol. Im ersten Fall besteht das Polymerrückgrat aus einer Kohlenstoffkette, bei der als Folge der ADMET-Polymerisation in regelmäßigen Abständen Doppelbindungen in der Hauptkette auftreten, die durch Hydrierung entfernt werden können. Bei der Thiol-En-Kopplung ist die Kohlenstoffkette durch Schwefelatome unterbrochen.

Die Synthese des Monomers geht von Fettsäurederivaten aus. Dadurch basiert das Produkt auf erneuerbaren Rohstoffen.

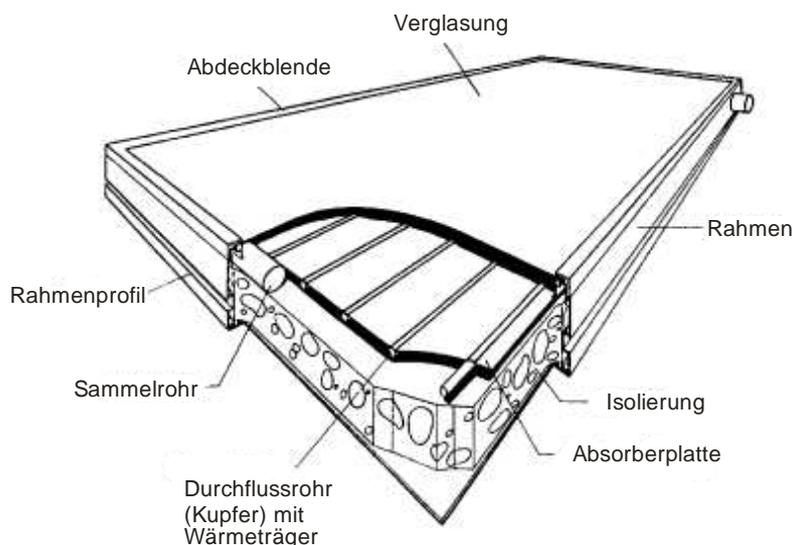
Die so hergestellten makromolekularen Antioxidantien werden als Additive unstabilisiertem Polypropylen (PP) zugemischt. Die Effektivität der Stabilisierung durch die unterschiedlichen Antioxidantien wird mit Hilfe der Messung der oxidativen Induktionszeit getestet.

## 2. Einleitung

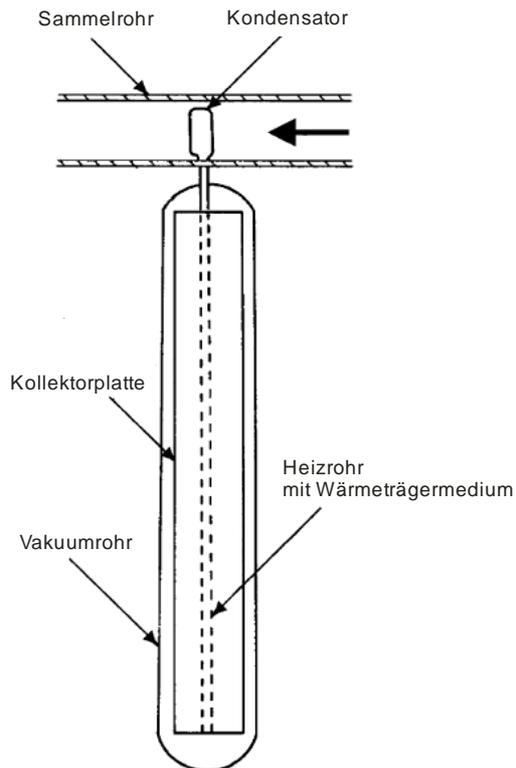
31 % des energetischen Endverbrauchs wurden in Österreich 2011 für Warmwasseraufbereitung, Raumheizung und Klimaanlage verwendet. Über 50 % dieser Energie wurde durch Strom, Gas und Erdöl bereitgestellt, etwa ein Viertel davon durch erneuerbare Energien [1]. Daher ist in diesem Bereich noch ein hohes Potential für Forschung und Entwicklung zur Verbesserung von nachhaltiger Energiegewinnung vorhanden.

Nachdem mit der Sonne eine beinahe unerschöpfliche Energiequelle zur Verfügung steht, ist es naheliegend diese so gut als möglich zu nützen. Die Strahlungsenergie der Sonne, die innerhalb von 30 Minuten auf die Erde gelangt, ist schätzungsweise gleich groß wie der jährliche weltweite Energiebedarf [2].

Derzeit wird die Energie der Sonne zum Großteil über Solarkollektoren genutzt. Diese wandeln die Energie der Sonnenstrahlung in innere Energie eines Transportmediums, meist Luft, Wasser oder Öl, um. Die so gesammelte Energie wird entweder direkt für Warmwasser oder Raumheizung genutzt oder in einem thermischen Energiespeicher gespeichert [2]. Die derzeit am häufigsten genutzte Kollektorform, der Flachkollektor (siehe Abbildung 1), ist zwar in der Herstellung relativ günstig, hat aber den Nachteil von größeren Wärmeverlusten im Vergleich zu teureren aber effizienteren Vakuumröhrenkollektoren (siehe Abbildung 2) [3]. Daher sind die Flachkollektoren eher für sonniges und warmes Klima geeignet. Die Kollektor- bzw. Absorberplatten sind meist aus Kupfer, Aluminium oder rostfreiem Stahl hergestellt [2].



**Abbildung 1:** Schematische Darstellung eines Flachkollektors [2]

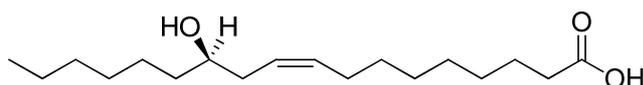


**Abbildung 2:** Schematische Darstellung eines Vakuümrohrenkollektors [2]

Das SolPol-2 Projekt setzt sich die Weiterentwicklung von solarthermischen Systemen basierend auf polymeren Materialien zum Ziel. In Zukunft spricht vor allem auch die Rohstoffknappheit von Kupfer für eine verstärkte Verwendung von Kunststoffen. Zusätzlich besteht die Möglichkeit dadurch das Design und die Funktionalität der Kollektoren zu verbessern [4]. Eine besondere Herausforderung sind dabei die Bedingungen im Kollektor: Die Polymere müssen sowohl den heißen Umgebungstemperaturen als auch dem vorhandenen Druck gewachsen sein [5]. Um dies zu erreichen, müssen die Polymere durch Additive in Form von Antioxidantien stabilisiert werden. Zur Gewährleistung des Schutzes dürfen die Kunststoffadditive durch das heiße Fließmedium nicht aus dem Polymer gelöst werden [3]. Im Normalfall sollte dies bei Polyolefinen kein Problem darstellen, weil diese durch ihre Kohlenwasserstoffketten in Wasser unlöslich und nur schwach durchlässig für Wasserdampf sind. Bei Langzeitkontakt des Polymers mit Wasser kann es aber trotzdem zur Extraktion der Stabilisatoren kommen und daraus resultierend auch zu Veränderungen der Materialeigenschaften [6]. Durch höhere Temperaturen und den vorhandenen Sauerstoff in Luft und Wasser wird dieser Effekt durch thermo-oxidative Degradation verstärkt [7]. Nachdem vor allem PP eine sehr niedrige Resistenz gegenüber diesem Abbau aufweist, ist der Einsatz von beständigen Antioxidantien eine unumgängliche Aufgabe, um eine Langzeitbeständigkeit garantieren zu können [8].

Das Ziel der Arbeit ist die Entwicklung von Stabilisatoren für Polypropylen, die den Bedingungen im Kollektor gewachsen sind. Dies kann durch Polymerisation von mit polymerisierbaren Gruppen, wie beispielsweise Doppelbindungen, funktionalisierten Antioxidantien erreicht werden. Antioxidantien sind chemisch reaktiver als die Polymermatrix und werden im Rahmen des Stabilisationsprozesses chemisch umgewandelt. Diese Umwandlung bzw. Deaktivierung wird zum Beispiel durch schädigende UV-Strahlung oder Oxidationsmittel, aber auch durch metallische Verunreinigungen hervorgerufen. Der Verbrauch der Stabilisatoren endet in einer Verminderung der Konzentration der effektiven Form des Stabilisators, was zu einem Verlust der Materialeigenschaften führen kann [9].

Da aufgrund des Engpasses der fossilen Ölreserven und dem Problem der globalen Erwärmung der Verwendung von erneuerbaren Ressourcen ein gesteigertes Interesse entgegenkommt, wird versucht, auf Derivate von Pflanzenölen als Edukte zurückzugreifen. Pflanzenöle sind in der heutigen Zeit die wichtigste erneuerbare Rohstoffquelle für die chemische Industrie [10]. Neben der Erneuerbarkeit weisen sie als weitere Vorteile noch die weltweite Verfügbarkeit und die relativ geringen Preise auf. Durch die Möglichkeit einer einfachen chemischen Veränderung sind eine Vielzahl von Monomeren und Polymeren zugänglich. Der Hauptbestandteil von Pflanzenölen sind Triglyceride, die das Produkt der Veresterung von Glycerin mit Fettsäuren sind [11]. Rizinusöl, das Pflanzenöl des Wunderbaums (*Ricinus communis*) hat auch bei unterschiedlichen Herkunftsorten und Wachstumszeiten eine relativ konstante Zusammensetzung und kann bis zu 90 % Ricinolsäure (Abbildung 3) enthalten [12].



**Abbildung 3:** Ricinolsäure

Die Pyrolyse von Rizinusöl bei Temperaturen von über 400 °C spaltet die Ricinoleatmoleküle in Heptaldehyd und 10-Undecensäure [12,13]. Derivate der 10-Undecensäure werden als Edukte für die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Stabilisatoren verwendet.

## 3. Theoretischer Hintergrund

### 3.1. Polymerabbau und –stabilisation

#### 3.1.1. *Polymerabbau*

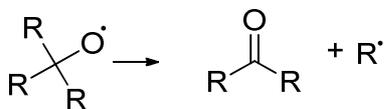
Organische Materialien reagieren bereitwillig mit Sauerstoff. Die chemische Aufnahme von Sauerstoff ist analog den Verbrennungsprozessen und führt zu den Endprodukten Kohlendioxid und Wasserdampf. Bei der Oxidation von Polymeren sind die Reaktionsgeschwindigkeiten und Umsätze, die von der Sauerstoffkonzentration und der Temperatur abhängig sind, jedoch viel niedriger. Trotzdem kann es im Verlauf des Lebenszyklus eines Polymeres zu Veränderungen der physikalischen Eigenschaften kommen, was für die Erzeugung und Verwendung dieser von entscheidender Bedeutung ist [14,15].

Die Oxidation von Polymeren kann sowohl während der Herstellung und der Lagerung, als auch im Verlauf der Benützung als fertiger Kunststoff stattfinden [16]. Es gibt jedoch große Unterschiede hinsichtlich der Sensitivität zwischen den unterschiedlichen Polymeren. Während PP, bedingt durch die leichte Abstrahierbarkeit des Wasserstoffatoms am tertiären Kohlenstoff, bereits bei Raumtemperatur zu Oxidation und Kettenspaltung neigt, bleibt zum Beispiel Polystyrol auch bei höheren Temperaturen stabil. Im Allgemeinen sind ungesättigte Polymere extrem empfindlich gegenüber Oxidationsprozessen [14,17].

Die meisten Polymere besitzen für eine Oxidation anfällige Strukturelemente. Höhere Temperaturen, Strahlung und Verunreinigungen in Form von Katalysatorresten (Metalle, Metallionen) können die Oxidationsgeschwindigkeit erhöhen. Alterungserscheinungen (z.B. Kristallisation, Relaxationsprozesse) können die Anfälligkeit des Polymers gegenüber oxidativer Degradation zusätzlich steigern [14]. Grundsätzlich ist in dieser Hinsicht zwischen amorphen und semikristallinen Polymeren zu unterscheiden. Amorphe Polymere befinden sich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht. Dadurch sind physikalische Alterung durch molekulare Neuordnung in einen thermodynamisch günstigeren Zustand typisch, auch wenn viele Probleme durch strenge Kontrollen im Schmelzprozess vermieden werden können [14]. Hohe Temperaturen begünstigen eine Umkristallisation [7]. Beispielsweise neigt Polyethylen besonders ab 40 °C zu diesen Strukturveränderungen [18].

Der oxidative Abbau von Polymeren verläuft autokatalytisch – das Endprodukt des Abbaus wirkt also als Katalysator für die weitere Degradation, was auf eine radikalische Kettenreaktion hinweist [14].

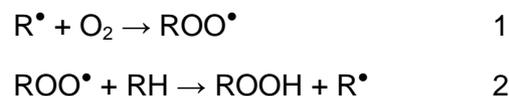
Die Initiation der Degradation beginnt mit Brüchen der chemischen Bindungen. Auslöser dafür kann z.B. UV-Strahlung sein [15]. Der Zyklus startet durch die Abspaltung eines Wasserstoffatoms vom Polymer bzw. durch eine homolytische Spaltung der polymeren Hauptkette. Die direkte Reaktion von molekularem Sauerstoff mit Kohlenwasserstoffen ist allerdings aus thermodynamischen und kinetischen Überlegungen nicht favorisiert. Eine mögliche Erklärung für die Initiation ist, dass im Verlauf der Polymerisation Katalysatoren (Übergangsmetalle), Radikalstarter oder Monomerverunreinigungen mit vorhandenem, molekularem Sauerstoff Peroxyradikale bilden, die den Wasserstoff vom Polymer abstrahieren. Die wichtigste Reaktion, die zur Kettenspaltung führt, ist die in Abbildung 4 dargestellte  $\beta$ -Spaltung [14].



**Abbildung 4:** Schema einer  $\beta$ -Spaltung

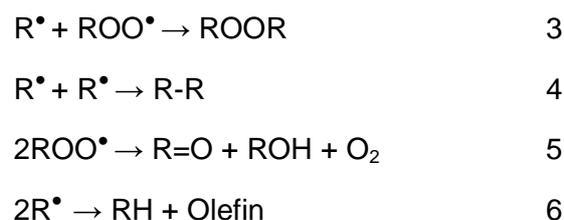
Die Spaltung der Polymerkette in Alkylradikale ist aber auch durch hohe Scherkräfte möglich [14].

Ist Sauerstoff anwesend, so reagiert dieser mit den entstandenen Fragmenten, so dass der Abbau vorangetrieben wird [15]. Im Verlauf der Kettenfortpflanzung sind zwei Teilschritte beteiligt:



Während Reaktion 1 praktisch ohne Aktivierungsenergie bei jeder Temperatur mit derselben Geschwindigkeit abläuft, muss bei Reaktion 2 eine Energiebarriere überwunden werden und daher ist diese geschwindigkeitsbestimmend [14].

Der autoxidative Zyklus kann sowohl durch die Rekombination von zwei Radikalen (siehe Reaktionen 3 und 4) als auch durch Disproportionierung (siehe Reaktionen 5 und 6) gestoppt werden [14].



### 3.1.2. Polymerstabilisation

Bei polymeren Materialien, die Sonnenlicht (Photooxidation) oder erhöhten Temperaturen (thermische Oxidation) ausgesetzt werden, kommt es unter normalen Bedingungen zum Abbau bzw. zu Verzweigungen und zur Vernetzung des Polymers. Dies verkürzt dessen Lebenszeit oder kann deren Eigenschaften verändern. Durch die Zugabe von Stabilisatoren kann dieser Prozess verlangsamt oder sogar vermieden werden [15,16,19]. Für einen erfolgreichen Schutz sind nur niedrige Mengen an Antioxidantien im Bereich von 0.05-0.5 wt% nötig. Entscheidend für die Effektivität sind dabei die Aktivität der Stabilisatoren und deren Beständigkeit im Polymer. Daher sind neben der chemischen Funktionalität auch physikalische Faktoren wie Flüchtigkeit, Extrahierbarkeit, Kompatibilität, Löslichkeit und Verteilung im Polymer wichtige Parameter für die Leistung und Effektivität von Antioxidantien [20,21,22]. Zusätzlich müssen die Additive unter Prozess- und Betriebsbedingungen stabil sein, dürfen keine nachteiligen Effekte auf die Eigenschaften des Polymers bewirken, sollen wenn möglich ungiftig und für eine Anwendung im großen Maßstab auch möglichst kostengünstig sein [23].

Additive lösen sich nur in amorphen Bereichen eines Polymers – allerdings ist molekularer Sauerstoff ebenfalls nicht in den Kristallphasen eines typischen Polymers zu finden. Niedrige Konzentrationen löslicher Additive beeinflussen die Kristallinität nicht, wohingegen hohe Konzentrationen die Kristallisation begrenzen und unlösliche Additive als Keimbildner für Kristalle wirken [24].

Die Wirksamkeit der Stabilisatoren in Polymeren wird durch unterschiedlichste Messmethoden charakterisiert. Dazu zählen unter anderem die Messung der Flussrate und des Drehmoments der Schmelze nach mehrfacher Extrusion, konventionelle Ofenalterungstests, Sauerstoffabsorptionsmethoden, thermoanalytische Methoden oder Chemilumineszenzmessungen. Durch milde Extraktionsmethoden und anschließende Untersuchung des Extraktionsmediums können die Abbauprodukte der Stabilisatoren charakterisiert werden [9]. Durch diesen Abbau der Stabilisatoren im Extraktionsmittel vermindert sich deren Konzentration, wodurch es zu einer höheren Migrationsrate der zum Großteil hydrophoben Stabilisatoren in das Extraktionsmedium kommen kann. Deshalb muss bei den Messungen die Rückdiffusion der Abbauprodukte in die polymere Matrix ebenfalls berücksichtigt werden, um korrekte Ergebnisse zu erhalten [25]. Bei der Prüfung ist darauf zu achten, dass die Antioxidantien gleichmäßig im Polymer verteilt sind und eine vergleichbare Morphologie bei verschiedenen Rezepturen vorherrscht [14]. Die Stabilisatoren können aufgrund ihrer Eigenschaften nur in beschleunigten Tests bei erhöhten Temperaturen charakterisiert werden. Dadurch können allerdings mehrere Probleme auftreten.

- Bei steigender Temperatur steigt die Geschwindigkeit für Reaktionen mit hoher Aktivierungsenergie schneller als für solche mit niedriger Schwelle.
- Die Oxidationsgeschwindigkeit steigt bei höheren Temperaturen schneller als die Geschwindigkeit der Sauerstoffdiffusion. Dadurch wird die Sauerstoffdiffusion zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt, wobei dieser Effekt bei dicken Proben und ohne Stabilisator größer ist.
- Konventionelle Ofenalterungstests werden knapp unter dem Schmelzpunkt des Polymers durchgeführt. Dadurch kann sich die Morphologie und Kristallinität der Proben mit der Zeit verändern.
- Mit der Temperatur steigt die Löslichkeit des Stabilisators, so dass Verluste durch Blooming nicht erfasst werden können.
- Die Oxidationsgeschwindigkeit steigt schneller als die Verluste von Stabilisatoren durch Verdampfung oder Diffusion. Dadurch können diese Verluste im Test irrelevant, bei Raumtemperatur aber dominant sein.
- Die Geometrie der Proben ist entscheidend. Daher sollten immer Proben verschiedener Dicke gemessen werden [24].

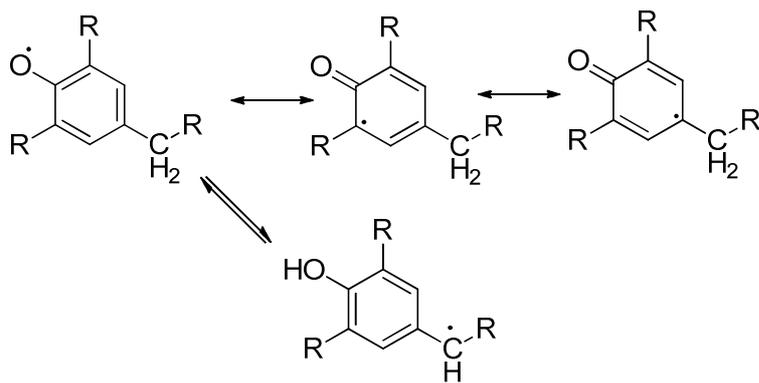
Füllmaterialien, Ruß, Titandioxid und andere Pigmente haben teilweise einen gegenteiligen Einfluss auf die Langzeitstabilität von Polyolefinen. Beispielsweise reduziert Ruß abhängig von Partikelgröße, -konzentration und –oberfläche die Stabilität [14].

## **2.2. Antioxidantien**

### *2.2.1. Arten von Antioxidantien und ihre Angriffspunkte*

Man unterscheidet grundsätzlich zwischen primären, welche mit freien Radikalen reagieren und so einen Kettenstart verhindern bzw. für einen Kettenabbruch sorgen, und sekundären Antioxidantien, die aus reaktiven Spezies inerte Reaktionsprodukte formen. Zu den primären zählen die Radikalfänger (CB-A) und die Wasserstoffdonoren (CB-D), zu den sekundären die Hydroperoxid abbauenden Stabilisatoren (HD) und sogenannte Metall-Deaktivatoren (MD). Die Angriffszentren der Stabilisatoren sowie der Autooxidationszyklus sind in Abbildung 5 abgebildet [14].





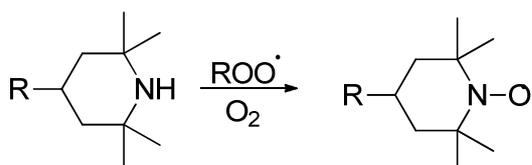
**Abbildung 6:** Abbauprodukte von phenolischen Antioxidantien

Die Effektivität eines phenolischen Antioxidants ist von seiner Struktur abhängig. Sie nimmt bei einem Substituenten in ortho-Position ab, wenn dieser die Fähigkeit besitzt, mit dem Wasserstoff des phenolischen Hydroxids eine Wasserstoffbrücke auszubilden. Der Grad der Ausbildung von solchen Brücken sinkt bei einer gesteigerten Elektronendichte am hydroxidischen Sauerstoff, welche durch para-Substituenten erhöht werden kann. Ein para-Substituent lokalisiert und stabilisiert das radikalische Elektron des Phenoxyradikals und steigert die Aktivität des Phenols. Die Ausnahme bilden hierbei stark elektronenziehende Substituenten wie Nitro-, Formyl- oder Cyanogruppen [27].

Sterisch gehinderte Phenole wirken als Prozessstabilisatoren, gegen thermische Alterung und teilweise auch gegen Verwitterung [9]. Große Substituenten in 2,6-Position stabilisieren das Phenoxyradikal, so dass es bei Raumtemperatur zu keiner Abstraktion von Wasserstoff von der polymeren Hauptkette kommt [14]. Dadurch kann es zu einer weiteren Stabilisierung durch Disproportionierung kommen. Dabei reagiert das Phenoxyradikal zum ursprünglichen Phenol und zu einem Chinonmethid, das ebenfalls die thermische Oxidation verzögern kann, weiter [14,9].

#### 2.2.1.2. Radikalfänger

Stabilisatoren auf der Basis von sterisch gehinderten Aminen (HAS) basieren auf Tetramethylpiperidinderivaten, da diese zu Nitroxylen umgesetzt werden können (siehe Abbildung 7) [14].



**Abbildung 7:** Start des Schutzmechanismus von Radikalfängern

Grundsätzlich können diese Radikale Alkylradikale binden und damit N-Alkoxyamine bilden. Anschließend wird durch die Reaktion mit Peroxyradikalen das Nitroxyl wieder regeneriert (siehe Reaktionen 7 und 8) [28].



Wegen der extrem hohen Reaktionsgeschwindigkeit von Sauerstoff mit den Alkylradikalen ist dieser Mechanismus aber nicht sehr effizient. Nur etwa 10 % der Alkylradikale werden auf diesem Wege gefangen. Eine effektivere Möglichkeit ist die in Gleichung 9 gezeigte Reaktion von sekundären Alkylperoxyradikalen mit den Nitroxylen zu Sauerstoff, sterisch gehinderten Aminen und einem Keton. Tertiäre Alkylperoxyradikale reagieren zu N-Alkoxyaminen und Sauerstoff [28].



HAS werden gewöhnlich als Lichtstabilisatoren genutzt, sind jedoch bis 80 °C auch effektiv als langlebige Hitzestabilisatoren. Zwischen 100 und 150 °C unterscheidet sich ihr Abbauverhalten grundlegend von dem der phenolischen Antioxidantien. Während die zuletzt genannten Stabilisatoren nach einer Induktionsperiode einen dramatischen Abfall der Leistung zeigen, ist bei den HAS eine eher langsame Verschlechterung zu bemerken. Der Unterschied kommt durch den unterschiedlichen Schutzmechanismus zustande. HAS können den Polymerabbau nicht vollständig verhindern. Dadurch wird das Polymer von Anfang an in geringem Ausmaß abgebaut und die Eigenschaften verschlechtern sich dadurch kontinuierlich. Im Gegensatz dazu schützen phenolische Antioxidantien das Polymer am Beginn vollständig. Nach deren Abbau ist das Polymer vollkommen ungeschützt. Dadurch kann es geschehen, dass ab einer gewissen Zeitspanne, die sich je nach Polymer, Temperatur und Stabilisator, unterscheidet, der Schutz vor oxidativer Degradation durch HAS größer ist als durch phenolische Antioxidantien [8].

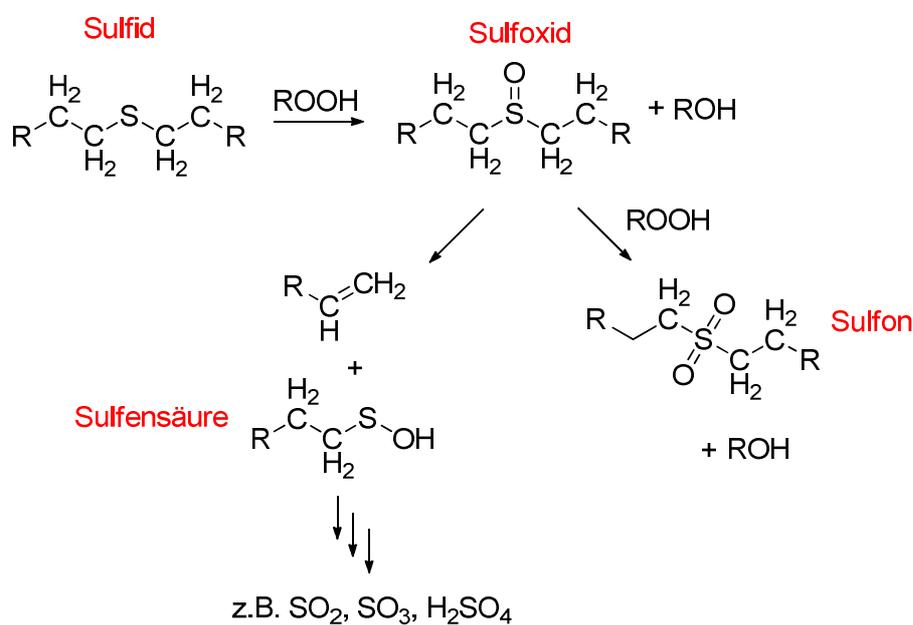
### 2.2.1.3. Hydroperoxid abbauende Stabilisatoren

Diese Stabilisatoren reagieren mit Hydroperoxiden zu nichtradikalischen, unreaktiven und thermisch stabilen Produkten. Das Hydroperoxid wird dabei zu einem Alkohol reduziert und der Stabilisator oxidiert. Manche der primären Oxidationsprodukte können allerdings an weiteren Oxidationsreaktionen teilnehmen. Im Normalfall erfolgt die Verwendung in Kombination mit Wasserstoffdonoren [14]. Zusätzlich haben sie die Eigenschaft die primären Antio-

oxidantien zu regenerieren [29]. Zu dieser Form von Antioxidantien gehören dreiwertiger, organischer Phosphor, Sulfide sowie Metallsalze von Thiocarbonaten und –phosphaten [14].

Phosphite und Phosphonite werden vor allem in Schmelzprozessen eingesetzt und oxidieren zu Phosphaten. Neben der Umformung der Hydroperoxide reduzieren sie auch Peroxy- und Oxyradikale, wodurch Alkylradikale entstehen, die disproportionieren bzw. fragmentieren können [14].

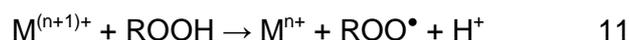
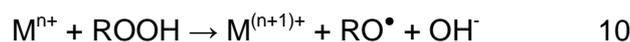
Thiosynergisten werden zuerst zu Sulfoxiden oxidiert, die sich dann zur Sulfensäure umwandeln. Davon ausgehend starten viele weitere Oxidationsreaktionen, die, wie in Abbildung 8 gezeigt, zu anorganischer Schwefelsäure und Schwefeloxiden führen können [14].



**Abbildung 8:** Mechanismus des Abbaus von Thiosynergisten

#### 2.2.1.4. Metall-Deaktivatoren

Metallionen katalysieren den Polymerabbau durch Bildung reaktiver Radikale (siehe Gleichung 10 und 11).



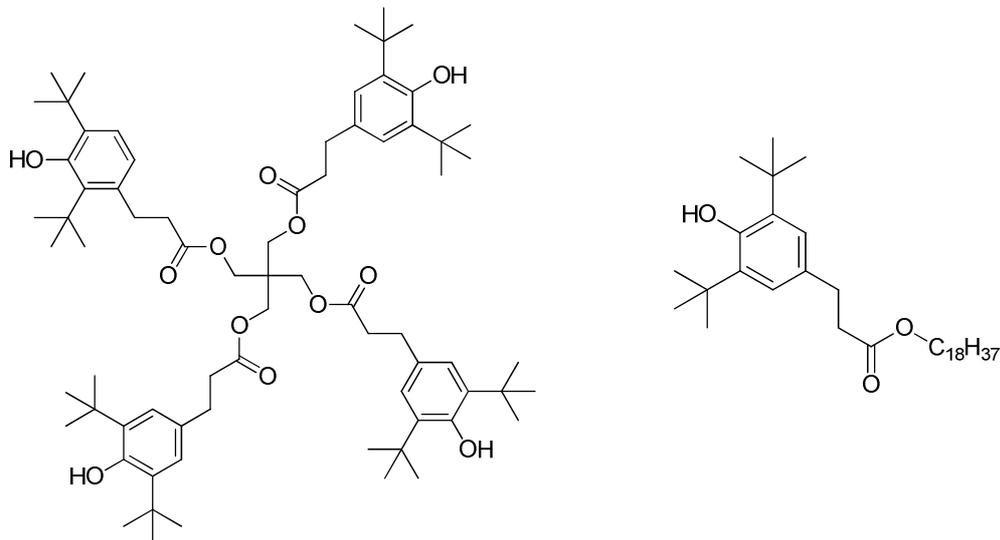
Metall-Deaktivatoren bilden stabile Komplexe mit den Metallionen [14]. Diese Komplexe weisen keine oder kaum noch katalytische Aktivität auf. Aufgrund der erforderlichen hohen Stabilität der gebildeten Komplexe, spielen Chelatbildner wie beispielsweise Cunox AX in diesem Bereich eine große Rolle [30].

### 2.2.2. Immobilisation von Antioxidantien

Eine der wichtigsten Eigenschaften von Stabilisatoren in Polymeren ist deren Beständigkeit in der polymeren Matrix. Besonders schwierig ist dies unter beanspruchenden Bedingungen, wie beispielsweise bei hohen Temperaturen, mechanischen Beanspruchungen oder der Anwesenheit von Lösungsmitteln [31]. Bei Antioxidantien mit niedrigen Molekulargewichten kommt es neben chemischen Verlusten in Folge der antioxidativen Wirkung leicht zu physikalischen Verlusten durch Migration, Verdampfung und Extraktion [20,32]. Ist die Konzentration der Additive unter der Sättigungsgrenze und Luft als einziges Lösungsmittel vorhanden, so kommt es nur zu Verdampfungsverlusten als einziger Möglichkeit von Oberflächenverlusten. Dabei kommt es zum Abbau an der Oberfläche und im Polymer entsteht ein Konzentrationsgradient, wodurch neue Additive durch Diffusion zur Oberfläche gelangen, was zu weiteren Verlusten führt [24]. Die Diffusion eines Moleküls in einem Polymer wird hauptsächlich durch das freie Volumen im amorphen Teil des Polymers, die Größe des diffundierenden Moleküls und den Interaktionen zwischen der Polymermatrix und dem diffundierenden Molekül bestimmt [33]. Bei Vorhandensein eines Lösungsmittels mit höheren Lösungseigenschaften als Luft, kann es zum Auslaugen kommen. Sind Additive bei Verarbeitungstemperatur im Polymer vollständig, bei Raumtemperatur aber nur teilweise löslich, kann beim Abkühlen ein Teil des Additivvolumens aus der Lösung verdrängt werden und sich an der Oberfläche ansammeln. Dieser Vorgang wird als „Blooming“ bezeichnet [24]. Ein weiteres Problem von Stabilisatoren mit niedriger Molmasse ist die sich stark vom unpolaren Polymer unterscheidende chemische Struktur, so dass eine schlechte Kompatibilität und Löslichkeit im Polymer zu einer verminderten Wirksamkeit führen [34,35]. Diese Verluste sind nicht nur in Lebensmittelverpackungen und für medizinische Anwendungen problematisch: Es kommt dadurch zu einem schlechteren Schutz des Polymers sowie zu veränderten Oberflächeneigenschaften [15]. Die Langzeitbenützung von Polymeren kann darunter leiden [36]. Das Problem des Verlustes an Stabilisatoren bezieht sich auf die gesamte Gebrauchsdauer eines Polymers und deren Leistung. Auch aus dem Abfall können die Stabilisatoren und deren Abbauprodukte entweichen und so Umweltschäden verursachen [33].

Zur Kompensation dieser Verluste könnten höhere Mengen des Antioxidans zugegeben werden. Dies ist jedoch einerseits sehr teuer und andererseits wegen der limitierten Löslichkeit im Polymer zum Teil auch nicht möglich [20]. Es gibt auch höhermolekulare Pendanten wie Irganox 1010 und Irganox 1076 (siehe Abbildung 9). Allerdings sind auch diese unter aggressiven Bedingungen von physikalischen Verlusten betroffen [37]. Zum Beispiel beträgt der Verlust von Irganox 1010 aus 25 µm dicken Polyethylenfilmen bei einem pH-Wert von 5 und einer Temperatur von 25 °C innerhalb von 5 Monaten 7.4 %. Bei einer Steigerung der

Temperatur auf 50 °C erhöhen sich die Verluste auf 30.3 % und bei 105 °C wird dieser Stabilisator vollständig ausgewaschen. Aufgrund der geringeren Löslichkeit bei einem pH-Wert von 7, sind die Verluste im neutralen Bereich etwas geringer aber trotzdem vorhanden. Irganox 1010 ist nach 9 Monaten bei 25 °C und einem pH-Wert von 5 zu 15.4 % ausgewaschen, bei einem pH-Wert von 7 nur zu 10.3 % [33].



**Abbildung 9:** Irganox 1010 und Irganox 1076

Makromolekulare Antioxidantien haben geringere Probleme hinsichtlich der Kompatibilität mit der polymeren Matrix, sind nicht flüchtig und diffundieren nur schlecht durch das Polymer. Dadurch kommt es zu keinen physikalischen Verlusten und diese Systeme sind risikoärmer und umweltfreundlicher [20,24,32].

Es gibt bereits die unterschiedlichsten Herangehensweisen, um diese Entwicklung voranzutreiben, wie zum Beispiel die Copolymerisation von Ethylen und Antioxidantien tragenden Vinylmonomeren [32]. Allerdings vergiften die polaren Comonomere den Ziegler-Natta Katalysator und werden nur schlecht in Polyolefine eingebaut [34]. Als Alternative zu konventionellen Ziegler-Natta-Katalysatoren bieten sich Metallocen-Katalysatoren an [38]. Neben der relativ teuren Copolymerisation ist es auch möglich, die Antioxidantien durch Aufpropfen auf ein bestehendes, geschmolzenes Polymer zu immobilisieren [20,39]. Oft wird dies durch Peroxide initiiert, wodurch das Polymer aber vernetzen kann und der Stabilisator zum Teil verbraucht wird [38]. Die Bindung kann dabei nicht nur an organische Polymere erfolgen – es ist auch eine Verknüpfung mit Polysiloxanen möglich [40]. Eine andere Herangehensweise ist die ringöffnende metathetische Polymerisation (ROMP) mit sterisch gehinderten Phenolen funktionalisierten Norbornen-Derivaten [32]. Neben der Synthese von polymeren Stabilisatoren besteht auch die Möglichkeit die Antioxidantien an festes Trägermaterial wie Nanosilika oder Kohlenstoffnanoröhren zu binden [17,37,41]. Die Beigabe dieser modifizierten Polymere

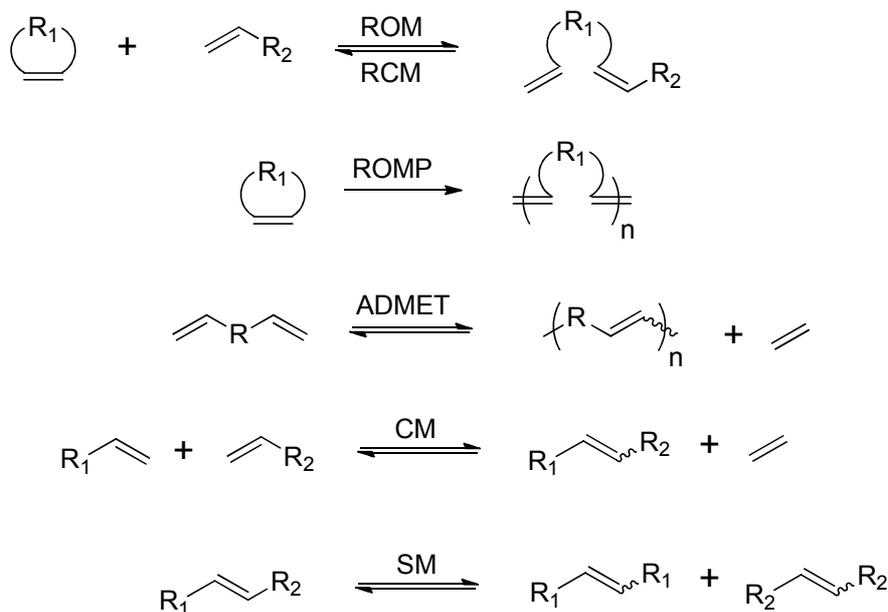
bzw. festen Stabilisatoren zu Polyolefinen führt wie die Zugabe von niedermolekularen Stabilisatoren zu einer verbesserten Resistenz gegenüber Sauerstoff [31].

Bei den verschiedenen Möglichkeiten der Immobilisierung von Antioxidantien ist jedoch zu beachten, dass das Rückgrat eines polymeren Stabilisators bzw. dessen Träger billig, einfach funktionalisierbar und kompatibel zum Polymer sein soll, sowie eine exzellente thermische Stabilität aufweisen soll [40].

Monomere Stabilisatoren, die direkt an das zu schützende Polymer geknüpft werden, wirken aufgrund der geringen Entfernung zwischen Phenol und Verknüpfungsstelle nur auf deren direkten Umkreis [15].

## 2.3. Polymerisation mittels azyklischer Dien-Metathese (ADMET)

### 2.3.1. Olefinmetathese



**Abbildung 10:** Zusammenstellung der am besten untersuchten Metathese-Reaktionen

Die ADMET-Reaktion gehört zur Klasse der Olefinmetathesen, mit deren Hilfe die verschiedensten chemischen Umwandlungen durchgeführt werden können. Diese Reaktionen ermöglichen die Synthese von unzähligen ungesättigten Molekülen deren Herstellung ansonsten mit großen Schwierigkeiten verbunden oder unmöglich wäre. Zu den am besten untersuchten Metathese-Reaktionen gehören die in Abbildung 10 dargestellten Reaktionen:

Ring öffnende Metathese (ROM), Ringschlussmetathese (RCM), ROMP, ADMET, Kreuzmetathese (CM) und die Selbstmetathese (SM) [42].

Die Olefinmetathese eignet sich vor allem auch als Polymerisationsmethode für die Herstellung von erneuerbaren Polymeren aus Fettsäurederivaten. Fettsäuren stellen aufgrund ihrer Doppelbindungen die idealen Ausgangsmaterialien für diese Reaktionsklasse dar [11].

### 2.3.2. Mechanismus der ADMET-Polymerisation

Die ADMET-Polymerisation zählt zu den Stufenwachstumspolymerisationen, deren Triebkraft in der Abgabe eines Kondensats, im Falle der ADMET Ethylen, liegt. Üblicherweise wird die ADMET-Polymerisation mit  $\alpha,\omega$ -Dienen zur Produktion von gut definierten, linearen Polymeren mit ungesättigter Hauptkette durchgeführt [11,42]. Durch anschließende Hydrierung kann das gesättigte Pendant erhalten werden [43].

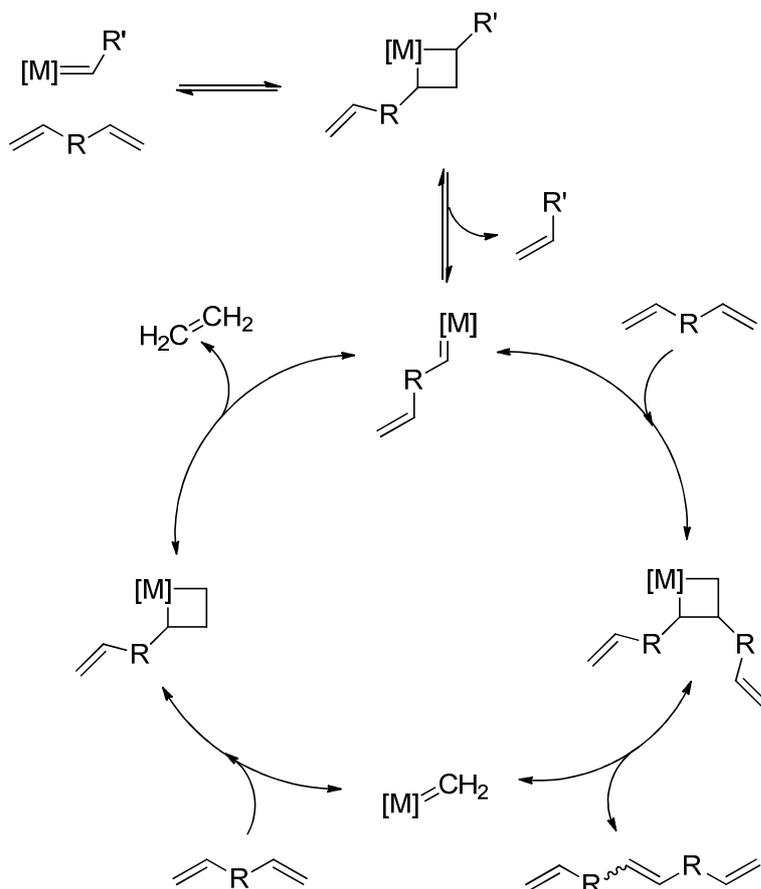
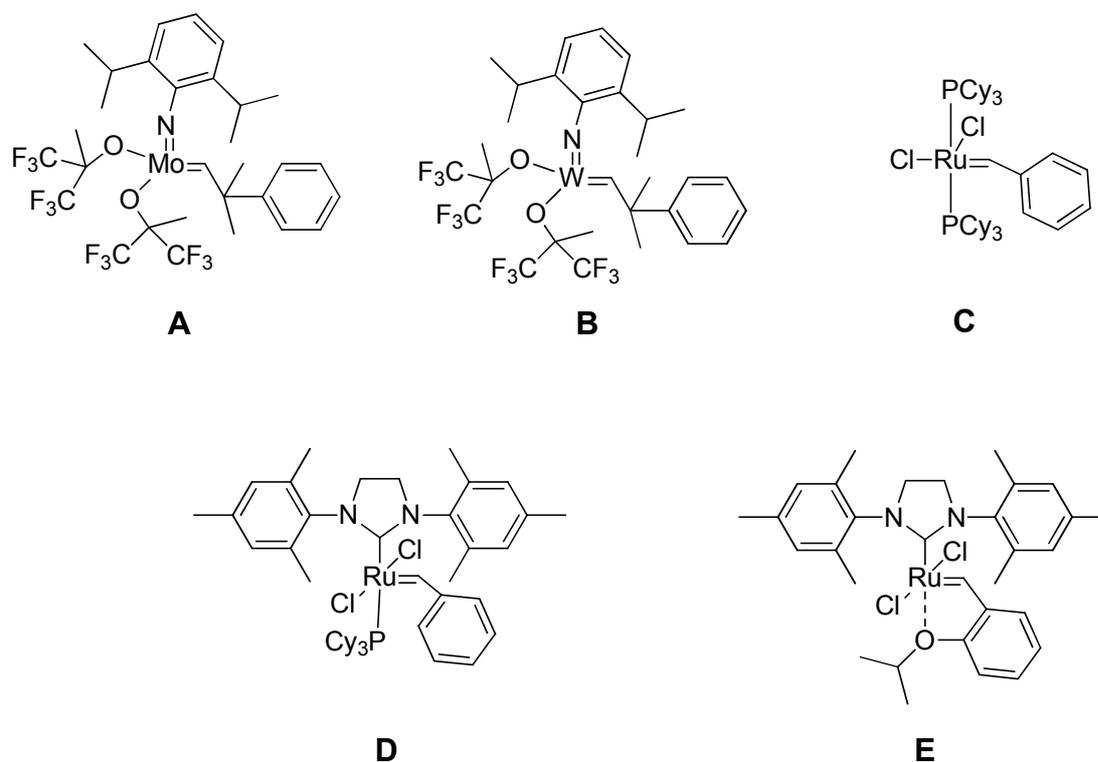


Abbildung 11: Mechanismus der ADMET-Polymerisation

Der Reaktionsmechanismus ist in Abbildung 11 gezeigt und läuft in mehreren Schritten ab. Zu Beginn koordiniert das  $\alpha,\omega$ -Dien an das Metallzentrum des Katalysators und formt mit diesem ein Metallcyclobutan-Intermediat. Die Spaltung dieses Intermediats führt zum meta-

theseaktiven Alkylden-Komplex, der eine weitere Reaktion mit einer Doppelbindung eines Diens eingehen kann. Dadurch kommt es zur neuerlichen Ausbildung eines Metallcyclobut-anrings, dessen Spaltung zur Polymerbildung führt. Der Zyklus schreitet mit der Koordination eines weiteren Diens oder eines wachsenden Polymers fort, welcher die Spaltung unter Abgabe von Ethylen folgt, so dass wieder ein aktiver Alkylden-Komplex entsteht [42].

Die RCM bietet den Zugang zu zyklischen Komponenten aus  $\alpha,\omega$ -Dienen mittels einer intramolekularen Reaktion. Diese steht in Konkurrenz zu der intermolekularen ADMET Polymerisation, welche eine Stufenwachstums- und Kondensationspolymerisation mit den in Abbildung 12 gezeigten Metall-Carben-Katalysatoren des Schrock- bzw. Grubbs-Typs ist [44]. Um das Gleichgewicht der Reaktion auf die Seite der Produkte zu verschieben, wird das Ethylen durch Vakuum oder Spülung mit einem inerten Gas laufend aus der Reaktion entfernt. Wie andere Stufenpolymerisationen wird auch die ADMET-Polymerisation meist als Massepolymerisation durchgeführt. Durch die dadurch erhöhte Viskosität der Polymermischung wird nicht nur das Rühren sondern auch das Austreiben des Ethylens erschwert. Daher kann zum Erreichen hoher Umsätze die Verwendung von meist nichtflüchtigen Lösungsmitteln nötig sein [42].



**Abbildung 12:** Katalysatoren für die ADMET-Polymerisation: A – Schrock Molybdäncarben, B – Schrock Wolframcarben, C- Grubbs 1. Generation, D – Grubbs 2. Generation, E – Hoveda-Grubbs 2. Generation

Die Toleranz des Katalysators gegenüber der funktionellen Gruppen des Monomers wird vor allem durch das zentrale Metall gesteuert und kann durch entsprechende Auswahl der

Liganden verbessert werden. Wolframcarbene reagieren mit einer Vielzahl von Funktionalitäten. Molybdänkatalysatoren sind zwar reaktiver gegenüber inneren Doppelbindungen, dafür aber auch toleranter gegenüber funktionellen Gruppen wie Estern, Carbonaten, Ether, Sulfonen, aromatische Aminene, Acetalen oder konjugierten Doppelbindungen. Allerdings besteht keine Toleranz gegenüber Aldehyden und Ketonen. Die rutheniumhaltigen Grubbs-Katalysatoren sind im Vergleich zu den oben genannten Systemen weniger oxophil und können zur Polymerisation von Monomeren mit unter anderem Keton-, Alkohol-, Ester-, Ether-, Amid- und Carbonsäurefunktionalitäten verwendet werden [42].

Ein Problem im Zuge der ADMET-Polymerisation ist die Isomerisierung von Doppelbindungen. Dies führt zur Wanderung der Doppelbindungen entlang der polymeren Hauptkette oder auch im Monomer während der Olefinmetathese, wodurch die Struktur der Wiederholeneinheit irregulär werden kann [42]. Diese Nebenreaktion findet vor allem bei starker Beanspruchung des Katalysators durch hohe Temperaturen, Verdünnung und große Umsätze statt. Die Abtrennung der Nebenprodukte erweist sich mit Standardmethoden als schwierig [45]. Durch verminderte Reaktionstemperaturen kann das Auftreten der Isomerisierung reduziert werden [42]. Zusätzlich dämpfen neben Phenylphosphorsäure und 1,4-Benzochinon [13] auch Zinn- und Eisenhalogenide die Isomerisierungsreaktion während der Metathese. Letztere verbessern auch die Aktivität der Grubbs-Katalysatoren [42].

## **2.4. Thiol-En-Klickchemie**

### *2.4.1. Klickreaktionen*

Damit eine Reaktion zu den Klickreaktionen zählt, muss eine Reihe von typischen Merkmalen erfüllt sein. Zu den Kriterien zählen unter anderem eine problemlose Handhabbarkeit, das Erzielen hoher Ausbeuten, Unempfindlichkeit gegenüber Wasser und Sauerstoff, eine breite Anwendbarkeit sowie keine Entstehung größerer Mengen an Nebenprodukten. Bei dieser Art von Reaktionen werden die Konzepte der Modularität und Orthogonalität verfolgt. Im Gegensatz zu herkömmlichen Synthesewegen mit einem sukzessiven Molekülaufbau werden beim modularen Ansatz die einzelnen Elemente individuell synthetisiert und anschließend durch Klickreaktionen zusammengefügt. Durch die mögliche unterschiedliche Kombination der Elemente wird eine einfache Möglichkeit der Synthese einer Vielzahl an Verbindungen ermöglicht, wodurch das Prinzip der Orthogonalität erfüllt wird [46,47].

Besonders für den Aufbau von Polymeren zeichnet sich diese Gruppe von Reaktionen aus, da aufgrund der kaum anfallenden Nebenprodukte eine vereinfachte Aufarbeitung mög-

lich ist. Zudem ist eine Synthese von Polymeren möglich, die auf anderen Wegen nicht erhältlich sind [46].

Für die Klickreaktionen von Polymeren sind manche Anforderungen besonders erwähnenswert, wie zum Beispiel die Äquimolarität, wobei manche angepasst werden müssen. Die Aufarbeitung muss nicht nur einfach, sondern für Ansätze im Industriemaßstab ohne chromatographische Methoden durchführbar sein. Der Zeitrahmen sollte adäquat sein – die Dauer ist jedoch relativ und hängt auch vom gewünschten Produkt ab. Für die Reaktion selbst kann eine sauerstofffreie Atmosphäre akzeptiert werden, weil das Arbeiten ohne Sauerstoff Standard ist. Besonders wichtig ist, dass die Reaktionen breit anwendbar sind und nicht für jedes neue Polymergerüst eine aufwändige Optimierung der Reaktionsbedingungen nötig ist. Nebenprodukte sind zulässig, solange die Aufarbeitung dadurch nicht unmöglich wird. Als Reaktionsmedien sind neben Wasser auch leichtflüchtige organische Lösungsmittel möglich, da Polymere in Wasser oft unlöslich sind [46].

#### 2.4.2. *Thiol-En-Reaktion*

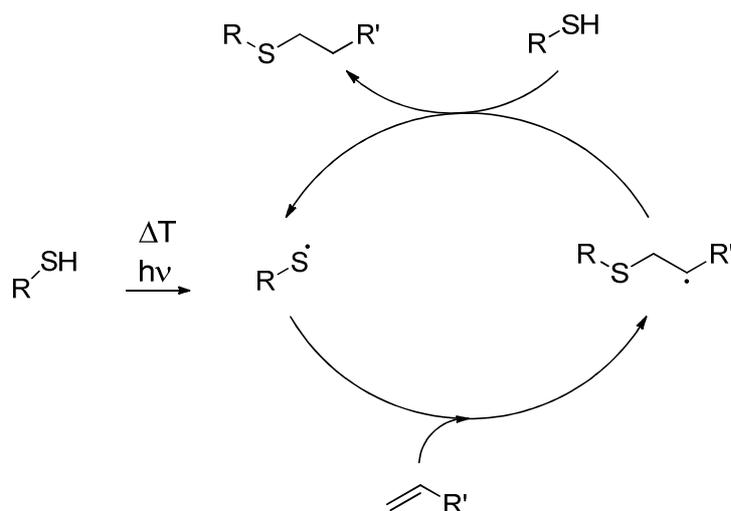
Aufgrund der relativ schwachen Schwefel-Wasserstoff-Verbindungen von Thiolen ist eine radikalische Addition an Doppelbindungen bzw. eine katalytische Michael-Addition an elektronenarme Doppelbindungen sehr leicht möglich. Dabei reagiert ein einzelnes Thiol mit einer einzelnen C-C-Doppelbindung. Diese Reaktion weist die typischen Merkmale einer Klick-Reaktion auf: quantitative Ausbeuten, hohe Reaktionsgeschwindigkeiten, Reaktion in Substanz oder in umweltschonenden Lösungsmitteln, praktisch keine Aufarbeitung, Unempfindlichkeit gegenüber Luft und Wasser [47].

Die Thiol-En-Reaktion bietet vielzählige Anwendungen in der Polymer- und Materialsynthese. So kann sie zur Bildung von Netzwerken und Dendrimeren sowie zur Funktionalisierung von Polymeren nützlich sein. Sie findet unter aeroben Bedingungen statt, bietet eine vollständige Atomökonomie und ist tolerant gegenüber einer Vielzahl von funktionellen Gruppen. Zudem ist auch kein Einsatz von teuren und giftigen Katalysatoren auf Metallbasis notwendig. Bei der Aufarbeitung müssen nur geringe Mengen des Disulfid Nebenprodukts, das durch Homokupplung entsteht, entfernt werden. Besonders bemerkenswert ist, dass die Initiierung der Reaktion durch Anregung mit Licht mit einer Wellenlänge von etwa 365 nm gelingt. Daher kann auch mit Biomolekülen wie Kohlenhydraten und Peptiden gearbeitet werden kann. Die Reaktion kann bei Raumtemperatur in Abwesenheit eines Lösungsmittels bzw. in wässrigen Medien durchgeführt werden [48]. Die Polymerisation mittels Thiol-En-Klickreaktion ist ein Stufenwachstumsprozess. Die entstehenden Netzwerke sind exzellent geeignet zur Herstellung gleichmäßig strukturierter Gläser, Elastomere und Adhäsive. Die

resultierenden Polymere sind homogene Netzwerke mit schmalen Glasübergangsbereichen und geringen Schrumpfspannungen [47].

Die Reaktion wird vorzugsweise mit sterisch ungehinderten terminalen Enen durchgeführt, wobei elektronenreiche (z.B. Vinylether) sowie gespannte (z.B. Norbornen) Verbindungen schneller reagieren [47]. Aufgrund der Stabilität des während der Reaktion gebildeten Allylradikals reagieren konjugierte Doppelbindungen nur sehr langsam. Auch das Substitutionsmuster spielt eine Rolle. Hochsubstituierte Alkene sind weniger reaktiv als einfach substituierte. So ist zum Beispiel 1-Hexen 18x reaktiver als trans-3-Hexen [49]. Die Reaktivität der Thiole hängt ebenfalls von deren Struktur ab, wobei sich vor allem Alkylthiole, Thiophenole, Thiolpropionate und Thioglyconate eignen [47]. Die letzteren beiden erzielen aufgrund einer schwächeren Wasserstoff-Schwefel Bindung durch Wasserstoffbrücken zum Carbonyl höhere Reaktionsgeschwindigkeiten [49].

### 2.4.3. Mechanismus



**Abbildung 13:** Mechanismus der radikalischen Thiol-En-Kupplung [48]

Die ideale Reaktion läuft in zwei Schritten ab (siehe Abbildung 13). Nach der Spaltung des Thiols lagert sich das so entstandene Thiylradikal an die En-Gruppe an. Es folgt der Kettentransfer unter Abspaltung eines Wasserstoffradikals vom Thiol durch das im ersten Schritt gebildete kohlenstoffzentrierte Radikal. Aus dem Thiol bildet sich dabei neuerlich ein Thiylradikal, das an eine Doppelbindung binden kann [47,50]. Im Idealfall sollte keine Homopolymerisation stattfinden, bei der eine Doppelbindung an ein kohlenstoffzentriertes Radikal anlagert. Diese tritt jedoch vor allem bei Acrylaten, Methacrylaten und Vinylbenzol als Nebenreaktion auf [50]. Das Thiol wird bei der Thiol-En-Reaktion anti-Markownikow an die Doppelbindung addiert [51]. Diese Addition des Thiols ist exotherm und bei elektronenrei-

chen Enen schneller als bei elektronenarmen. Die Reaktion von internen Doppelbindungen ist langsamer und liefert nur geringe Umsätze. Thiole mit schlecht abstrahierbaren Wasserstoffatomen verlangsamen den Kettentransfer, wohingegen unreaktive Ene die Geschwindigkeit der Kettenfortpflanzung bremsen [47]. Die Initiierung kann mittels UV mit oder ohne Photoinitiator, aber auch unter thermischen Bedingungen mit einem thermischen Radikalstarter erfolgen [49,52].

## 4. Experimentaltteil

### 4.1. Verwendete Chemikalien und Geräte

#### 4.1.1. Chemikalien

Diethylether, Ethanol, Magnesiumsulfat ( $\text{MgSO}_4$ ), Methanol ( $\text{MeOH}$ ), konzentrierte Salzsäure ( $\text{HCl}$ ), Dichlormethan ( $\text{DCM}$ ), Tetrahydrofuran ( $\text{THF}$ ), Chloroform, Ethylacetat und Cyclohexan werden von VWR International, LLC bezogen. 10-Undecenoylchlorid, Ammoniumsulfat, Natriumcyanoborhydrid ( $\text{NaCNBH}_3$ ), Molsieb 4 Å (aktiviertes Pulver, ~325 mesh particle size), 2-Picolinborankomplex, Zirkonium(IV)chlorid ( $\text{ZrCl}_4$ ), Isobutylchloroformat, *N*-Methylmorpholin, Hoveyda-Grubbs-Katalysator der 2. Generation, Grubbs-Katalysatoren der 1. und 2. Generation, Ethylvinylether, Thionylchlorid, 1,4-Benzochinon, 1,2-Ethandithiol, deuteriertes Chloroform ( $\text{CDCl}_3$ ), 10-Undecenol, Palladium auf Kohle (10 wt%) ( $\text{Pd/C}$ ) sowie 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon (DMPA) stammen von Sigma-Aldrich Co. LLC. Von Merck KGaA wird das Toluol und Kieselgel, von Alfa Aesar Kieselgur sowie 1,2,4-Trichlorbenzol und von J.T. Baker Triethylamin ( $\text{NEt}_3$ ), Natriumhydroxid ( $\text{NaOH}$ ), 1 M  $\text{HCl}$ , Natriumhydrogencarbonat ( $\text{NaHCO}_3$ ), Natriumcarbonat, Natriumchlorid ( $\text{NaCl}$ ) und Essigsäure bezogen. Der Wasserstoff für die Hydrierungsreaktionen stammt von der Linde Gas GmbH. Nipa Fine Chemicals stellten 3-(3,5-Di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure und Borealis unstabilierte PP zur Verfügung. Der Thiosynergist wird durch Thiol-En-Reaktion von 1,2-Ethandithiol mit 1,7-Oktadien synthetisiert und von DI Stephan Beer zur Verfügung gestellt.

Alle Chemikalien werden, wenn nicht explizit anders erwähnt, ohne vorherige Reinigungsschritte eingesetzt. Ist die Verwendung von trockenen Lösungsmitteln notwendig, ist dies extra in der Arbeitsvorschrift angeführt. Die Trocknung der Lösungsmittel wird nach Williams et al. durchgeführt [53]. Das dafür nötige 3 Å Molsieb stammt von Alfa Aesar (3-5 mm beads).

#### 4.1.2. Geräte und Messmethoden

Die Charakterisierungen mittels  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren erfolgten auf einem Bruker 300 MHz Spektrometer in  $\text{CDCl}_3$ . Alle  $^1\text{H}$ -NMR- bzw.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren werden in ppm relativ zum Lösungsmittelsignal bei 7.26 bzw. 77.00 ppm aufgezeichnet. Der NMR-Spektrometer wurde in Zusammenarbeit mit der University of South Bohemia (CZ) mit finan-

zieller Unterstützung der Europäischen Union durch das EFRE INTERREG IV ETC-AT-CZ Programm (Projekt M00146, „RERI-uasb“) erworben.

Fourier-transform Infrarotspektren (IR-Spektren) wurden mit einem PerkinElmer Spectrum 100 FTIR-Spektrometer aufgenommen.

Ein Differenzkalorimeter der Firma TA Instruments (DSC Q 2000) wird für die Bestimmung der oxidativen Induktionszeit (OIT) nach der Standardmethode ISO 11357-6:2002 verwendet. Für die Messungen werden Aluminiumtiegel verwendet, die Probenmasse beträgt  $13.0 \pm 0.5$  mg. Je nach Stabilität werden die Proben bei 185, 190 oder 200 °C gemessen.

Die Molekulargewichte der makromolekularen Antioxidantien wurden mittels Größenausschlusschromatographie (GPC) auf einem Vicotek 350 HT-GPC Instrument mit 3 Mischbett-säulen (Agilent PLgel 10 µm MIXED-B LS 300x7.5 mm) und einer Vorsäule (Agilent PLgel 10 µm Guard 50x7.5 mm) bestimmt. Alle Messungen wurden in 1,2,4-Trichlorbenzol bei 140 °C durchgeführt. Die Molekulargewichte wurden durch konventionelle Kalibrierung mit Polystyrol Standards (PSS ReadyCal-Kit polystyrene low, Pp 67500-266Da) erhalten.

Die Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung (GC/MS) wird an einem Thermo Finnigan Trace GC mit einer Restek RTX-35MS GC-Säule (30 m, 0.32 mm Innendurchmesser und 0.25 µm Beschichtung), einem Thermo Finnigan AS2000 Autosampler und einem Fison Instruments MD800 Massenspektrometer mittels Elektronenstoßionisation (EI+) durchgeführt.

Massenspektren werden an einem Bruker Autoflex III Smartbeam MALDI-TOF/TOF aufgezeichnet. Die Proben werden in 1,8,9-Anthracen-triol in einem Verhältnis von 1:10 vorbereitet.

Die Compoundierung der Antioxidantien mit PP erfolgte durch Schmelzen auf einem Thermo Scientific MiniLab Doppelschneckenextruder. Der Extruder arbeitete mit einer Geschwindigkeit von 60 rpm bei 220 °C.

## 4.2. Synthese des Henicosa-1,20-dien-11-on

Beide Reaktionsschritte der Ketondarstellung halten sich an die Arbeitsvorschrift von Hopkins et al [54].

### 4.2.1. Reaktionsschritt 1 – Darstellung eines Laktons

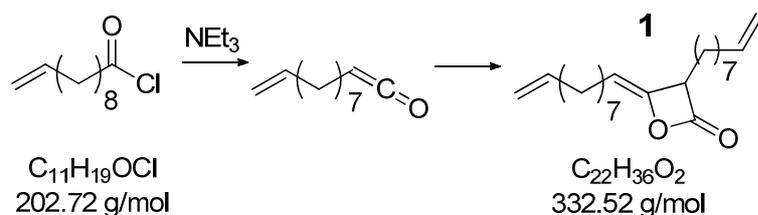


Abbildung 14: Synthese des 4-(Dec-9-en-1-yliden)-3-(non-8-en-1-yl)oxetan-2-on

20.49 g (101mmol) 10-Undecenoylchlorid ( $C_{11}H_{19}OCl$ ) werden in 150 ml trockenem Diethylether gelöst und mittels Eisbad auf etwa  $0^\circ C$  abgekühlt. Beim Erreichen dieser Temperatur werden unter ständiger Kühlung 25 ml (180 mmol)  $NEt_3$  mit Hilfe eines Tropftrichters langsam zutropft. Nach Beendigung des Zutropfens wird das Eisbad entfernt und die Reaktion 24 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt (siehe Abbildung 14). Bereits während des Zutropfens ist durch das bei der Reaktion entstehende Ammoniumchlorid ein weißer Niederschlag zu erkennen. Im Anschluss wird das Salz abfiltriert und vom Filtrat der Diethylether entfernt.

### 4.2.2. Reaktionsschritt 2 – Darstellung des Ketons

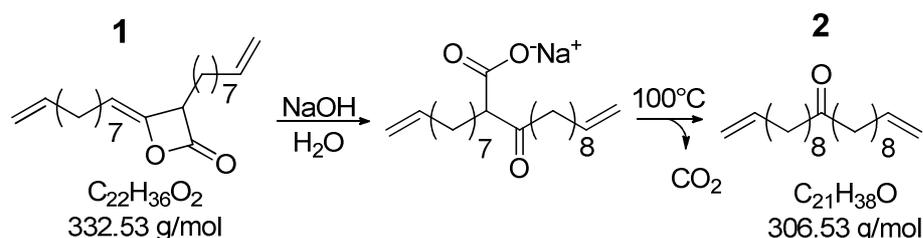


Abbildung 15: Synthese des Henicosa-1,20-dien-11-on

Zum in Reaktionsschritt 1 hergestellten 4-(Dec-9-en-1-yliden)-3-(non-8-en-1-yl)oxetan-2-on (1) werden 8.88 g (222mmol) NaOH in 100 ml destillierten Wasser zugegeben und 6 Stunden unter Rückfluss gerührt (siehe Abbildung 15).

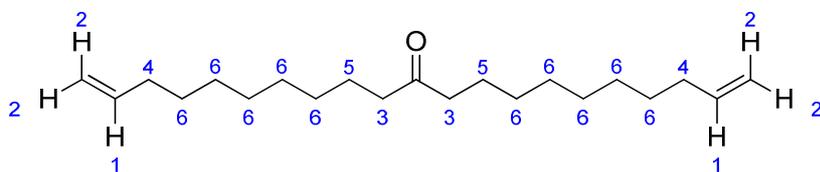
Die zweiphasige Lösung wird mit etwa 250 ml 1 M HCl angesäuert. Während des Ansäuerns bildet sich ein weißer Niederschlag, der sich unter sauren Bedingungen wieder auf-

löst. Die Reaktion wird mittels dreimaliger Extraktion mit jeweils 40 ml Diethylether aufgearbeitet, wobei nach der letzten Extraktion die wässrige Phase farblos sein sollte. Die organische Phase wird je zweimal mit 20 ml 1 M HCl, 20 ml gesättigter, wässriger NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und 20 ml gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet.

Die Reinigung des Ketons erfolgt durch Umkristallisation in 20 ml Methanol und anschließende heiße Filtration. Für die anschließende reduktive Aminierung ist dieser Reinigungsschritt allerdings nicht erforderlich. Der Vergleich zwischen den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren des gereinigten und des nicht gereinigten Ketons zeigt keine Unterschiede.

Ausbeute: 10.65 g (34.7 mmol) = 69 % (Literatur 82 %)

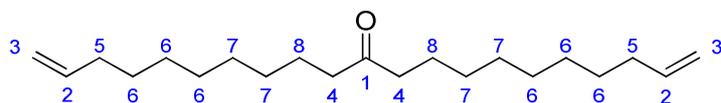
### <sup>1</sup>H-NMR in CDCl<sub>3</sub>



**Abbildung 16:** Zuordnung der Protonen im Henicosa-1,20-dien-11-on

5.82 (m, 2H, H1), 4.97 (m, 4H, H2), 2.39 (tr, 4H, H3), 2.04 (q, 4H, H4), 1.56 (m, 4H, H5), 1.28 (br, 20H, H6) (siehe Abbildung 16)

### <sup>13</sup>C-NMR in CDCl<sub>3</sub>



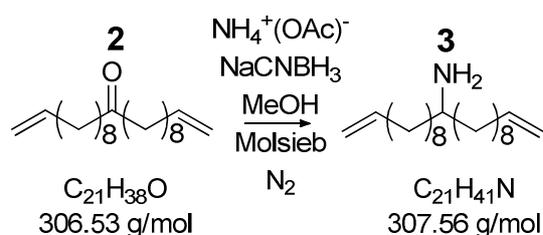
**Abbildung 17:** Zuordnung der Kohlenstoffatome im Henicosa-1,20-dien-11-on

211.78 (1C, C1), 139.18 (2C, C2), 114.11 (2C, C3), 42.80 (2C, C4), 33.78 (2C, C5), 29.24 (6C, C6), 28.88 (4C, C7), 23.86 (2C, C8) (siehe Abbildung 17)

### 4.3. Reduktive Aminierung zum Henicosa-1,20-dien-11-amin

#### 4.3.1. Variante A – Synthese mittels NaCNBH<sub>3</sub>

Diese Variante der reduktiven Aminierung wird nach der Arbeitsvorschrift von Hopkins et al durchgeführt [54].



**Abbildung 18:** Synthese des Henicosa-1,20-dien-11-amins mittels NaCNBH<sub>3</sub>

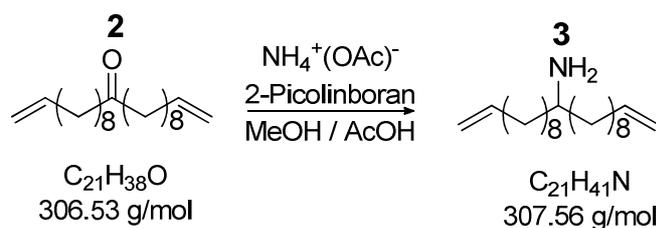
7.00 g (23.8 mmol) des Henicosa-1,20-dien-11-ons (**2**) werden zusammen mit 17.60 g (228 mmol) Ammoniumacetat und 7.30 g (116 mmol) NaCNBH<sub>3</sub> in 60 ml trockenem MeOH für 12 Stunden unter N<sub>2</sub>-Spülung refluxiert. Zum Abfangen des bei der Reaktion entstehenden Wassers wird zu Beginn eine Spatelspitze durch Erhitzen über 100°C aktiviertes, pulveriges 4-Å-Molekularsieb zur Reaktionsmischung zugegeben (siehe Abbildung 18).

Das Molekularsieb wird mittels Filtration von der Lösung abgetrennt. Zum Filtrat werden 60 ml destilliertes Wasser zugegeben und es folgt eine dreimalige Extraktion mit jeweils 40 ml Diethylether. Die organische Phase wird je zweimal mit 20 ml 1 M NaOH-Lösung und zweimal mit 20 ml gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und anschließend über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Anschließend wird der Diethylether entfernt.

Die Reinigung des Amins erfolgt durch Dry Column Vacuum Chromatography (DCVC) in Cyclohexan / Ethylacetat [55]. Das Produkt wird mit reinem MeOH vom Kieselgel gewaschen. Dieser Schritt kann bei der weiteren Verwendung für die Amidierung entfallen.

Ausbeute: 4.43 g (14.4 mmol) = 63 % (Literatur 70 %)

### 4.3.2. Variante B – Synthese mittels 2-Picolinboran



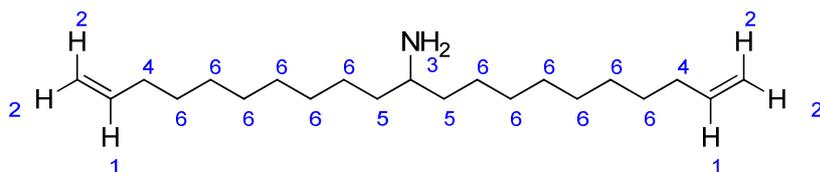
**Abbildung 19:** Synthese des Henicosa-1,20-dien-11-amins mittels 2-Picolinboran

1.00 g (3.26 mmol) Henicosa-1,20-dien-11-ons (**2**) wird zusammen mit 2.51 g (32.6 mmol) Ammoniumacetat in einem Lösungsmittelgemisch aus 8 ml MeOH und 0.8 ml Essigsäure auf 50 °C erhitzt. Nach der Zugabe von 350 mg (3.26 mmol) 2-Picolinboran wird die Reaktion 4 Stunden bei gleichbleibender Temperatur gerührt (siehe Abbildung 19). Anschließend wird das Methanol abrotiert und es werden 16 ml 10 %ige Salzsäure zur verbleibenden Lösung gegeben und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Unter Eiskühlung werden durch die Zugabe von 5 g Natriumcarbonat in 20 ml destilliertem Wasser alkalische Bedingungen erreicht.

Nach der zweimaligen Extraktion mit jeweils 50 ml Ethylacetat wird die organische Phase mit 25 ml gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet sowie das Lösungsmittel entfernt.

Ausbeute: 0.92 g (3.0 mmol) = 90 %

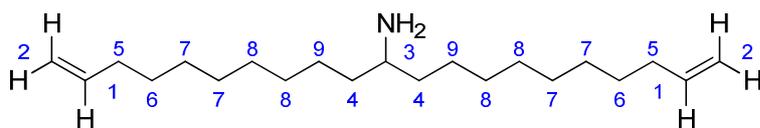
$^1\text{H-NMR}$  in  $\text{CDCl}_3$



**Abbildung 20:** Zuordnung der Protonen im Henicosa-1,20-dien-11-amin

5.81 (m, 2H, H1), 4.97 (m, 4H, H2), 2.67 (br, 1H, H3), 2.05 (q, 4H, H4), 1.37 (m, 4H, H5), 1.29 (m, 24H, H6) (siehe Abbildung 20)

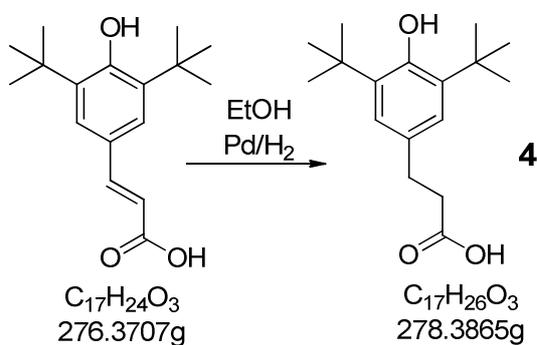
### <sup>13</sup>C-NMR in CDCl<sub>3</sub>



**Abbildung 21:** Zuordnung der Kohlenstoffatome im Henicosa-1,20-dien-11-amin

139.21 (2C, C1), 114.08 (2C, C2), 51.18 (1C, C3), 38.13 (2C, C4), 33.13 (2C, C5), 29.58 (2C, C6), 29.11 (4C, C7), 28.91 (4C, C8), 26.16 (2C, C9) (siehe Abbildung 21)

## 4.4. Hydrierung der 3,5-Di-*tert*-Butyl-2-hydroxyzimtsäure



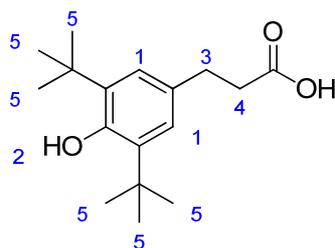
**Abbildung 22:** Synthese der 3-(3,5-Di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure

20 g (72.4 mmol) der 3,5-Di-*tert*-butyl-2-hydroxyzimtsäure werden in etwa 275 ml Ethanol gelöst und in eine mit 0.5 g Pd/C gefüllte Hydrierflasche überführt. Die Hydrierung der Doppelbindung erfolgt über Nacht bei einem Wasserstoffdruck von 4 bar unter Verwendung eines Hydrierapparates. Die Dispersion wird während des Hydrierens geschüttelt (siehe Abbildung 22).

Der Katalysator wird durch Filtrieren über Kieselgur abgetrennt und das Ethanol eingedampft. Um letzte Ethanolspuren zu entfernen, wird das Produkt in Dichlormethan gelöst, welches am Rotovapor wieder entfernt wird.

Ausbeute: 19.34 g (69.5 mmol) = 96 %

## $^1\text{H-NMR}$ in $\text{CDCl}_3$

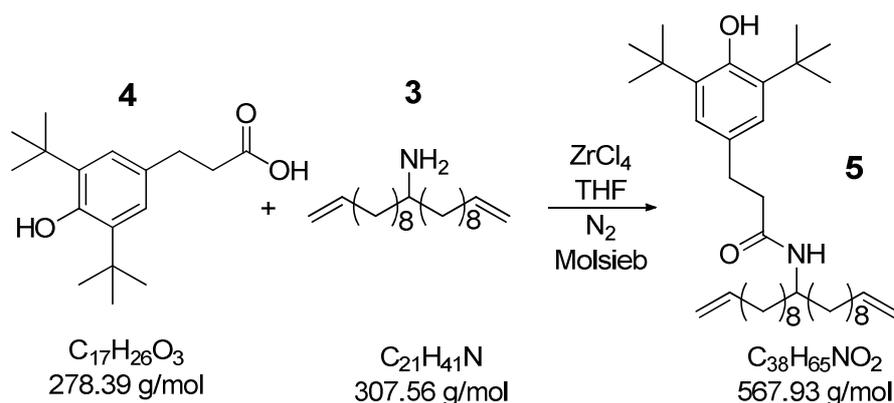


**Abbildung 23:** Zuordnung der Protonen in der 3-(3,5-Di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure

7.02 (s, 2H, H1), 5.10 (s, 1H, H2), 2.90 (t, 2H, H3), 2.68 (t, 2H, H4), 1.44 (s, 18H, H5) (siehe Abbildung 23)

## 4.5. Synthese des 3-(3,5-Di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-*N*-(hencosa-1,20-dien-11-yl)propionamid

### 4.5.1. Variante A – Direkte Amidierung mittels $\text{ZrCl}_4$



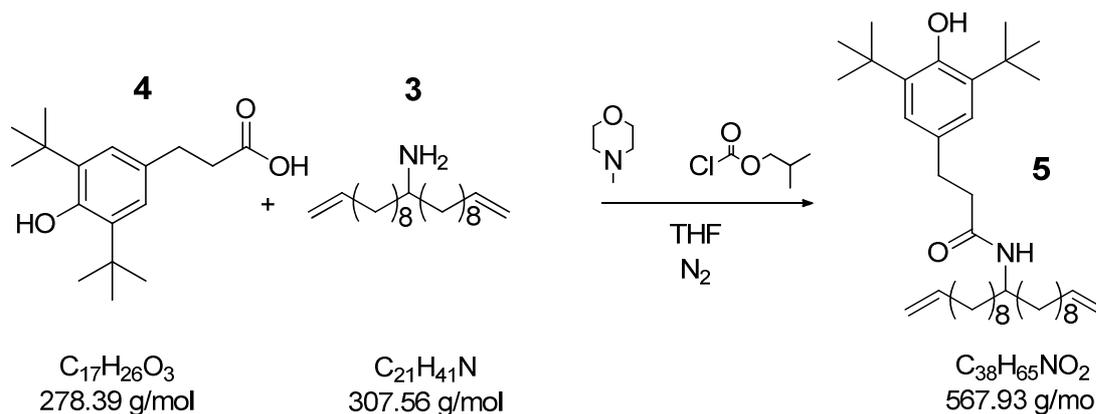
**Abbildung 24:** Synthese des 3-(3,5-Di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-*N*-(hencosa-1,20-dien-11-yl)propionamid mittels  $\text{ZrCl}_4$

In einen Schlenkkolben werden 0.13 g (0.55 mmol)  $\text{ZrCl}_4$  unter Stickstoffspülung vorgelegt, mit 8 ml trockenem THF, 3 g aktiviertem 4 Å Molsieb und 1.51 g (5.42 mmol) 3-(3,5-Di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure (**4**) versetzt und unter Rühren auf 70 °C erhitzt. Anschließend werden 2.00 g (6.50 mmol) des Hencosa-1,20-dien-11-amins (**3**) zugetropft. Der Kolben wird dicht verschlossen und die Mischung 24 Stunden bei 70 °C gerührt (siehe Abbildung 24).

Die Reaktion wird auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 300 ml einer 200/1-Mischung aus Ethylacetat und  $\text{NEt}_3$  durch Silica (5x4 cm) filtriert. Das Lösungsmittel wird anschließend abrotiert.

Es konnte kein Reinprodukt erhalten werden.

#### 4.5.2. Variante B – Umwandlung des Antioxidants zum Anhydrid



**Abbildung 25:** Synthese des 3-(3,5-Di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-*N*-(henicosa-1,20-dien-11-yl)propionamid über ein intermediäres Säureanhydrid

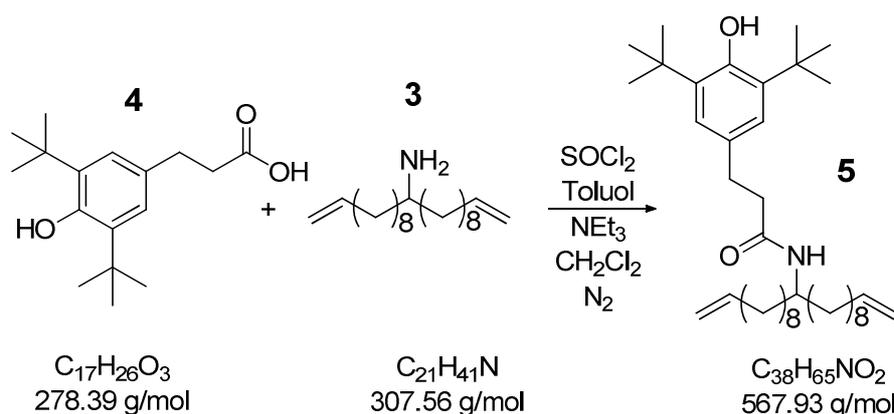
0.82 g (2.96 mmol) der 3-(3,5-Di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure (**4**) werden in 40 ml trockenem THF bei  $-15\text{ }^\circ\text{C}$  unter Stickstoffatmosphäre unter Rühren gelöst. Anschließend werden 0.40 g (2.96 mmol) Isobutylchloroformat in weiteren 20 ml THF zugegeben. Zuletzt werden 0.60 g (5.91 mmol) *N*-Methylmorpholin in 4 ml THF langsam zugetropft. Die Lösung wird 15 Minuten bei  $-15\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt, anschließend innerhalb von 10 Minuten 1.00 g (3.25 mmol) des Henicosa-1,20-dien-11-amins (**3**) gelöst in weiteren 20 ml THF zugegeben (siehe Abbildung 25). Die Mischung wird ohne Kühlung über Nacht gerührt. Während der Reaktion entsteht ein weißer Niederschlag.

Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt und das Produkt in 120 ml Ethylacetat aufgenommen. Die Lösung wird je dreimal mit je 30 ml 1 M HCl und gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet.

Die Reinigung erfolgt mittels DCVC in Cyclohexan / Ethylacetat [55].

Ausbeute: 0.90 g (1.58 mmol) = 53%

#### 4.5.3. Variante C – Umwandlung des Antioxidants zum Säurechlorid



**Abbildung 26:** Synthese des 3-(3,5-Di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-*N*-(henicosa-1,20-dien-11-yl)propionamid über ein intermediäres Säurechlorid

Zu 1.11 g (4.00 mmol) in 150 ml DCM gelöster 3-(3,5-Di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure (**4**) werden 3.16 ml (43.6 mmol) Thionylchlorid gegeben. Die Lösung wird 2 Stunden unter Stickstoffatmosphäre bei 45 °C refluxiert und anschließend werden das Lösungsmittel und das überschüssige Thionylchlorid entfernt.

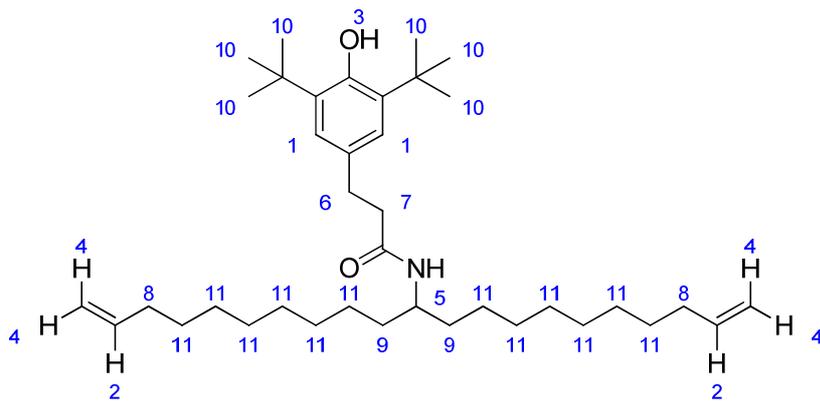
1.02 g (3.32 mmol) des Henicosa-1,20-dien-11-amins (**3**) werden in 60 ml Toluol gelöst und mit in 60 ml trockenem Toluol gelösten Säurechlorid versetzt. Anschließend werden 3.16 ml (22.8 mmol) NEt<sub>3</sub> langsam unter Stickstoffatmosphäre zu getropft und die Lösung wird bei Raumtemperatur über Nacht gerührt (siehe Abbildung 26).

Danach wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand in 110 ml Ethylacetat gelöst. Die Lösung wird je dreimal mit je 25 ml 1 M HCl und gesättigter, wässriger NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen und getrocknet.

Die Reinigung erfolgt mittels DCVC in Cyclohexan / Ethylacetat [55].

Ausbeute: 1.32 g (2.32 mmol) = 70 %

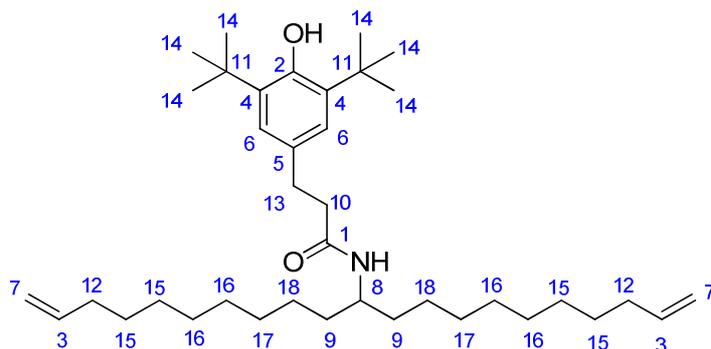
### $^1\text{H-NMR}$ in $\text{CDCl}_3$



**Abbildung 27:** Zuordnung der Protonen im 3-(3,5-Di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-*N*-(henicosa-1,20-dien-11-yl)propionamid

7.01 (s, 2H, H1), 5.82 (m, 2H, H2), 5.08 (s, 1H, H3), 4.97 (m, 4H, H4), 3.89 (br, 1H, H5), 2.88 (t, 2H, H6), 2.48 (t, 2H, H7), 2.02 (q, 4H, H8), 1.44 (s, 18H, H10), 1.26 (m, 24H, H11) (siehe Abbildung 27)

### $^{13}\text{C-NMR}$ in $\text{CDCl}_3$



**Abbildung 28:** Zuordnung der Kohlenstoffatome im 3-(3,5-Di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-*N*-(henicosa-1,20-dien-11-yl)propionamid

171.79 (1C, C1), 152.10 (1C, C2), 139.18 (2C, C3), 135.94 (2C, C4), 131.35 (1C, C5), 124.73 (2C, C6), 114.09 (2C, C7), 49.11 (1C, C8), 39.07 (2C, C9), 35.14 (1C, C10), 34.29 (2C, C11), 33.79 (2C, C12), 31.84 (1C, C13), 30.30 (6C, C14), 29.48 (4C, C15), 28.89 (4C, C16), 26.89 (2C, C17), 25.76 (2C, C18) (siehe Abbildung 28)

## GC/MS

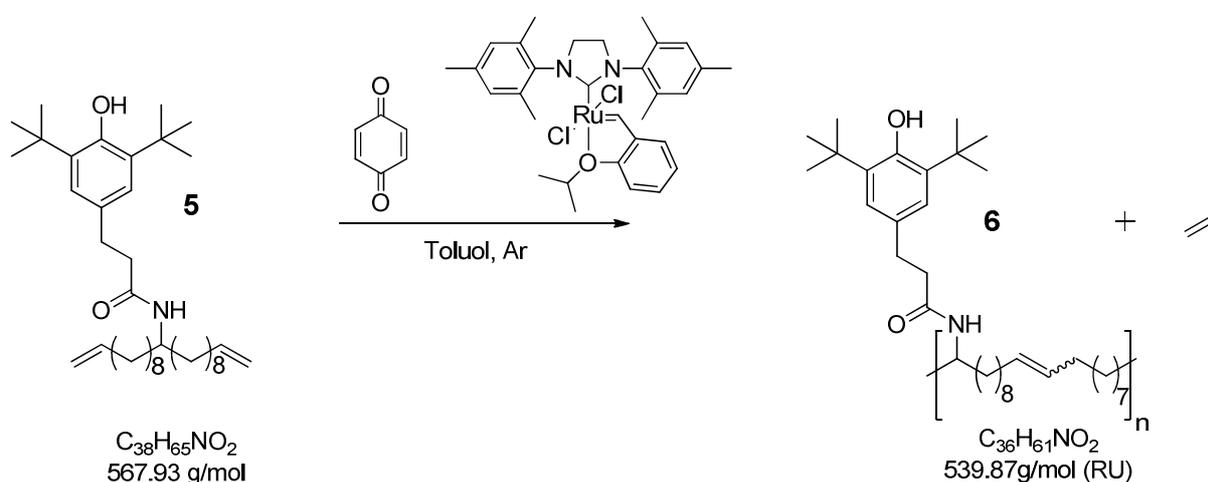
Retentionszeit Molekülpeak bei 10.40 min

$m/z = 567.41 [M]^+ 38.80 \%$ ,  $306.25 [C_{21}H_{40}N]^+ 5.99 \%$ ,  $277.03 [C_{17}H_{26}NO_2]^+ 10.64 \%$ ,  
 $262.13 [C_{17}H_{25}O_2]^+ 13.30 \%$ ,  $232.11 [C_{16}H_{24}O]^+ 12.86 \%$ ,  $219.10 [C_{15}H_{23}O]^+ 34.37 \%$ ,  
 $203.08 [C_{15}H_{22}]^+ 15.52 \%$ ,  $168.27 [C_{11}H_{21}N]^+ 100\%$

## MALDI-TOF

$m/z = 606.59 [M+K]^+ 13.89 \%$ ,  $590.59 [M+Na]^+ 100 \%$ ,  $568.60 [M+H]^+ 21.76 \%$

### 4.6. ADMET-Polymerisation



**Abbildung 29:** ADMET-Polymerisation des 3-(3,5-Di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-*N*-(heneicosadien-11-yl)propionamids

8 mg (0.013 mmol) des Hoveyda-Grubbs-Katalysators der 2. Generation werden mit 4 mg (0.038 mmol) Benzochinon in der Glovebox in einen ausgeheizten Schlenk Kolben vorgelegt. Über ein Septum werden unter Argonatmosphäre 0.72 g (1.27 mmol) des 3-(3,5-Di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-*N*-(heneicosadien-11-yl)propionamids (**5**) in 2 ml Toluol zugespritzt und der Kolben wird in ein auf 60 °C temperiertes Ölbad gesenkt (siehe Abbildung 29). Unmittelbar danach kann der Start der Reaktion über die einsetzende Gasentwicklung beobachtet werden, die auf das während der Reaktion entstehende Kondensationsprodukt Ethylen zurückzuführen ist.

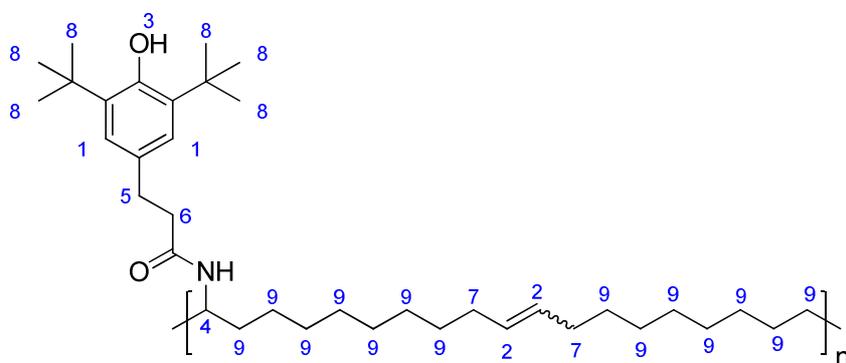
Die Reaktion wird nach 24 Stunden durch die Zugabe von 0.3 ml Ethylvinylether abgebrochen.

Die Lösung wird in 160 ml mit Trockeneis gekühltes Methanol getropft und das Produkt als dabei entstehender Niederschlag durch Zentrifugieren von der überstehenden Lösung getrennt. Das Produkt wird in Chloroform gelöst und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.67 g (1.24 mmol) = 93 %

Variante A dieser Polymerisation wird mit dem genannten Hoveyda-Grubbs-Katalysator der 2. Generation ausgeführt. In den Varianten B bzw. C sind jeweils 1 mol% des Grubbs-Katalysators der 1. bzw. 2. Generation erforderlich. Unter gleichen Reaktionsbedingungen wie bei Variante A werden Ausbeuten von 98 bzw. 43 % erreicht.

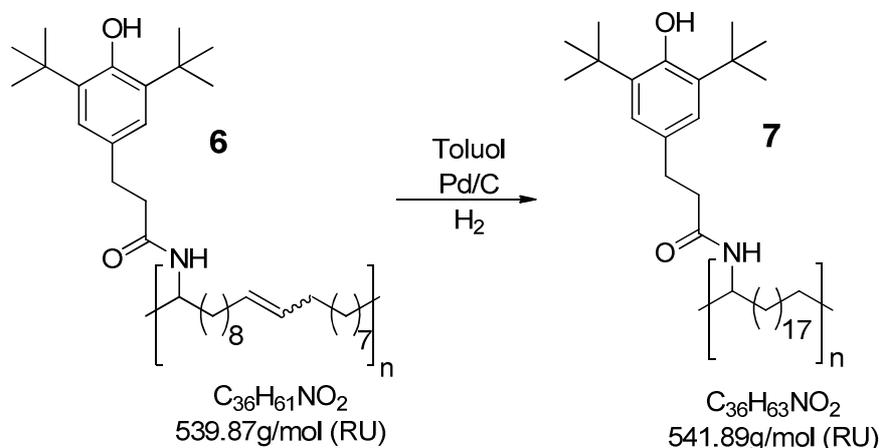
$^1\text{H-NMR}$  in  $\text{CDCl}_3$



**Abbildung 30:** Zuordnung der Protonen des Poly-3-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-*N*-(henicos-10-en-1-yl)propanamids

7.01 (s, 2H, H1), 5.38 (m, 2H, H2), 5.09 (s, 1H, H3), 3.89 (br, 1H, H4), 2.88 (t, 2H, H5), 2.48 (t, 2H, H6), 1.97 (m, 4H, H7), 1.44 (s, 18H, H8), 1.25 (m, 28H, H9) (siehe Abbildung 30)

#### 4.7. Hydrierung des Poly-3-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-*N*-(henicos-10-en-1-yl)propanamids

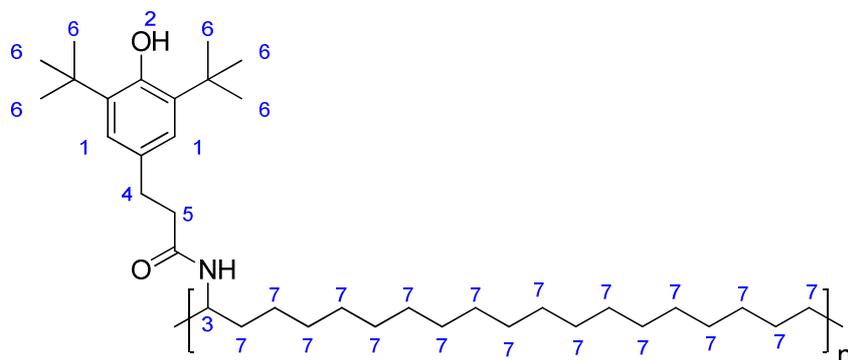


**Abbildung 31:** Hydrierung des Poly-3-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-*N*-(henicos-10-en-1-yl)propanamids

0.74 g des Poly-3-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-*N*-(henicos-10-en-1-yl)propanamids (**6**) werden unter Erhitzen in etwa 30 ml Toluol gelöst und in eine mit 74 mg Pd/C gefüllte Hydrierflasche überführt. Die Hydrierung der Doppelbindung erfolgt über Nacht bei einem Wasserstoffdruck von 4 bar unter Verwendung eines Hydrierapparates. Die Dispersion wird während des Hydrierens geschüttelt (siehe Abbildung 31).

Der Katalysator wird durch Filtrieren über Kieselgur abgetrennt und das Toluol entfernt. Um letzte Toluolspuren zu entfernen, wird das Produkt in Chloroform gelöst, welches am Rotovapor wieder entfernt wird.

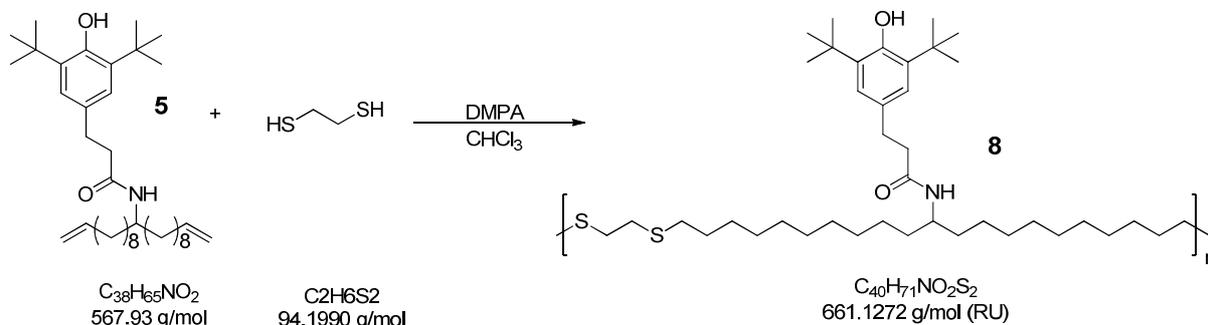
#### <sup>1</sup>H-NMR in CDCl<sub>3</sub>



**Abbildung 32:** Zuordnung der Protonen des Poly-3-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-*N*-nonadecylpropanamids

7.01 (s, 2H, H1), 5.09 (s, 1H, H2), 3.89 (br, 1H, H3), 2.88 (t, 2H, H4), 2.48 (t, 2H, H5), 1.44 (s, 18H, H8), 1.25 (m, 36H, H9) (siehe Abbildung 32)

#### 4.8. Thiol-En-Reaktion des 3-(3,5-di-tert-Butyl-4-hydroxyphenyl)-N-(hencosa-1,20-dien-11-yl)propionamids mit 1,2-Ethandithiol



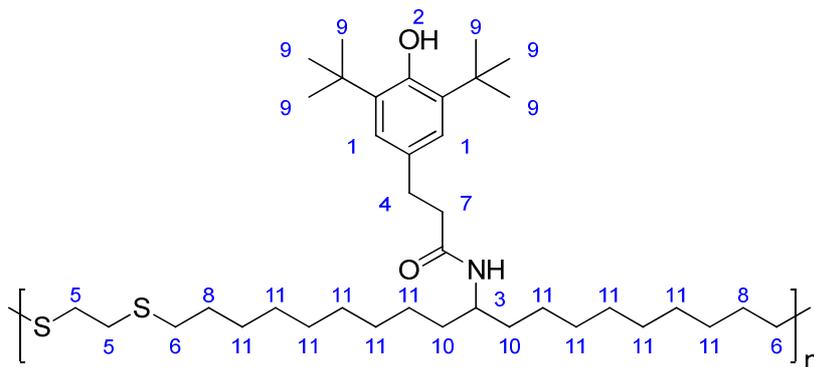
**Abbildung 33:** Thiol-En-Reaktion des Monomers mit 1,2-Ethandithiol

1.00 g (1.76 mmol) des 3-(3,5-Di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-*N*-(hencosa-1,20-dien-11-yl)propionamids (**5**) wird mit 4.5 mg (0.018 mmol) DMPA in 4 ml Chloroform in das Reaktionsgefäß eines UV-Tauchlampenreaktors überführt. Nach der Zugabe von 0.15 ml (0.17 g, 1.76 mmol) 1,2-Ethandithiol wird die Mischung unter Rühren für 30 Minuten mit einer Quecksilbermitteldrucklampe (125 W) mit einem Emissionsmaximum bei 365 nm bestrahlt (Abbildung 33).

Das Produkt wird in 250 ml mit Trockeneis gekühltem MeOH ausgefällt und die überständige Lösung abgetrennt. Nach neuerlichem Lösen in Chloroform wird die Fällung wiederholt.

Ausbeute: 259 mg (0.392 mmol) = 22 %

## $^1\text{H-NMR}$ in $\text{CDCl}_3$

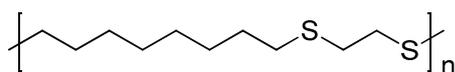


**Abbildung 34:** Zuordnung der Protonen des Poly- 3-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-*N*-(1-((2-mercaptoethyl)thio)nonadecan-10-yl)propanamids

7.01 (s, 2H, H1), 5.09 (s, 1H, H2), 3.88 (br, 1H, H3), 2.88 (t, 2H, H4), 2.72 (s, 4H, H5), 2.55 (t, 4H, H6), 2.48 (t, 2H, H7), 1.58 (t, 4H, H8), 1.43 (s, 18H, H9), 1.35 (m, 4H, H10), 1.25 (m, 28H, H11) (siehe Abbildung 34)

## 4.9. Herstellung der PP Compounds

4 g PP werden mit der, 0.5 wt% Irganox 1010 entsprechenden, Menge eines makromolekularen Antioxidans extrudiert. Für das ADMET-Polymer (Kapitel 4.6) sowie das hydrierte Polymer (Kapitel 4.7) ergeben sich jeweils 0.92 wt% (36.6 mg bzw. 36.8 mg). Von dem Thiol-En-gekoppelten Polymer (Kapitel 4.8) müssen 1.12 wt%, das entspricht 44.9 mg, zum PP gemischt werden. Es werden auch Compounds mit einer zusätzlichen Zugabe von 0.5 wt% (20 mg) eines Thiosynergisten (siehe Abbildung 35) hergestellt.



**Abbildung 35:** Das Poly-2-(octylthio)ethanethiol wird als Thiosynergist verwendet

Die tatsächlichen Einwaagen und der entsprechender Irganox 1010 Anteil sind in Tabelle 1 zu finden. Es ist bei den Einwaagen zu keinen größerem Abweichungen gekommen.

**Tabelle 1:** Tatsächliche Einwaagen für die unterschiedlichen Compounds und der vergleichbare Anteil an Irganox 1010.

Stabilisator	Menge Anti-oxidant [mg]	Gewichts-prozent [%]	entspricht Irganox 1010 [wt%]	Thio-synergist [mg]	Gewichts-prozent [%]
Irganox 1010	20.03	0.501	0.501		
ADMET-Polymerisat	36.22	0.906	0.495		
ADMET-Polymerisat	36.59	0.915	0.500	20.28	0.507
Hydrierter Stabi-lisator	36.76	0.919	0.499		
Hydrierter Stabi-lisator	37.15	0.929	0.505	20.34	0.509
Thiol-En-Kopplung	44.58	1.115	0.495		
Thiol-En-Kopplung	45.03	1.126	0.500	20.89	0.522

#### 4.10. Messung der Oxidativen Induktionszeit

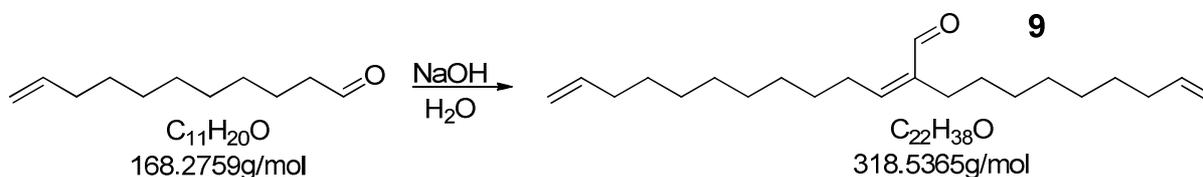
Die OIT-Messungen werden mit allen genannten PP-Compounds mit folgendem Programm durchgeführt, wobei beim Poly-3-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-*N*-(hencos-10-en-1-yl)propanamid (**6**) die Messung nur für nach Variante A dargestellte Polymere erfolgt. Die Messungen werden laut ISO 11357-6 (2002) durchgeführt.

- Äquilibrierung für 5 Minuten bei 60 °C
- Aufheizen von Probe und Referenz mit 20 °C/min auf die gewünschte Messtemperatur
- Die Temperatur für 5 Minuten halten.
- Den Gasstrom von Stickstoff (50 ml/min) auf Sauerstoff (50 ml/min) wechseln.
- Isotherm halten der Probe bis zu deren Oxidation.

Die OIT sollte zwischen 10 und 60 Minuten liegen [56].

## 4.11. Aldolkondensation von 10-Undecenal

Die Aldolkondensation wird nach der Vorschrift von Kreye et al durchgeführt [13].

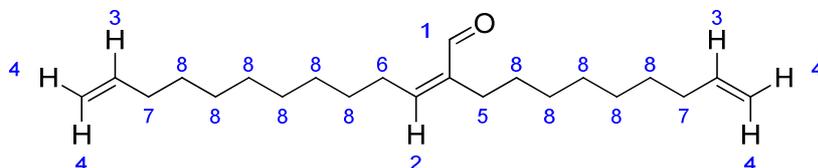


**Abbildung 36:** Synthese des 2-(Non-8-en-1-yl)trideca-2,12-dienals

2 ml 1 M wässrige Natriumhydroxidlösung werden in 6 ml Methanol gelöst und bis zum Sieden erhitzt. Anschließend werden über eine Dauer von etwa 30 Minuten 10 g (59.4 mmol) 10-Undecenal unter starkem Rühren zugetropft. Die Mischung wird 2 Stunden bei 80 °C unter Rückfluss gekocht und anschließend mit 30 ml Ethylacetat und 20 ml destilliertem Wasser verdünnt (siehe Abbildung 36). Nach der Trennung der Phasen wird die organische Phase je einmal mit 20 ml destilliertem Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Nach der Trocknung über Magnesiumsulfat wird das Ethylacetat abrotiert.

Ausbeute 8.99 g (28.2 mmol) = 95 %

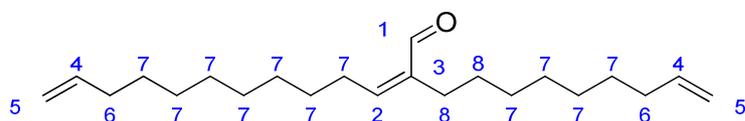
### <sup>1</sup>H-NMR in CDCl<sub>3</sub>



**Abbildung 37:** Zuordnung der Protonen im 2-(Non-8-en-1-yl)trideca-2,12-dienal

9.36 (s, 1H, H1), 6.44 (t, 1H, H2), 5.82 (m, 2H, H3), 4.95 (m, 4H, H4), 2.35 (q, 2H, H5), 2.21 (m, 2H, H6), 2.04 (m, 4H, H7), 1.29 (m, 22H, H8) (siehe Abbildung 37)

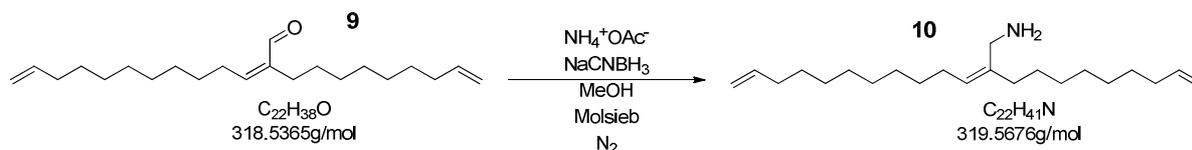
### <sup>13</sup>C-NMR in CDCl<sub>3</sub>



**Abbildung 38:** Zuordnung der Kohlenstoffatome im 2-(Non-8-en-1-yl)trideca-2,12-dienal

196.11 (1C, C1), 156.12 (1C, C2), 144.58 (1C, C3), 114.97 (2C, C4), 114.91 (2C, C5), 34.57 (2C, C6), 29.47-30.40 (11C, C7), 24.80 (2C, C8) (siehe Abbildung 38)

## 4.12. Reduktive Aminierung des Aldehyds



**Abbildung 39:** Synthese des 2-(Non-8-en-1-yl)trideca-2,12-dien-1-amins

Diese Reaktion sollte analog zu Kapitel 4.3.1 erfolgen. Dazu werden 2.00 g (6.28 mmol) des 2-(Non-8-en-1-yl)trideca-2,12-dienals (**9**) zusammen mit 4.84 g (62.8 mmol) Ammoniumacetat und 2.01 g (32.0 mmol)  $NaCNBH_3$  in 25 ml trockenem MeOH für 12 Stunden unter  $N_2$ -Spülung unter Rückfluss gekocht. Zum Abfangen des bei der Reaktion entstehenden Wassers wird zu Beginn eine Spatelspitze aktiviertes, pulveriges 4-Å-Molekularsieb zur Reaktionsmischung zugegeben (siehe Abbildung 39). Es bildet sich während der Reaktion ein weißer Niederschlag.

Das Molekularsieb wird mittels Filtration von der Lösung abgetrennt. Zum Filtrat werden 25 ml destilliertes Wasser zugegeben und es folgt eine dreimalige Extraktion mit jeweils 15 ml Diethylether. Die organische Phase wird je zweimal mit 10 ml 1 M NaOH-Lösung und zweimal mit 10 ml gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und anschließend über  $MgSO_4$  getrocknet. Der Diethylether wird entfernt.

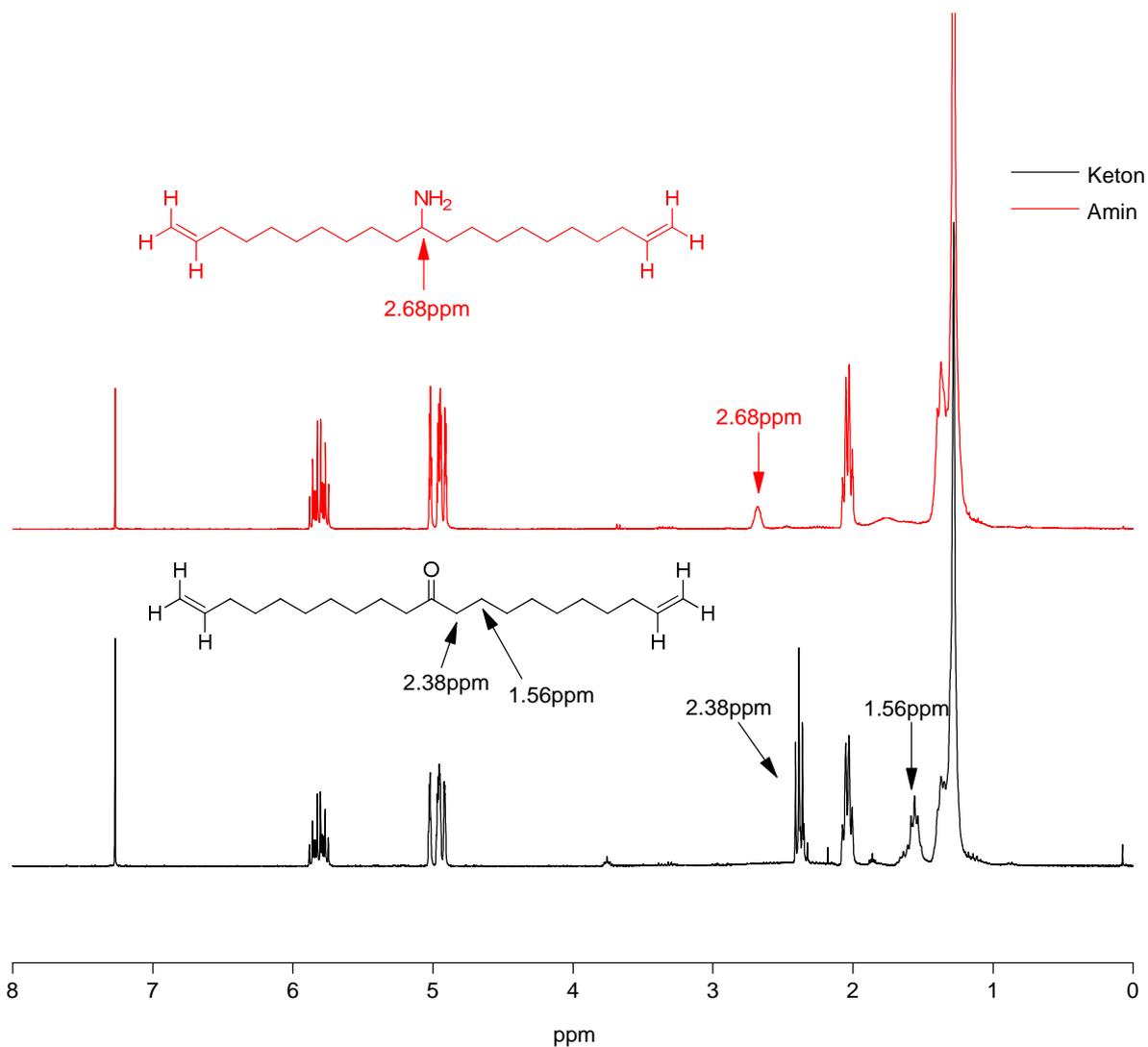
Es konnte kein Reinprodukt erhalten werden, daher wurde dieser Weg nicht weiter verfolgt.

## 5. Ergebnisse und Diskussion

### 5.1. 3-(3,5-di-tert-Butyl-4-hydroxyphenyl)-N-(henicosa-1,20-dien-11-yl)propionamid

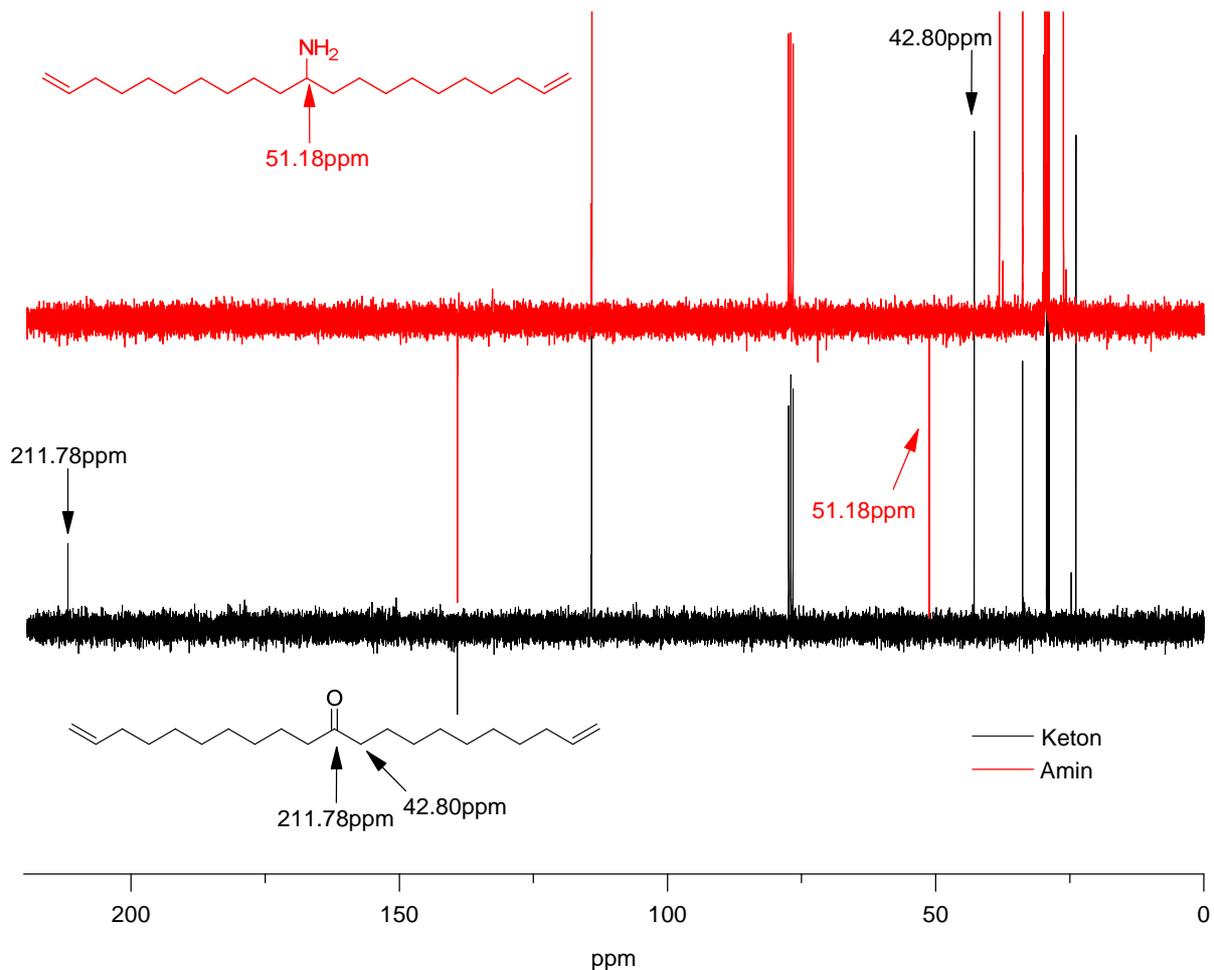
Bei der Monomersynthese wird 10-Undecenoylchlorid, ein Derivat der Rinzinolsäure, als Ausgangssubstanz verwendet. Das Edukt reagiert dabei mit 1.8 eq  $\text{NEt}_3$  und bildet als Intermediat ein Keten, das weiter zum Lakton reagiert. Dieses wird in wässriger NaOH gekocht, wodurch es zur Ringöffnung sowie zur Decarboxylierung kommt [54]. Die beiden Reaktionsschritte erzielen eine zufriedenstellende Ausbeute von 69 %. Die Reaktionskontrolle erfolgt mittels  $^1\text{H}$ - bzw.  $^{13}\text{C}$ -NMR- sowie IR-Spektroskopie wobei alle Spektren die erwarteten Signale zeigen. Die Aufarbeitung des Ketons erfolgt über Flüssig-Flüssig-Extraktion, weitere Reinigungsschritte können entfallen, da es spektroskopisch rein ist.

Die weitere Reaktion zum Henicosa-1,20-dien-11-amin wird auf zwei unterschiedliche Varianten durchgeführt. Beides sind reduktive Aminierungen, bringen gute bis sehr gute Ausbeuten und unterscheiden sich einzig in der Wahl des Reduktionsmittels. Bei Variante A gelingt die Umsetzung mit  $\text{NaCNBH}_3$  in siedendem, trockenem Methanol innerhalb von 12 Stunden [54]. Variante B verwendet 2-Picolinboran bei 50 °C in einem Methanol / Essigsäuregemisch, wobei keine Trocknung der Lösungsmittel notwendig ist, und wird über den Zeitraum von 4 Stunden gerührt. Grundsätzlich ist die Wahl des Reduktionsmittels bei diesem Schritt essentiell für den Erfolg der Reaktion [57]. Nachdem die Reaktion über ein Imin verläuft, muss es selektiv Imine vor Aldehyden oder Ketonen reduzieren [58]. Neben  $\text{NaCNBH}_3$  wird vor allem auch oft Natriumtriacetoxyborhydrid verwendet. Allerdings sind in diesem Fall keine Reaktionen in Methanol oder Wasser möglich, weil das Reduktionsmittel von diesen Lösungsmitteln abgebaut wird [57]. Von den beiden getesteten Varianten der reduktiven Aminierung ist Variante B der Vorzug zu geben. Neben der längeren Reaktionszeit, geringerer Ausbeuten und der Notwendigkeit der Verwendung von trockenen Lösungsmitteln spricht vor allem das Entstehen von giftigen Nebenprodukten wie z.B. Natriumcyanid gegen Variante A [59]. Nachdem sich beide Varianten besser zur Darstellung von sekundären Aminen eignen, wird eine mögliche Mehrfachalkylierung durch die Verwendung eines 10-fachen Überschusses an Ammoniumacetat vermieden.



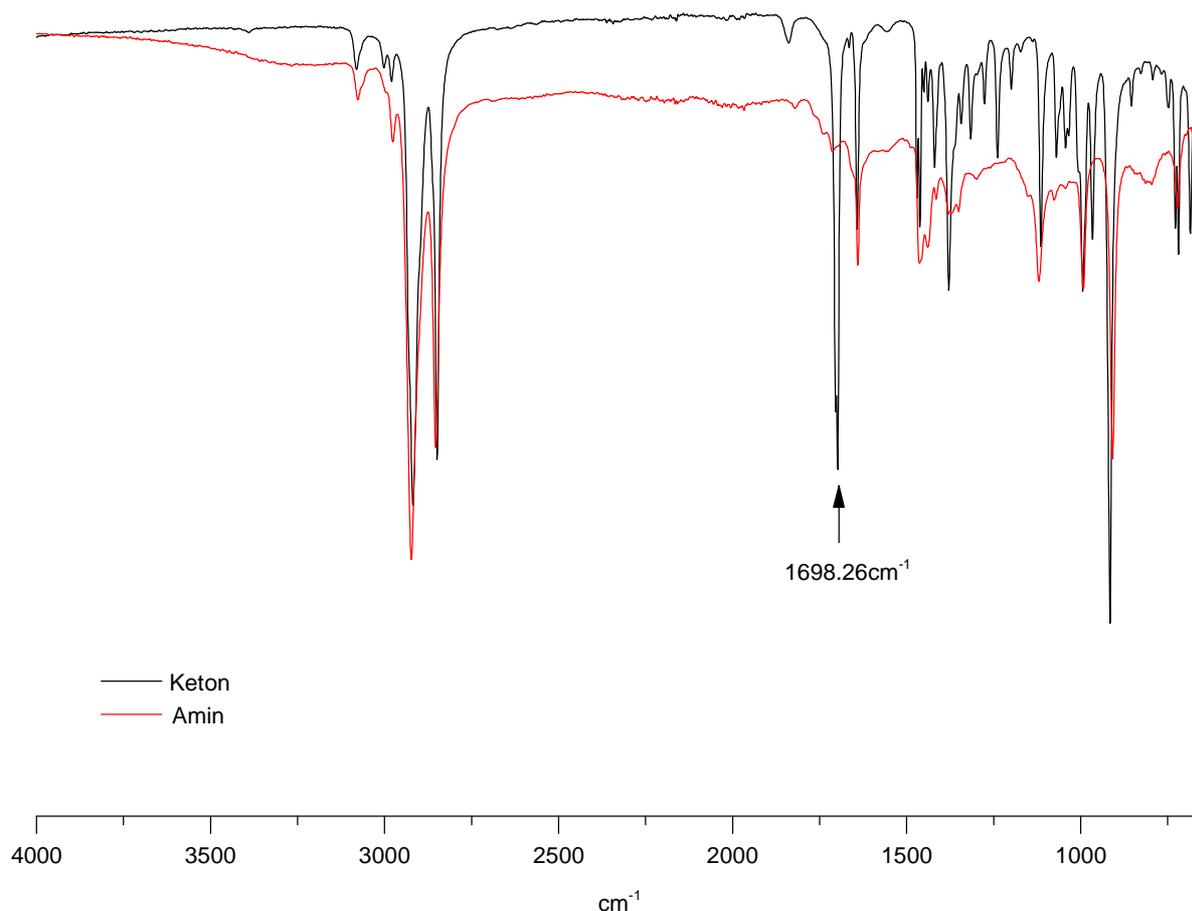
**Abbildung 40:** Vergleich des Protonen NMR-Spektrums von Henicosa-1,20-dien-11-on und Henicosa-1,20-dien-11-amin. Bei 2.38 und 1.56ppm sind die Protonen in Nachbarschaft zum Keton zu finden. Beim Amin zeigt das Proton am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom einen breiten Peak bei 2.68 ppm.

Trotz der ähnlichen chemischen Struktur von Edukt und Produkt kann die Reaktionskontrolle sowohl durch <sup>1</sup>H-NMR- als auch durch <sup>13</sup>C-NMR- und IR-Spektroskopie erfolgen. Wie zu erwarten sind im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum die Protonen in  $\alpha$ -Position zum Keton weiter in Richtung Tieffeld verschoben als beim Amin. Auffällig ist auch das Proton am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom, das ein breites Signal bei 2.68 ppm ergibt (siehe Abbildung 40).



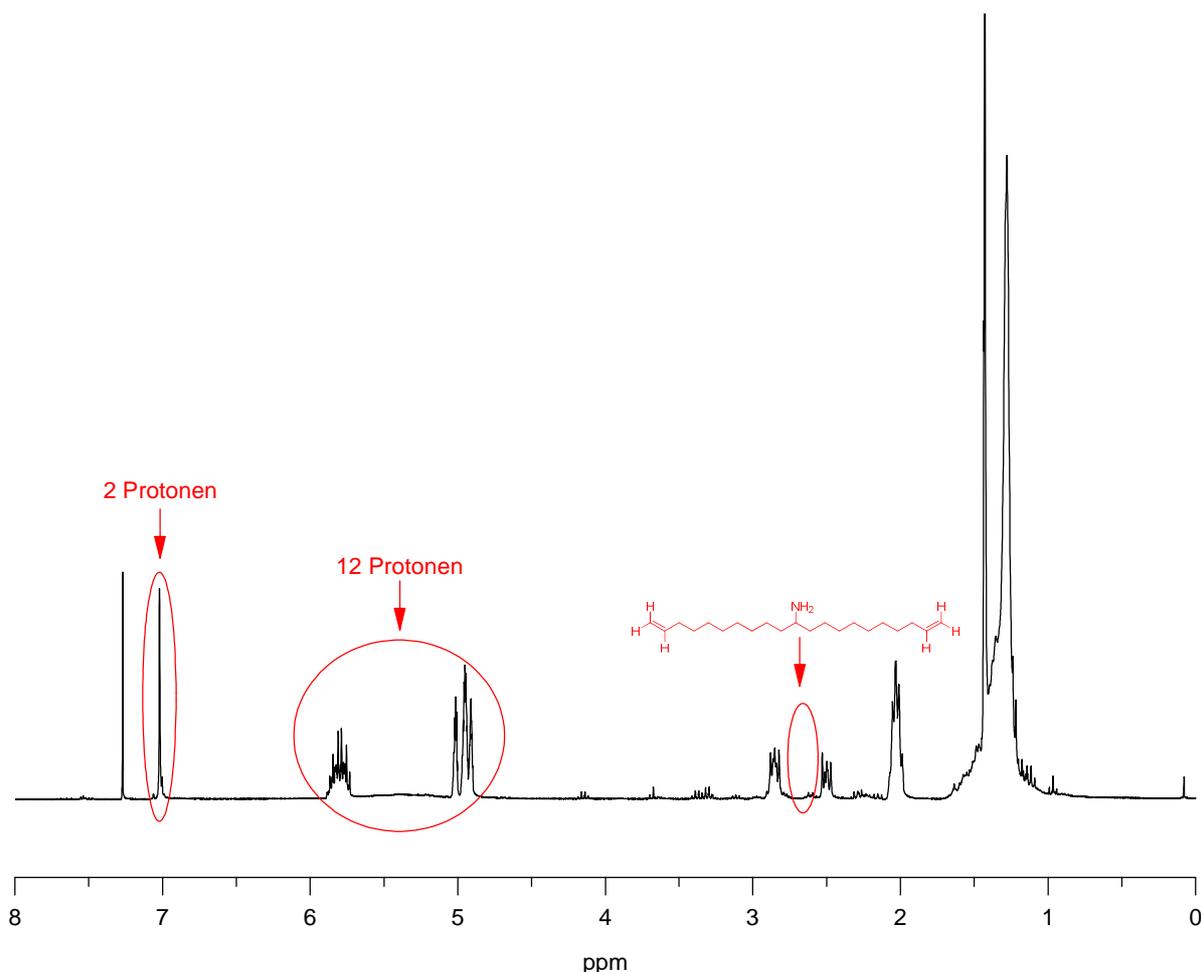
**Abbildung 41:** Vergleich des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums von Henicosa-1,20-dien-11-on und Henicosa-1,20-dien-11-amin. Der Carbonylkohlenstoff ist bei 211.78 ppm zu sehen. Im Amin verschiebt sich das Signal dieses Kohlenstoffatoms zu 51.18 ppm. Die dem Carbonylkohlenstoff benachbarten Kohlenstoffatome sind mehr in Richtung Tieffeld verschoben als im Amin.

Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zeigt vor allem die Verschiebung des dem Heteroatom benachbarten Kohlenstoffatoms von 211.78 ppm im Keton auf 51.18 ppm im Amin. Im Keton sind die beiden dem Carbonyl benachbarten Kohlenstoffatome weiter in Richtung Tieffeld verschoben (siehe Abbildung 41). Eine Charakterisierung mit IR-Spektroskopie erfolgt über die Carbonyl-Streckschwingung bei  $1698.26\text{ cm}^{-1}$ . Dieses Signal ist wie erwartet im Spektrum desamins nicht mehr vorhanden (siehe Abbildung 42).



**Abbildung 42:** Vergleich der IR-Spektren von Henicosa-1,20-dien-11-on und Henicosa-1,20-dien-11-amin. Die Streckschwingung der Carbonylverbindung ist beim Keton bei  $1698.26\text{ cm}^{-1}$  zu finden.

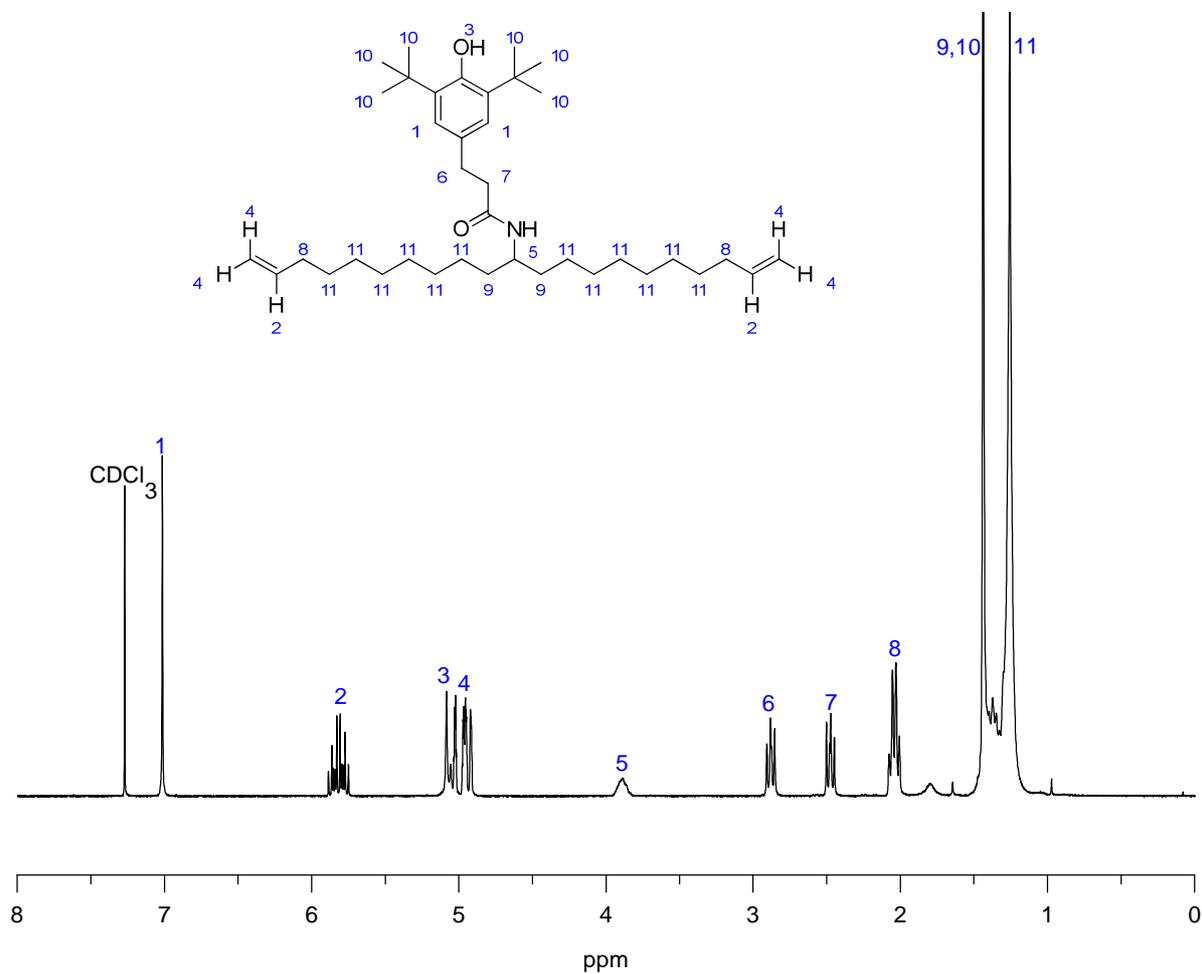
Der nächste Schritt der Monomersynthese wird auf drei unterschiedliche Arten getestet. Die bewährten Methoden zur Amidarstellung gehen von der Aktivierung von Carbonsäuren über die Bildung eines Säurechlorids oder -anhydrids mit anschließender Aminolyse bzw. dem Einsatz von Kupplungsreagenzien wie Dicyclohexylcarbodiimid oder 1-Hydroxybenzotriazol aus. Da dabei giftige bzw. korrosive Nebenprodukte sowie größere Abfallmengen anfallen, wird zuerst eine direkte Umsetzung zum Amid versucht. Für diese Möglichkeit der Amidbildung gibt es die unterschiedlichsten Herangehensweisen. Comerford et al verwenden thermisch aktiviertes Kieselgel als Katalysator [60], Gernigon et al versuchen die Umsetzung mittels Derivaten der ortho-Iodphenylborsäure [61], Ghosh et al schlagen eine Synthese mit aktivierten „Alumina Balls“ vor [62]. Aufgrund der Ähnlichkeit der im Artikel getesteten Amide mit dem Monomer wird die Umsetzung mit  $\text{ZrCl}_4$  als Katalysator versucht [63]. Die Umsetzung wird mit 5-10 mol% des Katalysators durchgeführt, bringt allerdings in keinem der Fälle das gewünschte Resultat.



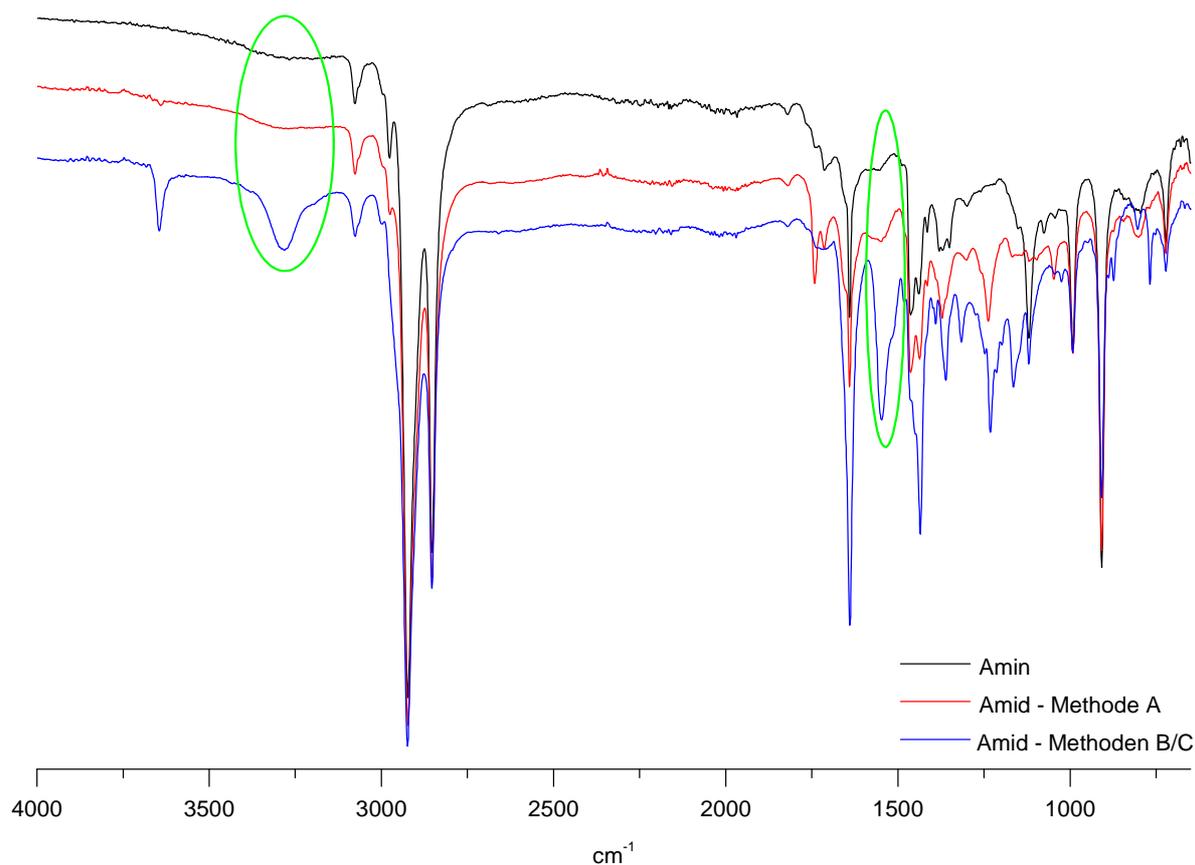
**Abbildung 43:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Amidbildung via  $\text{ZrCl}_4$ . Das Signal für das Proton am  $\alpha$ -Kohlenstoff des Amins ist zwar nicht mehr sichtbar – die Signale für die Protonen an den Doppelbindungen sind aber doppelt so hoch wie erwartet.

Wie in Abbildung 43 zu sehen, verschwindet zwar das Signal für das Wasserstoffatom am  $\alpha$ -Kohlenstoff des Amins, allerdings stimmt das Verhältnis der Protonen am Phenylring mit den Protonen an den Doppelbindungen nicht mit dem erwarteten Verhältnis von 1 zu 3 überein. Die bei dieser Reaktion erhaltenen Ergebnisse zeigen unabhängig von der Katalysatormenge und der Reinheit der eingesetzten Edukte Verhältnisse von 1 zu 6 bis 1 zu 24. Nachdem durch diese Methode kein Umsatz zum gewünschten Produkt erfolgt, wird die Amidierung mittels eines Zwischenschritts über ein Säurechlorid bzw. -anhydrid versucht. Die 3-(3,5-Di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure wird dabei in einem ersten Schritt mit Thionylchlorid bzw. Isopropylformiat zum entsprechenden Säurechlorid bzw. -anhydrid umgesetzt bevor sie mit dem Henicosa-1,20-dien-11-amin zum Amid weiterreagiert [37,41,64,65]. Beide Methoden führen zur Umsetzung zum 3-(3,5-Di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-*N*-(henicosa-1,20-dien-11-yl)propionamid. Aufgrund der höheren Ausbeuten, der einfacheren Reaktionsbedingungen sowie der toxikologisch unbedenklicheren Reaktanten ist der Methode über das Säurechlorid der Vorzug zu geben. Nach der Reinigung mittels

DCVC ist das Amid spektroskopisch rein, wobei das Signal für die Wasserstoffatome an den  $\beta$ -Kohlenstoffatomen von dem Signal für die *tert*-Butylgruppen überlagert wird (siehe Abbildung 44). Die Reinheit wurde zusätzlich durch MALDI-TOF- und GC-MS-Messungen bestätigt.



**Abbildung 44:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des 3-(3,5-Di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-*N*-(henicos-1,20-dien-11-yl)propionamids. Das Signal der Protonen 9 ist vom Signal der Protonen 10 überdeckt.



**Abbildung 45:** Vergleich der IR-Spektren für das Amin, Methode A der Amidbildung sowie des Amids. Die geglückte Amidbildung ist an den Banden bei 3280 bzw. 1550  $\text{cm}^{-1}$  für die OH-Streckschwingung sowie die NH Biegeschwingung zu erkennen.

Die Umsetzung zum Amid kann außerdem mittels IR-Spektroskopie zu überprüfen. Im IR-Spektrum des Amids ist bei 3280 bzw. 1550  $\text{cm}^{-1}$  eine Bande für die OH-Streckschwingung bzw. die NH-Biegeschwingung zu finden, die im Spektrum desamins fehlen. Dieses Signal ist bei der Umsetzung mit Methode A ebenfalls nicht vorhanden, was ein weiteres Indiz für die nicht stattgefundenene Umsetzung ist (siehe Abbildung 45).

## 5.2. ADMET-Polymerisation und anschließende Hydrierung

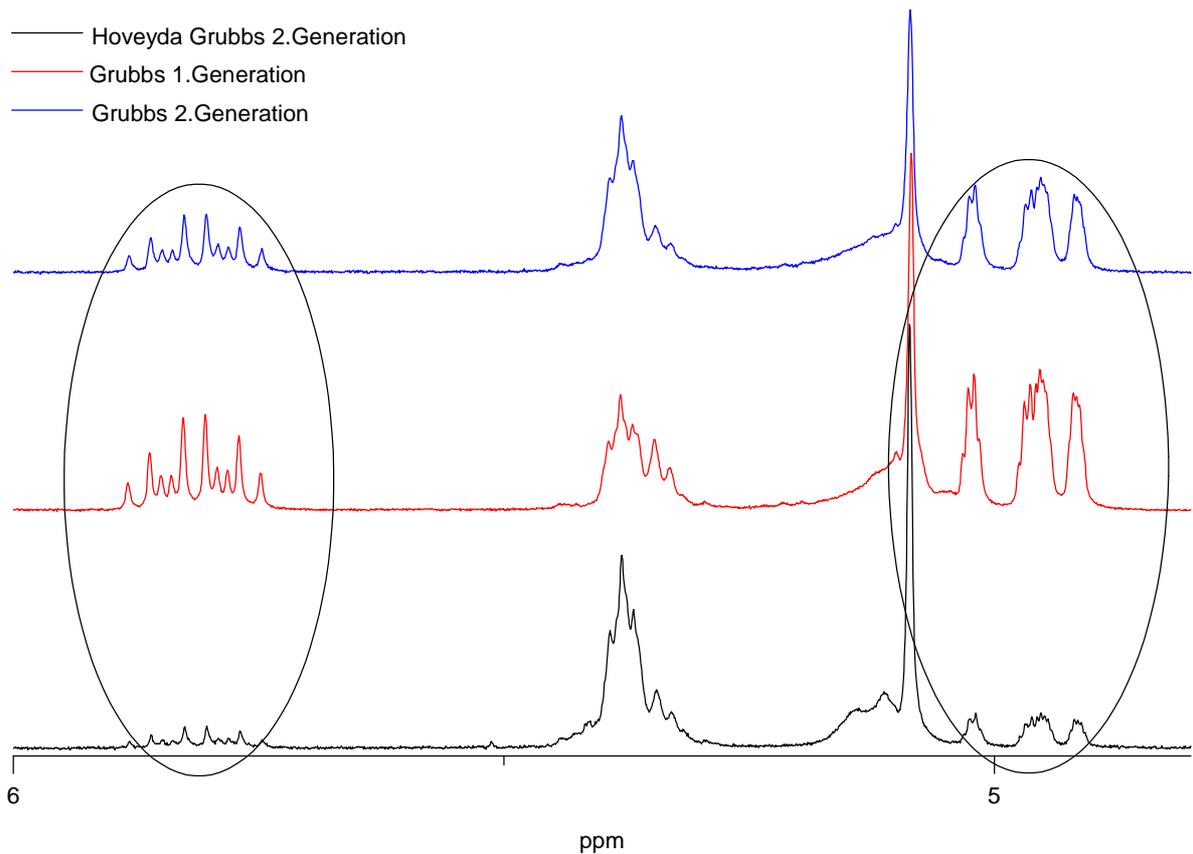
Das 3-(3,5-Di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-*N*-(hencosa-1,20-dien-11-yl)propionamid (**5**) wird mittels ADMET polymerisiert. Nachdem in der Literatur die ADMET-Polymerisation hauptsächlich mit den Grubbs-Katalysatoren der 1. oder 2. Generation durchgeführt wird, allgemein aber dem Hoveyda-Grubbs-Katalysator der 2. Generation eine höhere katalytische Aktivität und Akzeptanz von funktionellen Gruppen zugeschrieben wird, erfolgt die Reaktion mit allen drei genannten Katalysatoren [13,42,54,66]. Die Reaktion findet unter Argon statt, 1,4-Benzochinon wird zur Verminderung der unerwünschten Isomerisierungsreaktion zugegeben. Als Lösungsmittel wird Toluol verwendet, das nach DCM das höchste Molekularge-

wicht bei der ADMET-Polymerisation verspricht [67]. Aufgrund der Reaktionstemperatur von 60 °C ist DCM, welches in der Literatur verwendet wird, mit einem Siedepunkt von 39.7 °C als Lösungsmittel nicht geeignet.

Alle drei genannten Katalysatorsysteme ermöglichen die Polymerisation, wobei unter gleichen Bedingungen die Verwendung des Hoveyda-Grubbs-Katalysators der 2. Generation zu den höchsten Molekulargewichten führt (siehe Tabelle 2).

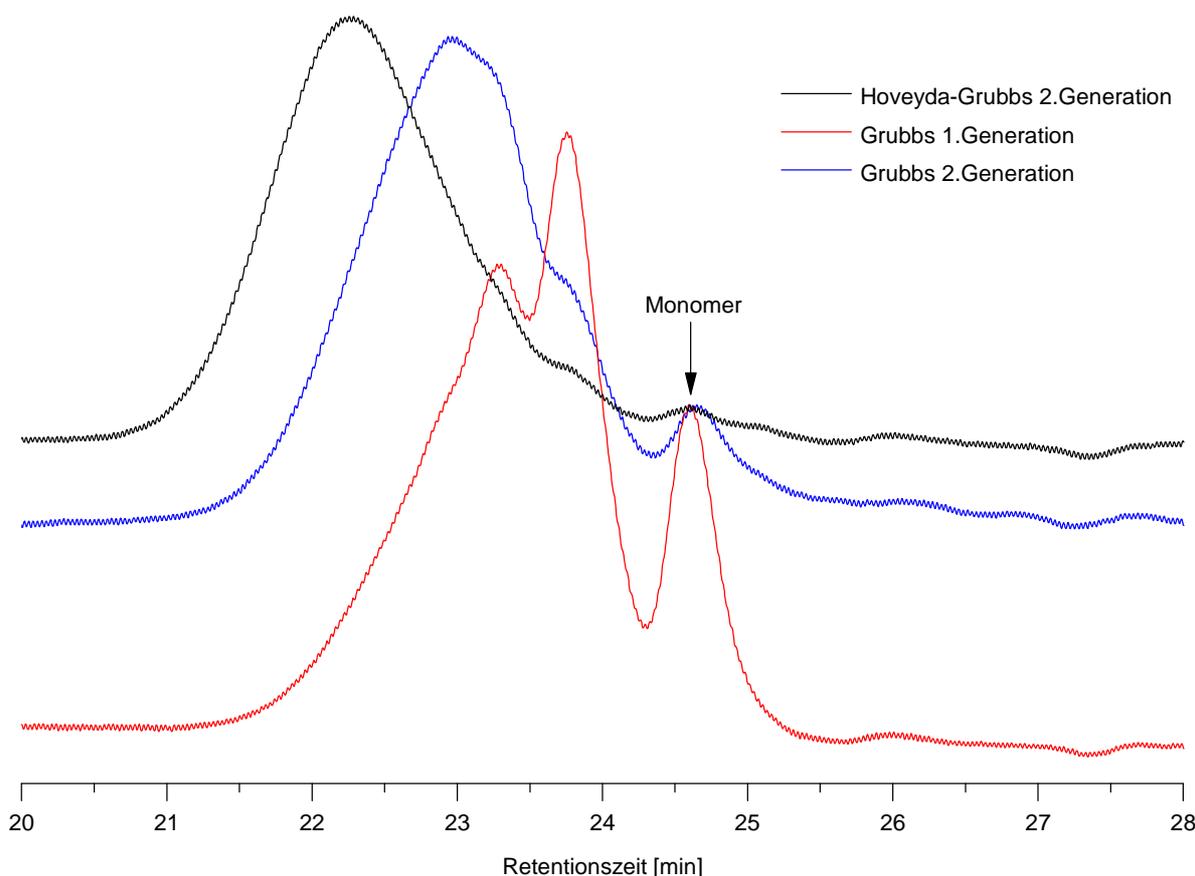
**Tabelle 2:** Durch HT-GPC ermittelte Molekulargewichte für die Polymerisation mit unterschiedlichen Katalysatoren bei einer Reaktionszeit von 24 Stunden. Die Auswertung erfolgt ohne Berücksichtigung des Monomersignals. Die Polymerisation mit dem Hoveyda-Grubbs-Katalysator der 2. Generation führt zu den besten Ergebnissen.

Katalysator	$M_n$ [Dalton]	$M_w$ [Dalton]	PDI
Grubbs I	1900	2500	1.3
Grubbs II	2400	3300	1.4
Hoveyda-Grubbs II	3800	5600	1.5



**Abbildung 46:** Vergleich der Resultate der ADMET-Polymerisation zwischen den 3 unterschiedlichen Katalysatoren. Bei 4.96 und 5.80 ppm sind die Signale für die endständige Doppelbindung zu sehen. Während diese nach der Polymerisation mit dem Hoveyda-Grubbs-Katalysator annähernd verschwunden sind, sind die Intensitäten nach den Polymerisationen mit dem Grubbs-Katalysator der 1. bzw. 2. Generation noch mehr als halb so hoch wie im Monomer. Dies deutet auf eine nicht vollständige Umsetzung durch die beiden letztgenannten Methoden hin.

In Abbildung 46 ist ein Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der mit den unterschiedlichen Katalysatoren synthetisierten Makromoleküle zu sehen. Die Signale für die endständigen Doppelbindungen sind bei 5.80 und 4.97 ppm zu finden. Das mit dem Hoveyda-Grubbs-Katalysator hergestellte Polymer zeigt nur mehr Spuren dieser Signale. Die Spektren der mit dem Grubbs-Katalysator der 1. bzw. 2. Generation hergestellten Polymere zeigen noch deutliche Signale für Endgruppen. Dies weist einerseits auf eine nur mangelhafte Polymerisation bzw. nicht umgesetzte Endgruppen hin. Andererseits trennt die Fällung aus Methanol das Monomer nur ungenügend vom Polymer. Auch weitere Fällungen bringen keine Verbesserung des Ergebnisses.



**Abbildung 47:** Ausschnitt von auf das Signal des Monomers normierten GPC-Diagrammen nach der Polymerisation mit unterschiedlichen Katalysatoren. Das Verhältnis der Signalintensität zwischen Polymer und Monomer ist bei den Grubbs-Katalysatoren der 1. und 2. Generation deutlich kleiner. Zusätzlich ist das höhere erreichte Molekulargewicht des mit dem Hoveyda-Grubbs-Katalysator katalysierten Polymers zu erkennen.

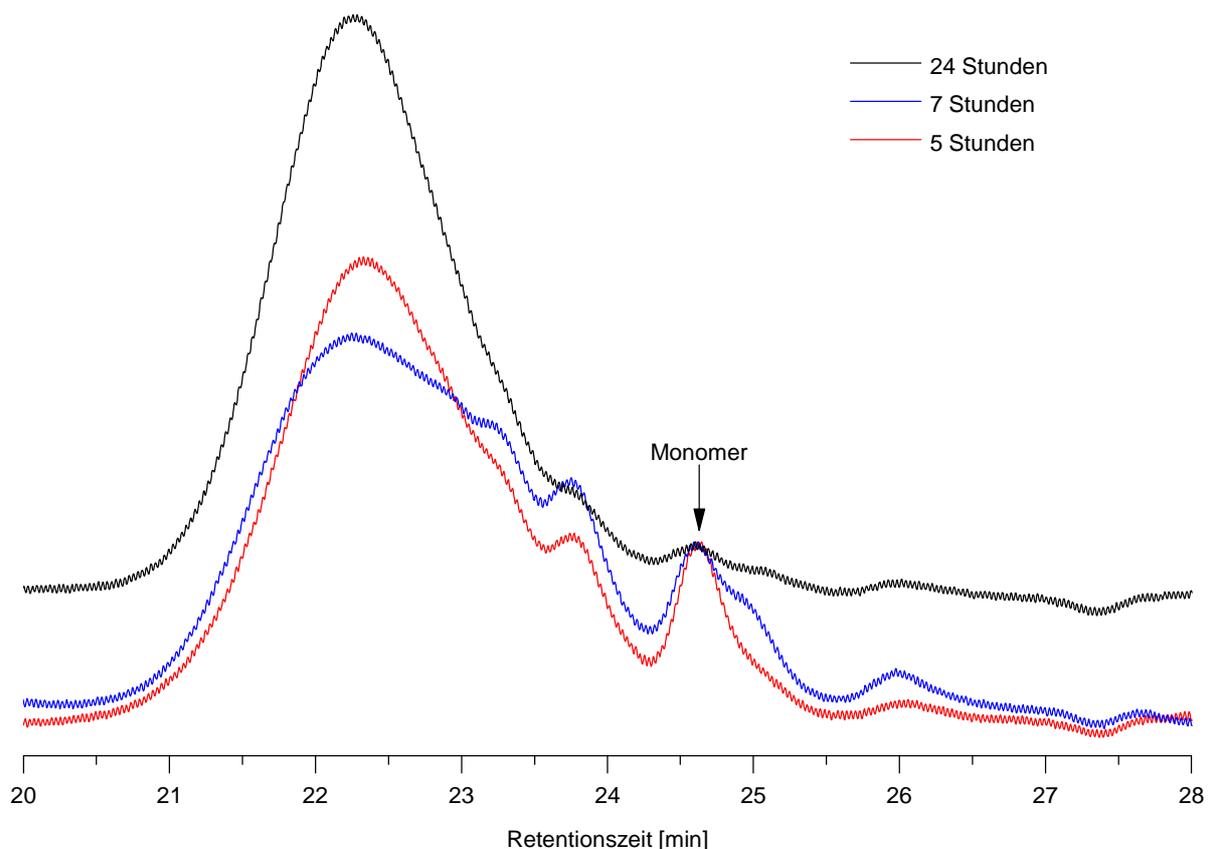
Dieses aus den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren vermutete Ergebnis wird durch den Ausschnitt der GPC Spektren in Abbildung 47 bestätigt. Das größte Monomersignal ist nach der Polymerisation mit dem Grubbs-Katalysator der 1. Generation im Makromolekül vorhanden. Nach der Polymerisation mit dem Grubbs-Katalysator der 2. Generation ist die Monomerkonzentration geringer, jedoch liegt das erreichte Molekulargewicht unter dem mit dem Hoveyda-Grubbs-Katalysator der 2. Generation katalysierten Makromolekül. Nach der Polymerisation mit dem Hoveyda-Grubbs-Katalysator der 2. Generation sind kaum Reste des Monomers zu sehen.

Nachdem die Verwendung des Hoveyda-Grubbs-Katalysators der 2. Generation zu den besten Ergebnissen führt, wird die Polymerisation mit diesem Katalysatortyp durchgeführt. Die Reaktion wird mit Reaktionszeiten von 5, 7 bzw. 24 Stunden getestet. Eine Bestimmung der Molekulargewichte mittels HT-GPC zeigt eindeutig, dass nach 24 Stunden die besten Resultate erzielt werden. Daher wird der längeren Polymerisationsdauer der Vorzug gegeben (siehe Tabelle 3).

**Tabelle 3:** Durch HT-GPC ermittelte Molekulargewichte für die Experimente mit dem Hoveyda-Grubbs-Katalysator der 2. Generation. Die Auswertung erfolgt ohne Berücksichtigung des Monomersignals. Es ist kein eindeutiger Zusammenhang zwischen Reaktionsdauer und Molekulargewicht zu erkennen.

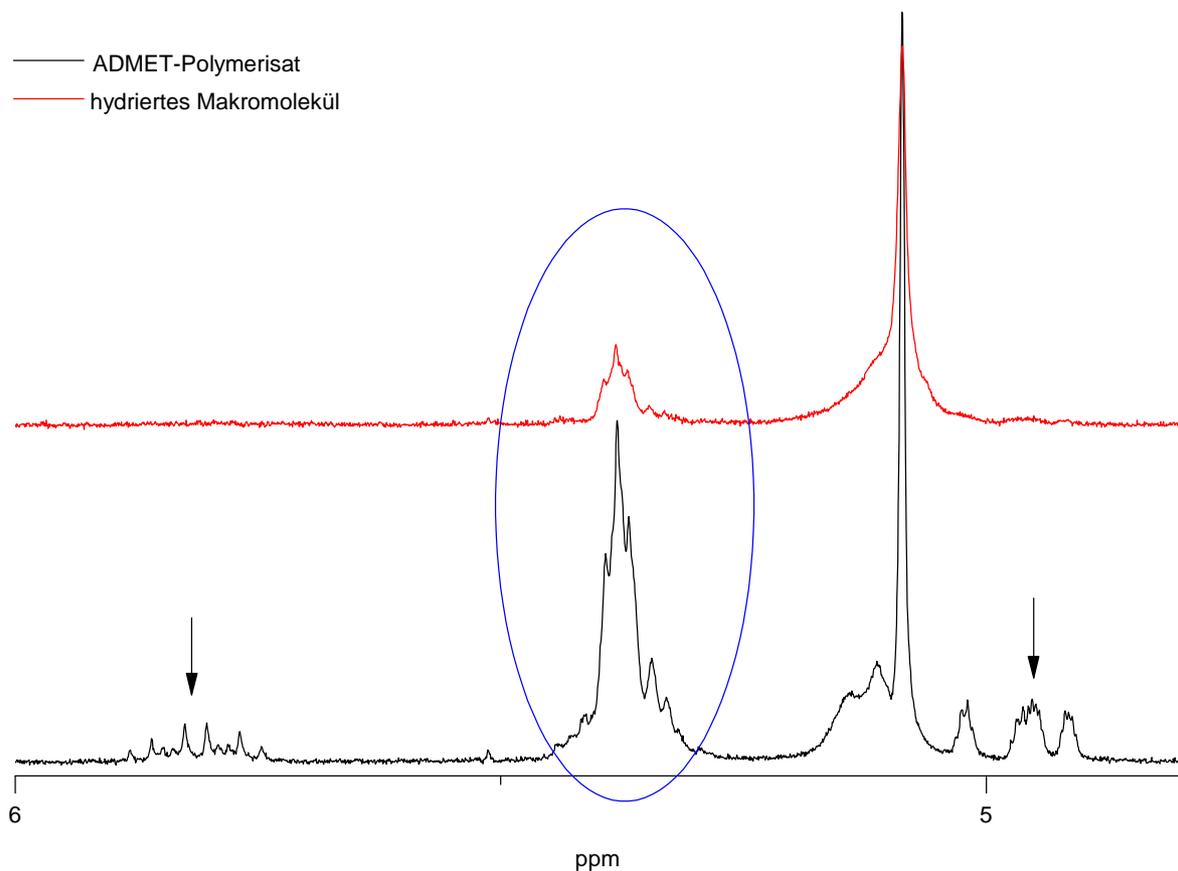
Reaktionszeit	$M_n$ [Dalton]	$M_w$ [Dalton]	PDI
5 Stunden	3300	5100	1,6
7 Stunden	1900	2400	1,3
24 Stunden	3800	5600	1.5

Bei einem Vergleich der HT-GPC Chromatogramme in Abbildung 48 ist zu sehen, dass nach 5 bzw. 7 Stunden die Monomerkonzentration deutlich höher ist als nach 24 Stunden. Während das Verhältnis der Signale zwischen Polymer und Monomer nach 5 bzw. 7 Stunden bei etwa 2.5 liegt, wächst dieses nach 24 Stunden auf beinahe 13 an. Der Vergleich dieses Verhältnisses bei einer Reaktionszeit von 5 Stunden mit dem bei 7 Stunden zeigt aufgrund des breiten Polymersignals im Diagramm für 7 Stunden annähernd gleiche Werte. Aufgrund des Diagrammverlaufes ist eine exakte Auswertung über die Peakflächen nicht möglich.



**Abbildung 48:** Ausschnitt von auf das Signal des Monomers normierten GPC-Diagrammen für die Polymerisation mit dem Hoveyda-Grubbs-Katalysator der 2. Generation bei unterschiedlicher Reaktionsdauer. Das Verhältnis der Signalintensitäten zwischen Polymer und Monomer ist nach einer Reaktionszeit von 5 bzw. 7 Stunden deutlich kleiner als nach 24 Stunden.

Nach der ADMET-Polymerisation sind einerseits in Folge der Metathese-Reaktion, andererseits aufgrund von nicht umgesetzten Endgruppen noch Doppelbindungen im makromolekularen Stabilisator enthalten. Nachdem Doppelbindungen instabiler gegenüber Oxidation sind [14], werden diese durch Hydrierung über einem Pd/C Katalysator entfernt. Dieser Versuch wird mit einem ADMET-Polymerisat mit einer Reaktionsdauer von 5 Stunden durchgeführt.



**Abbildung 49:** Vergleich des hydrierten und des unhydrierten Makromoleküls. Die von den endständigen Doppelbindungen stammenden Signale bei 4.96 und 5.80 ppm sind im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums des hydrierten Moleküls nicht mehr vorhanden. Das Signal bei 5.38 ppm ist nur noch zu einem Viertel vorhanden.

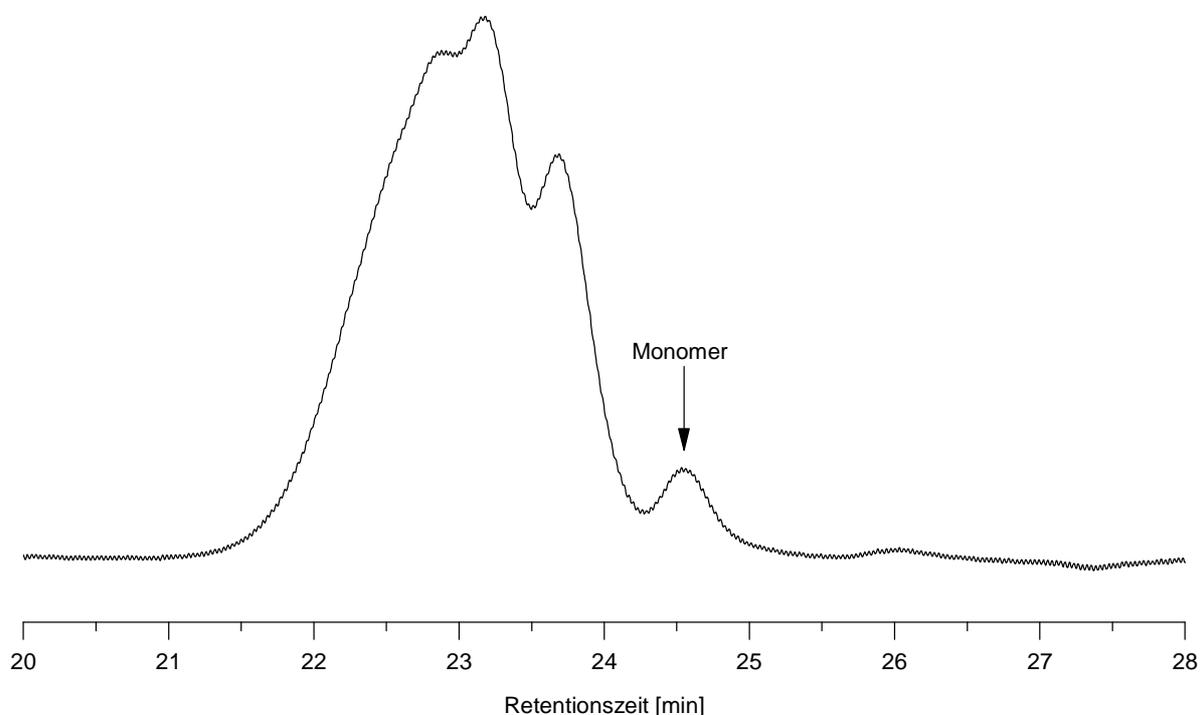
Der Vergleich der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren in Abbildung 49 zeigt, dass die Signale für die endständigen Doppelbindungen bei 4.96 und 5.80 ppm nach der Hydrierung nicht mehr sichtbar sind. Vom Signal der innenliegenden Doppelbindungen wird nur mehr  $\frac{1}{4}$  der ursprünglichen Intensität detektiert.

Nachdem bei dieser Reaktion keine Kettenspaltung und auch keine weitere Polymerisation stattfinden, liegt das Molekulargewicht wie erwartet im Bereich der Polymere mit einer Reaktionszeit von 5-7 Stunden (siehe Tabelle 4).

**Tabelle 4:** Durch HT-GPC ermitteltes Molekulargewicht nach der Hydrierung des ADMET-Polymerisates. Die Auswertung erfolgt ohne Berücksichtigung des Monomersignals. Die Molmassen liegen im zu erwartenden Bereich der ADMET Polymerisate mit einer Polymerisationsdauer von 5-7 Stunden.

$M_n$ [Dalton]	$M_w$ [Dalton]	PDI
2400	3100	1,3

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind keine Signale von endständigen Doppelbindungen zu erkennen. Diese werden durch diese Reaktion vollständig hydriert. Das HT-GPC-Diagramm in Abbildung 50 zeigt wie schon vor der Hydrierung bei einer Reaktionszeit der ADMET-Polymerisation von 5-7 Stunden, ein Signal, welches eindeutig dem Monomer zugeordnet werden kann.



**Abbildung 50:** Ausschnitt des GPC-Diagramms für den hydrierten Stabilisator. Es ist deutlich das Signal des Monomers bei einer Retentionszeit von 24,5min zu erkennen.

### 5.3. Thiol-En-Reaktion

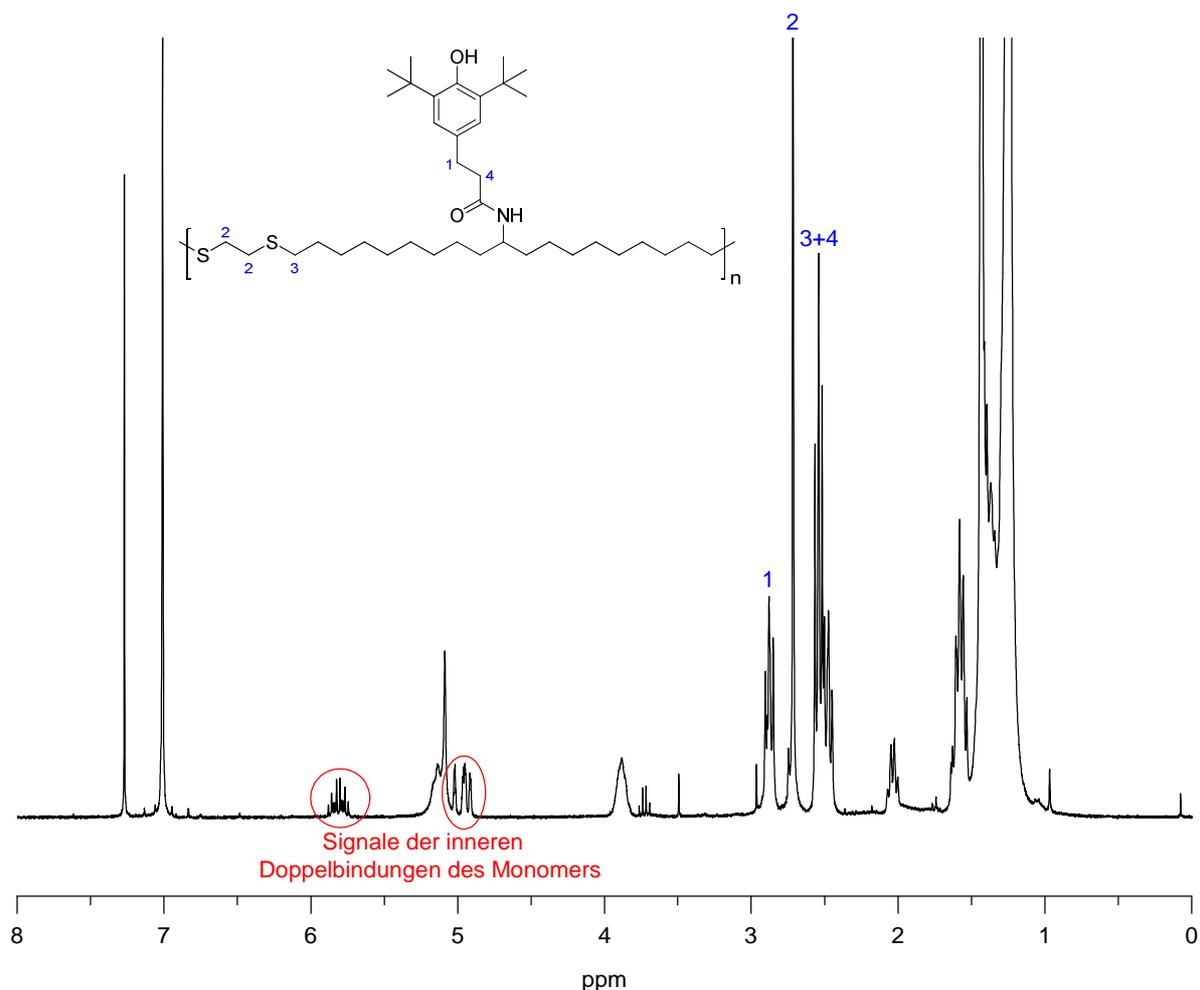
Nachdem oft eine kombinierte Anwendung von Hydroperoxid abbauenden Stabilisatoren und Wasserstoffdonoren erfolgt, wird die Copolymerisation von 1,2-Ethandithiol mit dem 3-(3,5-Di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-*N*-(hencosa-1,20-dien-11-yl)propionamid (**5**) getestet. Diese Synthese findet mittels Thiol-En-Reaktion in Chloroform unter Bestrahlung mit einer Quecksilbermitteldrucklampe bei 365 nm mit 1 mol% DMPA als Katalysator statt. DMPA ist ein Photoinitiator. Diese Form der Initiatoren erzielen die besten Ergebnisse bei der Thiol-En-

Reaktion, die aber auch mit thermischen Initiatoren und bei einigen Monomerkombinationen auch ohne Initiator funktioniert [47]. Mit thermischen Initiatoren werden niedrigere Ausbeuten bei längerer Reaktionszeit erreicht. Obwohl die Thiol-En-Reaktion grundsätzlich auch ohne Entfernung des Sauerstoffes durchgeführt werden kann, wird unter Stickstoffatmosphäre gearbeitet, um verbesserte Ergebnisse zu erreichen [52].

Das Molekulargewicht liegt, wie in Tabelle 5 aufgelistet, im Bereich der ADMET-Polymerisation mit einer Polymerisationsdauer von 5-7 Stunden.

**Tabelle 5:** Durch HT-GPC ermitteltes Molekulargewicht des durch die Thiol-En-Reaktion hergestellten Makromoleküls. Die Auswertung erfolgt ohne Berücksichtigung des Monomersignals. Die Molmassen liegen Bereich der Resultate der ADMET-Polymerisation mit einer Polymerisationsdauer von 5-7 Stunden.

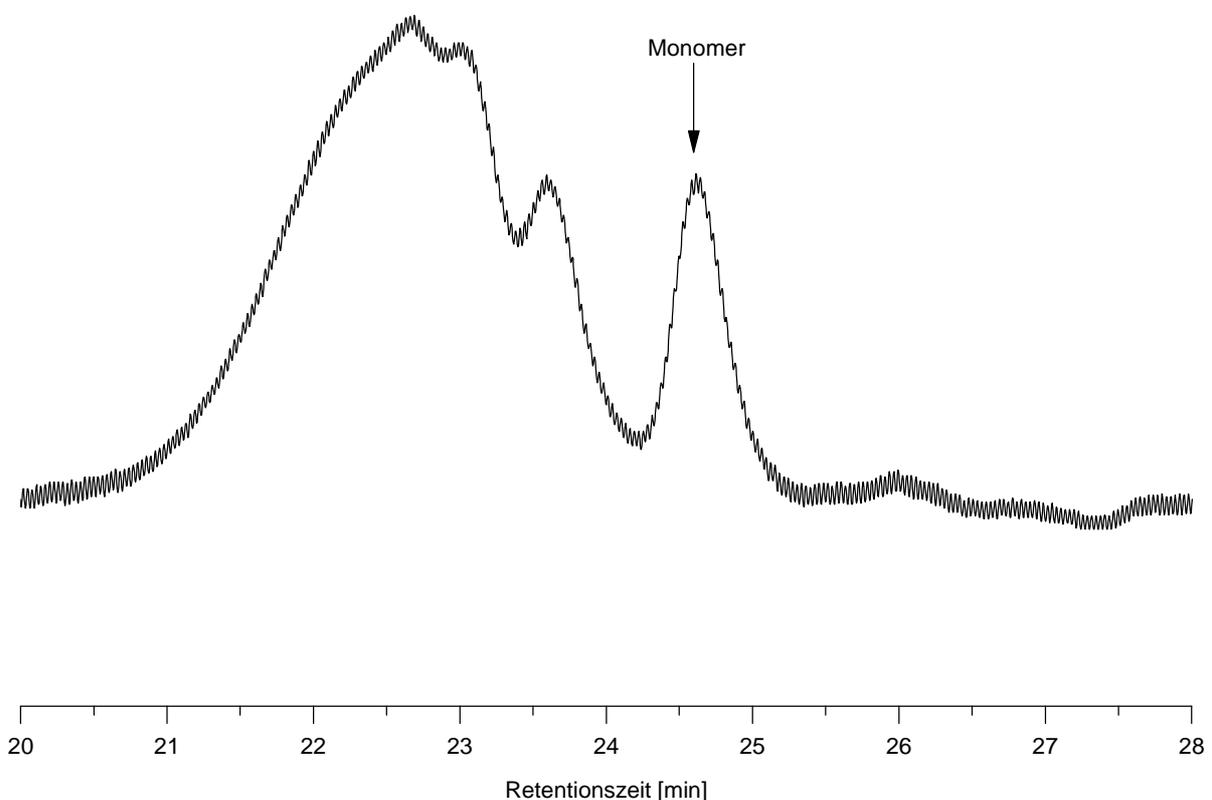
$M_n$ [Dalton]	$M_w$ [Dalton]	PDI
3100	4800	1,5



**Abbildung 51:** Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Thiol-En-gekoppelten Stabilisators sind noch Spuren des Monomers bei 4.97 und 5.82 ppm mit einer Intensität eines Fünftels der ursprünglichen im Monomer zu finden. Die Signale für die Protonen neben den Schwefelatomen sind bei 2.55 (3) und 2.72 ppm (2) zwischen den Signalen der Protonen des Propionamids bei 2.48 (4) und 2.88 ppm (1) zu sehen, wobei sich Signal 3 und 4 überlagern.

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind bei 5.82 und 4.97 ppm noch deutliche Reste der endständigen Doppelbindungen des  $\alpha,\omega$ -Diens zu erkennen. Diese beiden Signale weisen etwa ein Fünftel ihrer Intensität im Verhältnis zum Monomerspektrum auf. Die erfolgreiche Umsetzung zum Polymer wird durch die Anwesenheit der Signale der den Schwefelatome benachbarten Protonen bei 2.55 und 2.72 ppm überprüft, wobei das Signal bei 2.55 ppm von einem Signal der Propionamidverbindung bei 2.48 ppm überlagert ist (siehe Abbildung 51).

In Abbildung 52 sind die Monomerspuren im HT-GPC noch deutlich bei einer Retentionszeit von etwa 24.6 min zu erkennen. Im Gegensatz zum 1,2-Ethandiol, das nach 2 Fällungen vollständig aus dem Polymer verdrängt wird, wird das  $\alpha,\omega$ -Dien durch die Fällung aus MeOH nur ungenügend vom Polymer abgetrennt, was sich durch die geringe Löslichkeit des Monomers in MeOH erklären lässt.



**Abbildung 52:** GPC-Diagramm des Thiol-En-gekoppelten Stabilisators. Bei einer Retentionszeit von etwa 24.6 min ist deutlich das Signal des Monomers zu erkennen.

## 5.4. PP-Compounds

Bei der Herstellung der PP-Compounds ist darauf zu achten, dass in den mit den makromolekularen Antioxidantien stabilisierten Compounds die gleiche molare Konzentration an sterisch gehinderten Phenolen wie in den mit Irganox 1010 stabilisierten Proben zu finden ist. Die fertigen Proben zeigen eine leicht gelbliche bis braune Verfärbung, welche für die

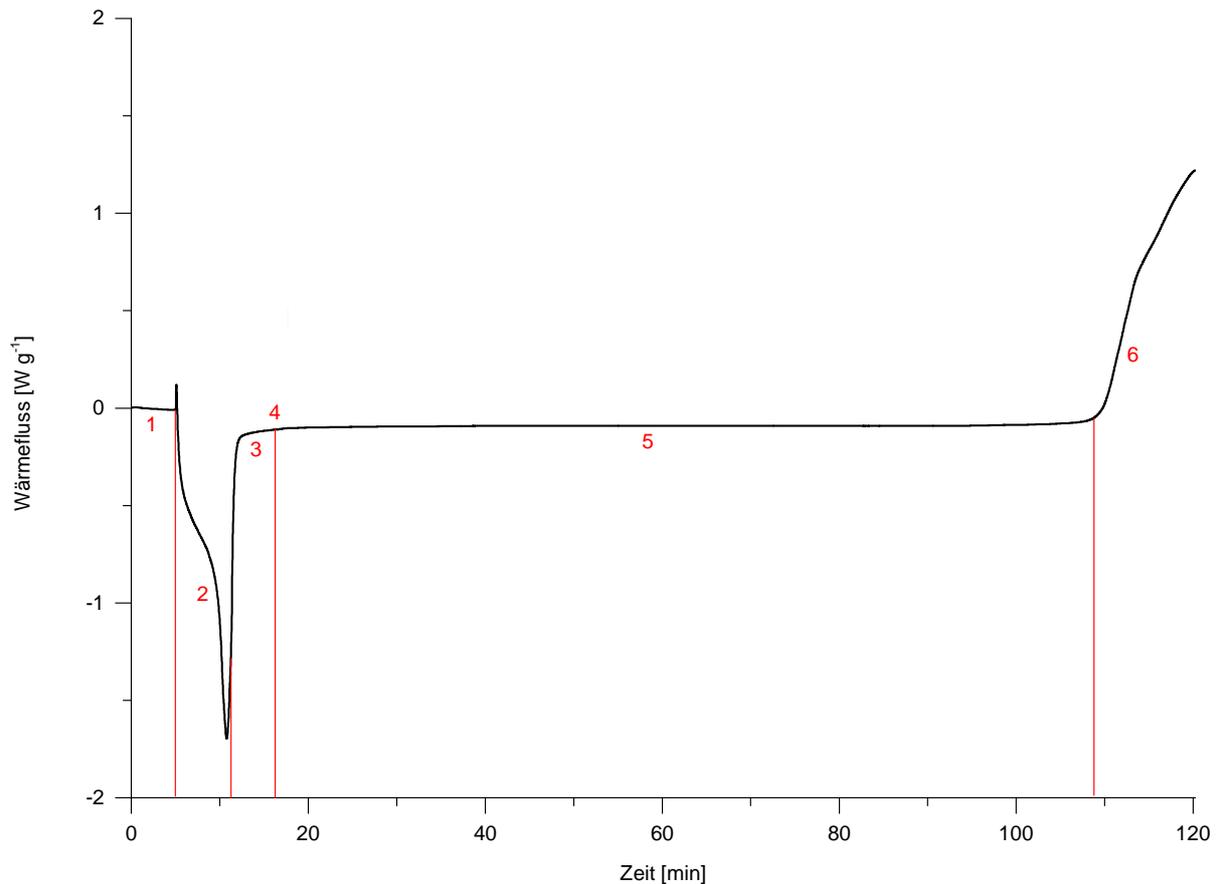
geplante Anwendung jedoch unproblematisch ist, da das Polymer mit Ruß schwarz eingefärbt wird. Die Homogenität der Proben wird mittels OIT-Messungen aus unterschiedlichen Entnahmestellen bestimmt. Da die Messergebnisse sich nur minimal unterscheiden, ist eine Homogenität gewährleistet.

## 5.5. OIT-Messungen

Die Funktion der synthetisierten makromolekularen Stabilisatoren wird mittels OIT-Messungen in PP-Compounds ermittelt. Die Messung der OIT des geschmolzenen Materials ist eine einfache Methode die Effektivität von Stabilisatoren zu testen. Vor allem bei Polyolefinen erlaubt diese Methode eine schnelle Überprüfung der Aktivität des Stabilisators [56]. Die Messungen werden jeweils mit und ohne Thiosynergisten durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Messungen und auch die OIT für die Stabilisierung mit dem kommerziell erhältlichen Antioxidans Irganox 1010 können Tabelle 6 entnommen werden.

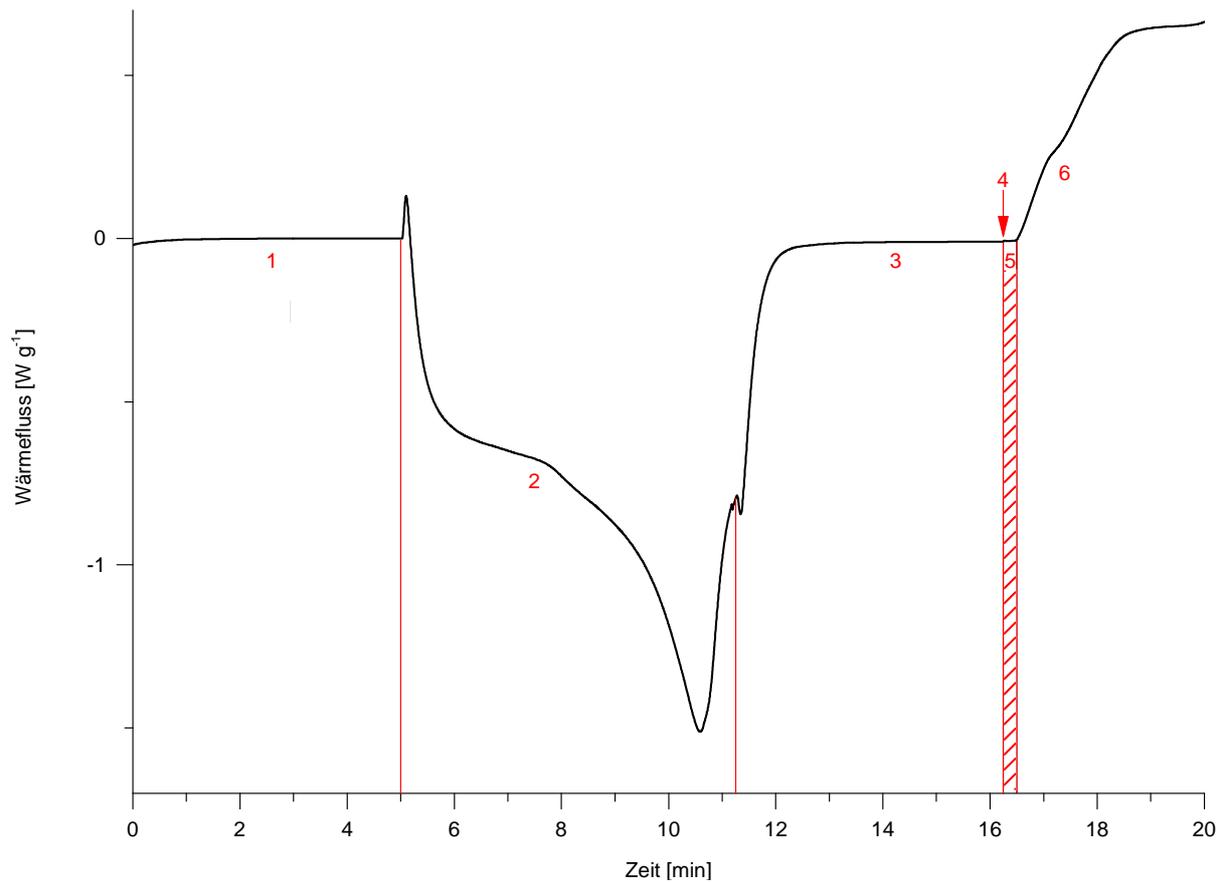
**Tabelle 6:** Ergebnisse der OIT-Messungen von mit den verschiedenen makromolekularen Stabilisatoren stabilisiertem PP bei unterschiedlichen Temperaturen mit und ohne Thiosynergisten. Zusätzlich sind die Ergebnisse der Stabilisierung mit dem kommerziell erhältlichen Irganox 1010 angegeben.

	Stabilisator	Thiosynergist	Temperatur [°C]	OIT [min]
1	Irganox 1010	nein	190	100
2	Irganox 1010	nein	200	41
3	ADMET-Polymerisat	nein	185	72
4	ADMET-Polymerisat	nein	190	22
5	ADMET-Polymerisat	ja	190	89
6	ADMET-Polymerisat	ja	200	22
7	Hydrierter Stabilisator	nein	200	76
8	Hydrierter Stabilisator	ja	200	82
9	Thiol-En-Kopplung	nein	185	22
10	Thiol-En-Kopplung	ja	185	26



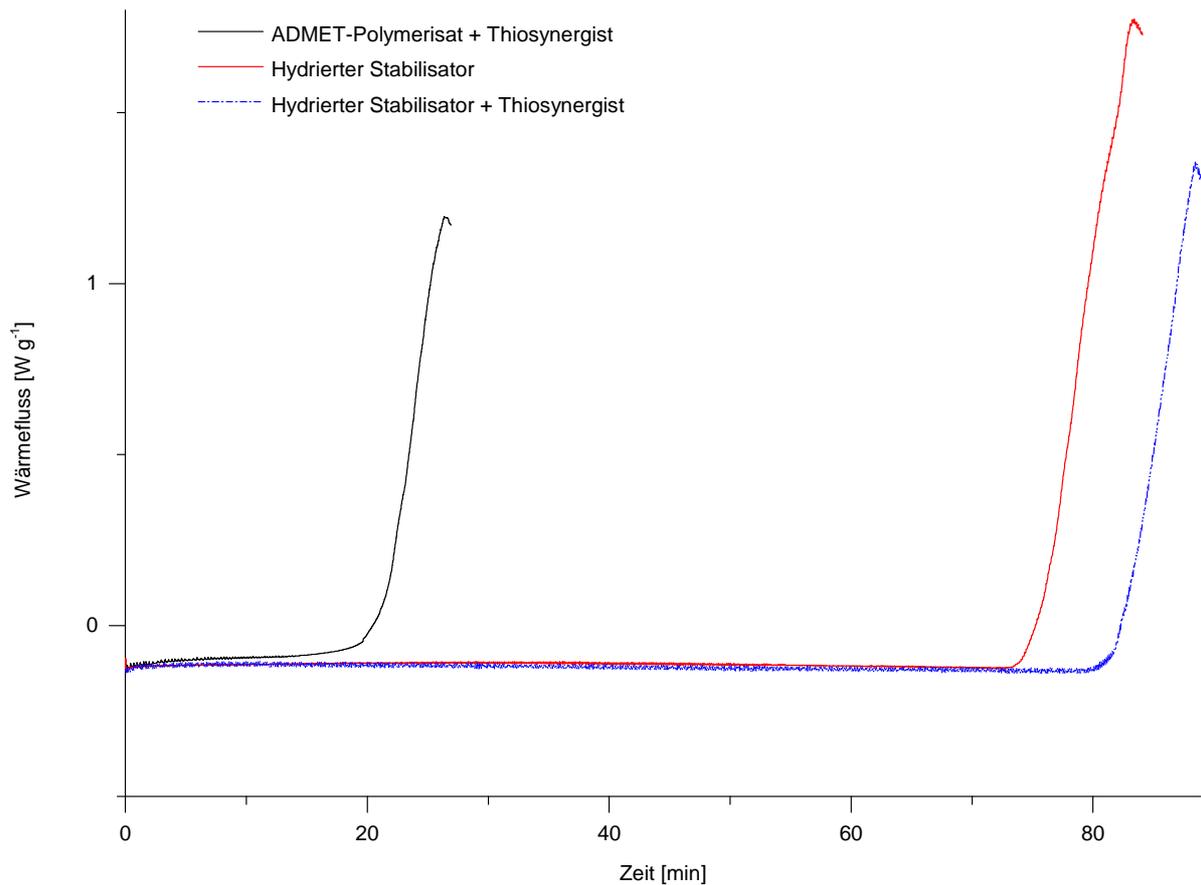
**Abbildung 53:** Beispielhafter Verlauf einer OIT-Messung von stabilisiertem PP bei 185 °C. Die Bereiche 1-3 umfassen die Aufheiz- und Äquilibrationsphasen. Bei Punkt 4 wird der Gasfluss auf Sauerstoff umgeschaltet und darauf folgt mit Bereich 5 die isotherme Phase bei der Messtemperatur. Bereich 6 stellt den Bereich der Oxidation des Polymers dar.

Abbildung 53 zeigt den beispielhaften Verlauf einer OIT-Messung von stabilisiertem PP bei einer Messtemperatur von 185 °C. In den Bereichen 1-3 sind die Äquilibrationsphasen bei 60 °C und der Messtemperatur sowie das Aufheizen von 60 °C bis zur Messtemperatur zu sehen. Bei Punkt 4 wird der Gasfluss von Stickstoff auf Sauerstoff gewechselt und die isotherme Messphase (Bereich 5) beginnt. Bereich 6 stellt die Oxidation des Polymers dar. Sie ist durch eine deutliche Zunahme des Wärmestroms aufgrund der exothermen Natur der Oxidationsreaktion festzustellen [17]. Die OIT ist die Zeit, zwischen dem Beginn des Sauerstoffstroms (Punkt 4) und dem Beginn der Oxidationsreaktion während der DSC-Messung. Je widerstandsfähiger die Probe gegen oxidativen Abbau ist, desto länger ist die OIT [37].



**Abbildung 54:** OIT-Messung von unstabilisiertem PP bei 185 °C. Sofort nach dem Umschalten des Gases von Stickstoff auf Sauerstoff beginnt die Oxidation. Der Messbereich für die OIT ist rot schraffiert hervorgehoben.

Im Vergleich zu dem in Abbildung 53 gezeigten Verlauf einer OIT-Messung eines stabilisierten PP, ist Bereich 5 von unstabilisiertem PP kürzer. In Abbildung 54 ist dieser Bereich zwischen dem Wechsel des Gasflusses auf Sauerstoff und dem Beginn der Oxidation schraffiert hervorgehoben. Es ist zu sehen, dass nach dem Wechsel des Gases die Oxidation beginnt. Bei PP ohne Additiven erfolgt keine Inhibierung der Abbaureaktion und es kommt zu einem sofortigen Start der Oxidationsreaktion.

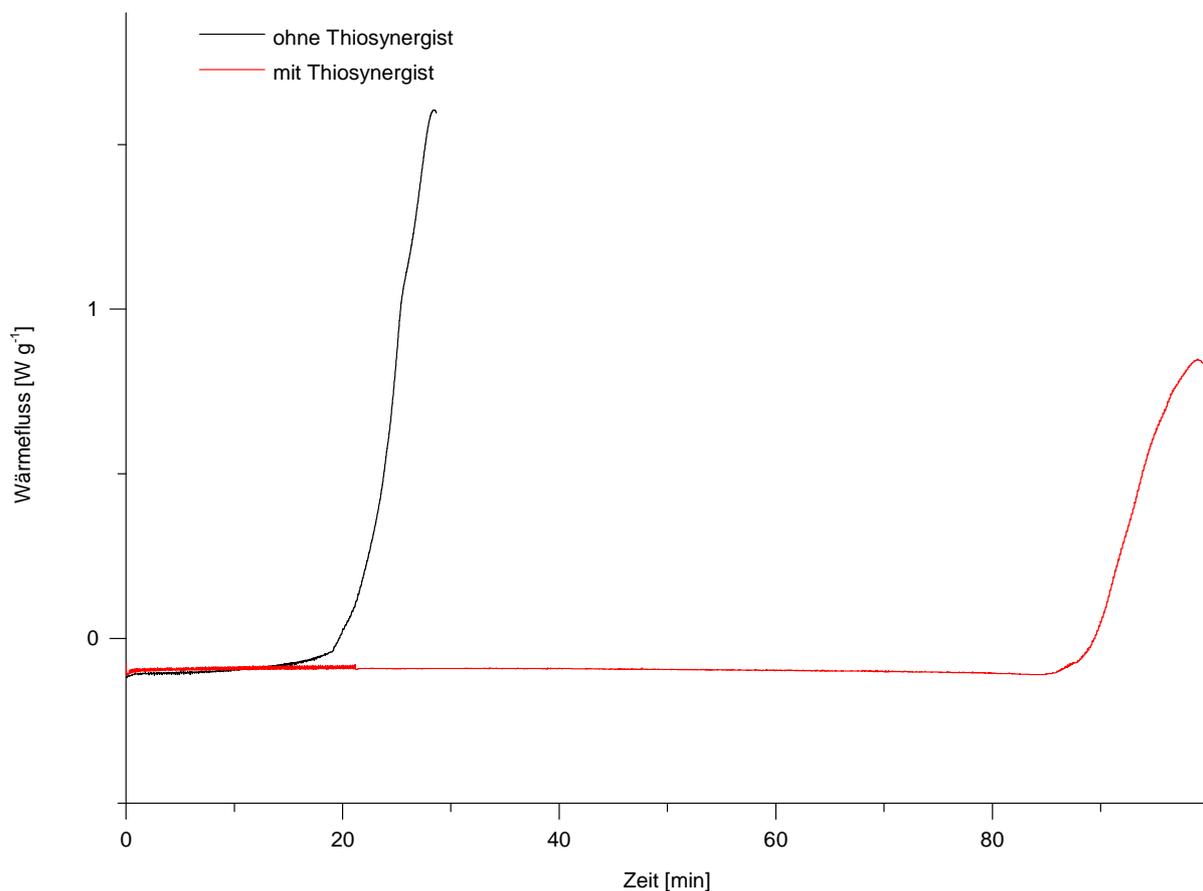


**Abbildung 55:** Vergleich der OIT-Messergebnisse des mit dem ADMET-Polymerisats stabilisierten PP bei zusätzlicher Stabilisierung mit dem Thiosynergisten mit der Stabilisierung durch den hydrierten Stabilisators mit und ohne Thiosynergist bei 200 °C. Der zuletzt genannte Stabilisator zeigt eine deutlich verbesserte Leistung. Eine zusätzliche Stabilisierung durch den Thiosynergisten führt beim hydrierten Antioxidans nur zu einer geringfügigen Verbesserung.

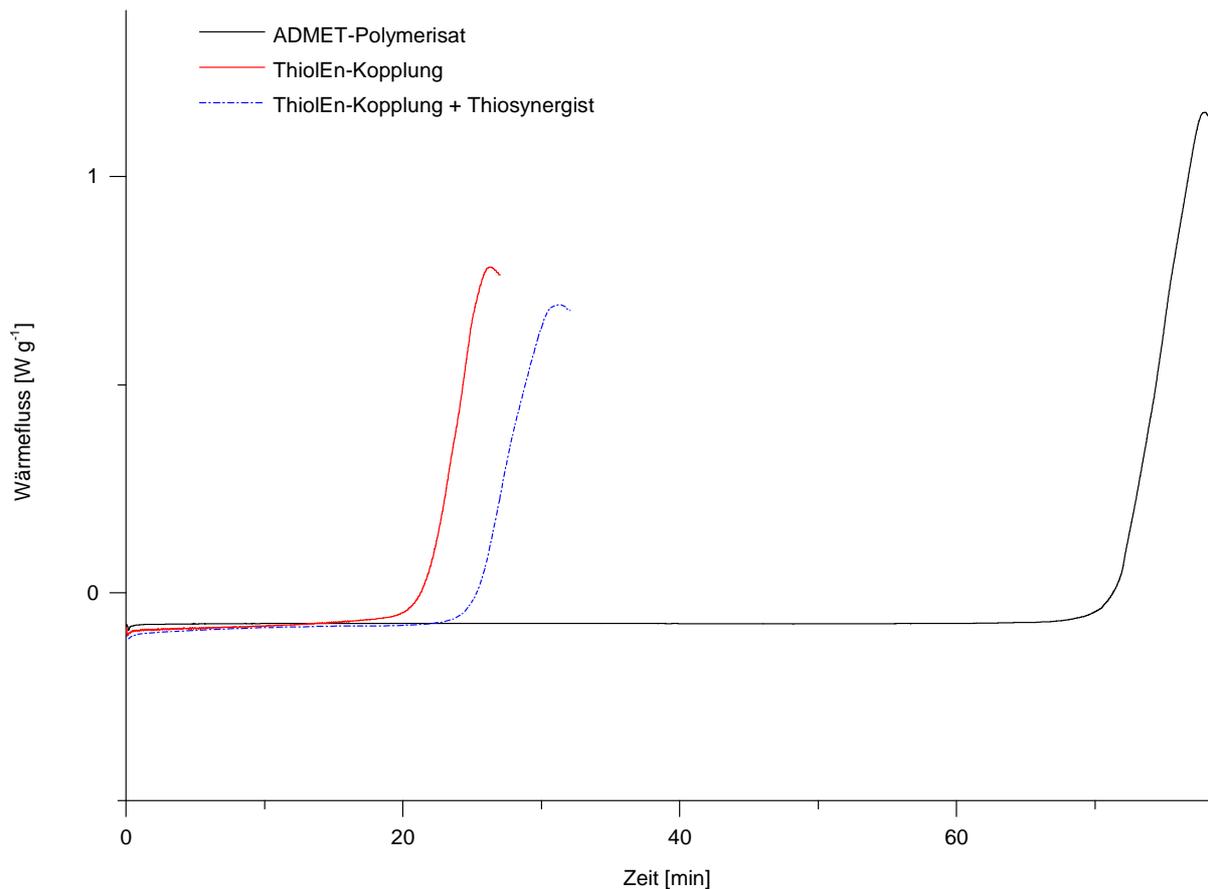
Trotz der noch vorhandenen Doppelbindungen zeigt das ADMET-Polymerisat schon gute Stabilisationsleistungen. Die OIT liegt bei 185°C bei über 70 Minuten, bei 190°C werden auch noch 22 Minuten erreicht (siehe Tabelle 6, Zeilen 3 und 4). Die Hydrierung der Doppelbindungen führt zu einer deutlichen Verbesserung der Effektivität. Bei 190°C tritt auch nach 140 Minuten noch keine Oxidation ein und auch bei 200°C ist die OIT mit einem erreichten Wert von 76 Minuten noch mehr als dreimal so hoch wie die OIT für das mit dem ADMET-Polymerisat stabilisierte PP bei zusätzlicher Stabilisierung mit dem Thiosynergisten (siehe Abbildung 55 sowie Tabelle 6, Zeilen 6 und 7). Dies war zu erwarten, weil die Sättigung der Polymerkette eine Steigerung der thermischen Stabilität bedingt [32]. Zusätzlich zeigt das hydrierte Antioxidans eine bessere Kompatibilität zum PP und auch dadurch wird die Stabilisierungsleistung unterstützt. Die Hydrierung der Doppelbindungen erzielt also den gewünschten Effekt der Leistungssteigerung des makromolekularen Stabilisators.

In der Forschung im Rahmen des SolPol-2 Projektes für die Dissertation von DI Stephan Beer werden mittels Ester-Bindung gekoppelte monomere Stabilisatoren durch ADMET-Polymerisation polymerisiert. Diese makromolekularen Antioxidantien zeigen bei der Kombi-

nation mit dem Thiosynergisten eine deutliche Stabilitätsverbesserung. Basierend auf diesen Erfahrungen im Projekt wird auch für den durch eine Amid-Bindung gekoppelten Stabilisator eine eindeutige Steigerung bei Zugabe des Thiosynergisten erwartet. Abbildung 56 zeigt bei 190°C eine Verbesserung der OIT um 67 Minuten durch Zugabe des Thiosynergisten zum mit dem ADMET-Polymerisat stabilisierten PP (siehe Tabelle 6, Zeilen 4 und 5). Bei 200°C erreicht das doppelt stabilisierte PP die gleiche OIT wie das nur mittels ADMET-Polymerisat stabilisierte PP bei 190°C (siehe Tabelle 6, Zeilen 4 und 6). Obwohl eindeutige Verbesserungen zu bemerken sind, fallen diese jedoch geringer aus, als bei den mittels Ester-Bindung gekoppelten Stabilisatoren. Wie in Abbildung 55 zu erkennen ist, stabilisiert das hydrierte Antioxidans natürlich auch mit Thiosynergisten deutlich besser als das ADMET-Polymerisat. Der Unterschied zwischen der Stabilisierung mit und ohne Thiosynergisten ist jedoch mit 6 Minuten kaum vorhanden (siehe Tabelle 6, Zeilen 7 und 8).

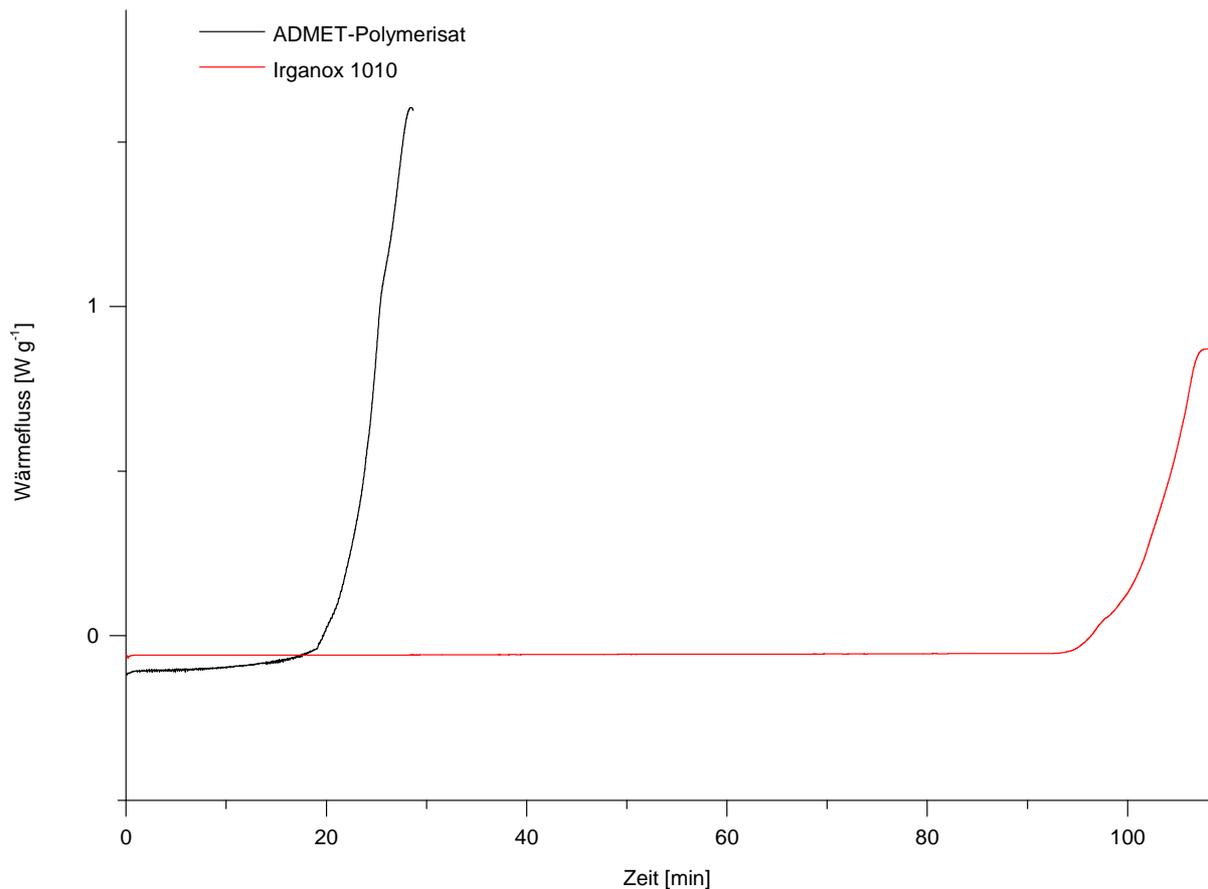


**Abbildung 56:** Vergleich der OIT-Messergebnisse des mit dem ADMET-Polymerisat stabilisierten PP mit und ohne zusätzlicher Stabilisierung mit dem Thiosynergisten bei 190 °C. Es ist eine deutliche Verbesserung der Stabilisierungsleistung durch die Zugabe des Thiosynergisten zu erkennen.



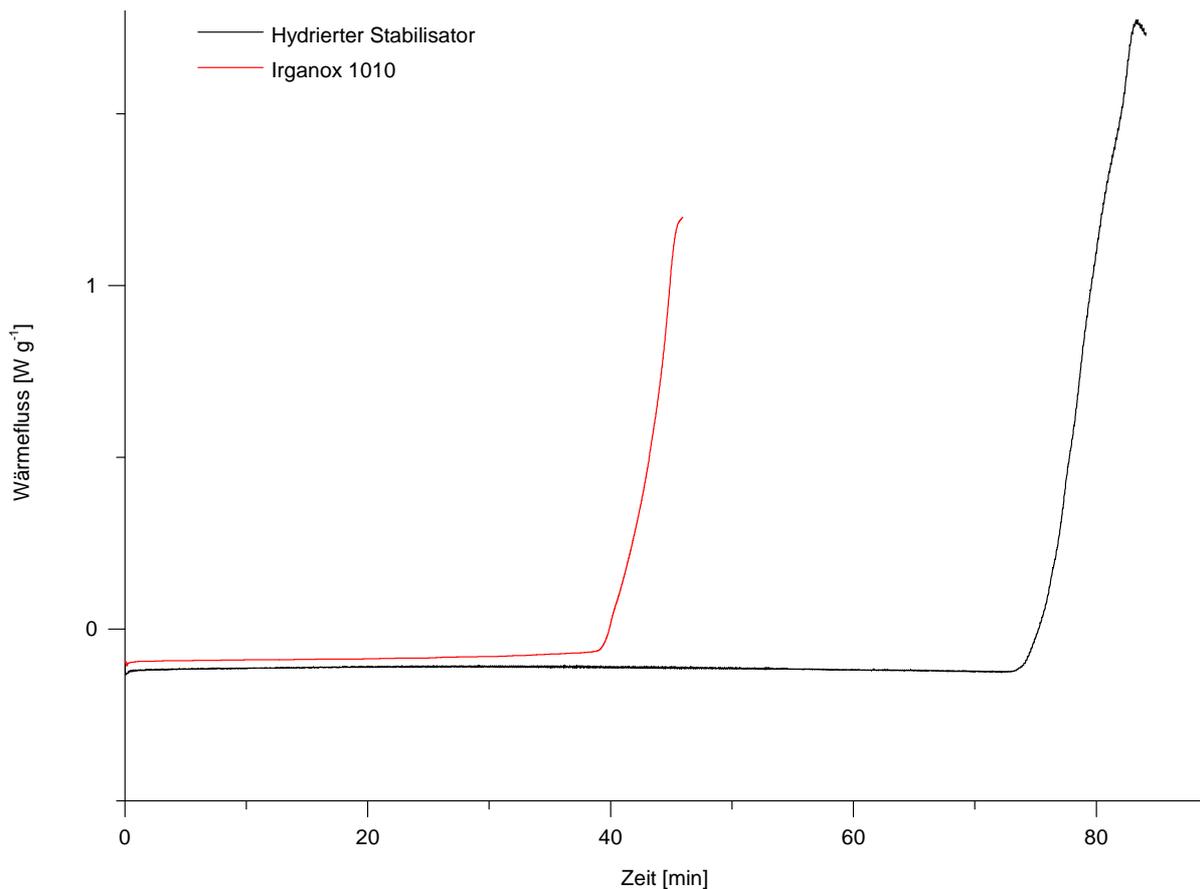
**Abbildung 57:** Vergleich der OIT-Messergebnisse des mit dem ADMET-Polymerisat stabilisierten PP mit der Stabilisation von PP durch das mittels Thiol-En-Kopplung synthetisierte Antioxidans mit und ohne zusätzlichem Thiosynergisten bei 185 °C. Die Leistung des durch ADMET-Polymerisation synthetisierten Stabilisators ist eindeutig besser.

Aufgrund der Verbesserung der OIT durch die Beimischung des Thiosynergisten zum ADMET-Polymerisat werden in den mittels Thiol-En-Kopplung synthetisierten Stabilisator große Erwartungen gesetzt. Entgegen den Erwartungen zeigen die OIT-Messungen bei 185°C mit und ohne zusätzlichen Thiosynergisten eine um 2/3 verminderte OIT als die des ADMET-Polymerisates ohne zusätzlichen Thiosynergisten (siehe Abbildung 57 sowie Tabelle 6, Zeilen 3, 9 und 10). Es liegt in diesem Fall ein sogenannter Antagonismus vor, da die Vereinigung von zwei stabilisierenden Funktionalitäten in einem Molekül zu schlechteren Ergebnissen als die Stabilisierung mit den einzelnen Funktionalitäten führt [14]. Die zusätzliche Verwendung eines Thiosynergisten im Falle des Thiol-En-gekoppelten Stabilisators führt wie schon bei der Stabilisierung durch das hydrierte Antioxidans nur zu einer geringfügigen Verbesserung der OIT.



**Abbildung 58:** Vergleich der OIT-Messergebnisse des mit dem ADMET-Polymerisat stabilisierten PP mit dem durch Irganox 1010 stabilisiertem PP bei 190 °C. Die Stabilisierung mit Irganox 1010 erreicht um das Fünffache höhere OIT-Werte als die Stabilisierung mit dem ADMET-Polymerisat.

Die Leistungen der hergestellten Antioxidantien werden mit dem kommerziell erhältlichen Stabilisator Irganox 1010 verglichen, dessen chemische Struktur identisch zur chemischen Struktur der aktiven Einheit am stabilisierenden Polymer ist [20]. Dieser Vergleich zeigt, dass durch die Stabilisierung mit Irganox 1010 eine Verfünffachung der OIT durch die Stabilisierung mit dem ADMET-Polymerisat bei 190°C erreicht wird (siehe Abbildung 58 sowie Tabelle 6, Zeilen 1 und 4).



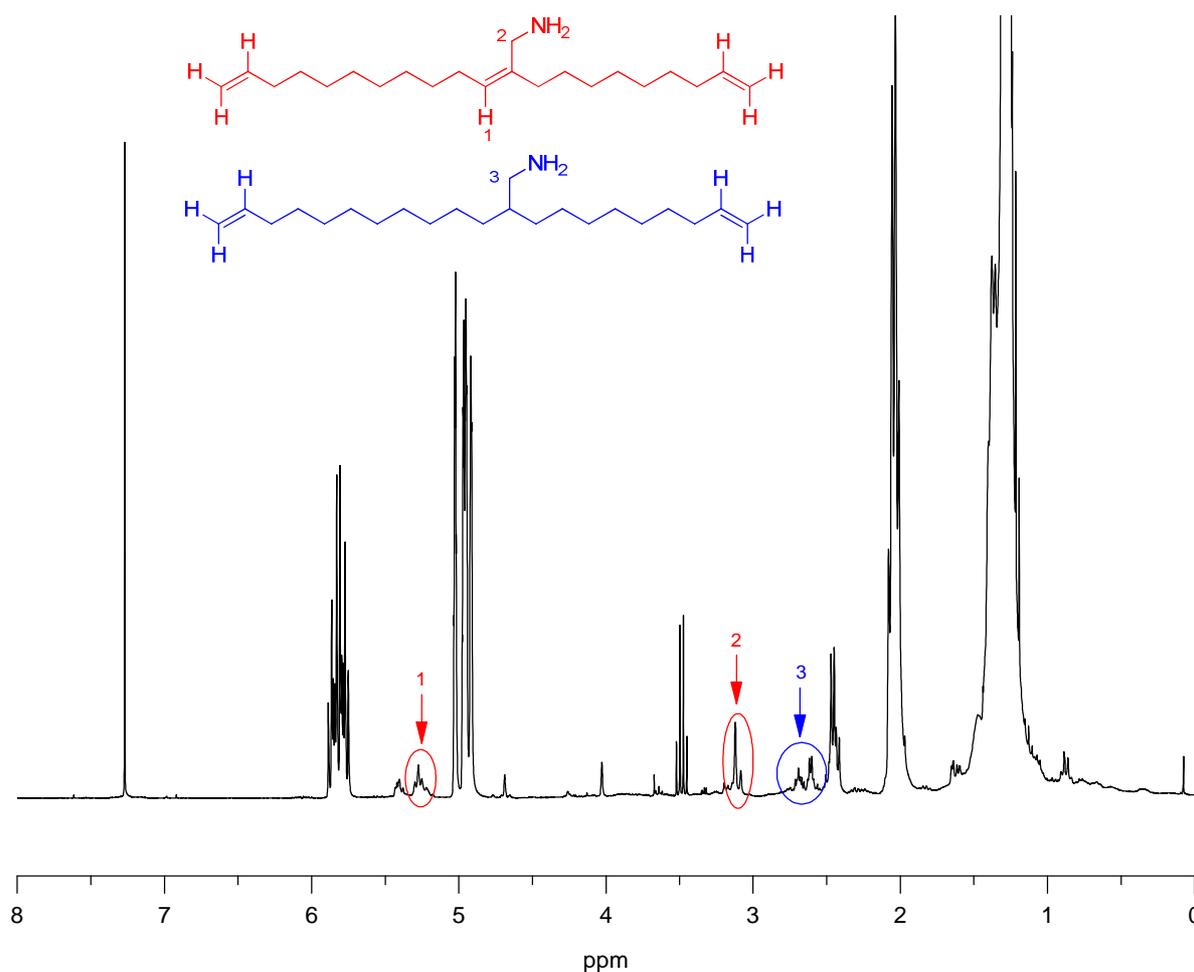
**Abbildung 59:** Vergleich der OIT-Messergebnisse des mit dem hydrierten Antioxidans stabilisierten PP mit dem durch Irganox 1010 stabilisiertem PP bei 200 °C. Die Stabilisierung dem hydrierten, makromolekularen Antioxidans zeigt eindeutig bessere Ergebnisse.

Die OIT bei 200°C des durch den hydrierten Stabilisator geschützte PP ist jedoch beinahe doppelt so hoch wie die des durch Irganox 1010 stabilisierte PP und weist somit eine bessere Effektivität auf (siehe Abbildung 59 sowie Tabelle 6, Zeilen 2 und 7). Zusätzlich ist das Molekulargewicht von Irganox 1010 mit ca. 1200 g/mol viel niedriger als das der makromolekularen Stabilisatoren und durch das Polyolefin-Rückgrat der makromolekularen Stabilisatoren ist eine bessere Kompatibilität im PP gewährleistet. Dies führt zu der begründeten Annahme, dass physikalische Verluste im Falle des der makromolekularen Stabilisatoren entscheidend verringert werden können, was eine große Bedeutung für eine gesteigerte Langzeitstabilität von Polymeren hat und das Ziel des Projektes ist.

## 5.6. 2-(Non-8-en-1-yl)trideca-2,12-dien-1-amin

Wie das 10-Undecenoylchlorid ist auch das 10-Undecenal ein Derivat der 10-Undecensäure. Die Aldolkondensation in einem Gemisch aus einer wässrigen NaOH-Lösung und Methanol dieses Eduktes ist eine beinahe quantitativ ablaufende Reaktion und führt zu einem Trien. 2 der 3 Doppelbindungen sind dabei an den für die ADMET-Polymerisation

notwendigen  $\alpha,\omega$ -Positionen zu finden. Kreye et al bestätigten bereits die grundsätzliche Eignung dieser Struktur zur Herstellung von linearen Polymeren mittels ADMET-Polymerisation[13]. Die 3. Doppelbindung ist eine innere Doppelbindung und ist mit der C-O-Doppelbindung koordiniert. Die einfache Herstellung dieses Aldehyds, ein Edukt aus nachwachsenden Rohstoffquellen, die relativ schonenden Synthesemethoden mit gutem Umsatz und natürlich die Eignung für die ADMET-Polymerisation sprechen für diesen Weg zur Herstellung eines weiteren Monomers mit einem über eine Amid-Kupplung verknüpften Antioxidans.



**Abbildung 60:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des entstandenen Produktgemisches durch die versuchte reduktive Aminierung des 2-(non-8-en-1-yl)trideca-2,12-dienals. Bei 5.27 ppm ist das Signal für die innere Doppelbindung, bei 3.12 ppm das Signal für die Protonen am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom des Triens zu sehen. Im Vergleich mit der Signalintensität der Protonen an den terminalen Doppelbindungen sind diese Signale aber um etwa den Faktor 5 zu niedrig. Zwischen 2.60 und 2.69 ppm sind die Signale für die Protonen am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom des Diens zu finden. Die Signalintensität dieser beiden Signale ist etwa um den Faktor 4 zu niedrig.

Die anschließende reduktive Aminierung des 2-(Non-8-en-1-yl)trideca-2,12-dienals führt allerdings nicht zum gewünschten Produkt. Die koordinierte Doppelbindung im Aldehyd erweist sich als anfällig für diverse Nebenreaktionen und es entsteht ein Produktgemisch. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ist zu erkennen, dass die innere Doppelbindung zum Großteil hydriert

wird (siehe Abbildung 60). Die Intensität der Signale für das Proton an der inneren Doppelbindung bei 5.27 ppm sowie das Signal für die Protonen am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom bei 3.12 ppm zeigen, dass nur etwa ein Fünftel zum gewünschten Produkt umgesetzt wurde. Die Signale bei 2.60 und 2.69 ppm zeigen aber auch, dass das hydrierte Molekül etwa nur zu einem Viertel vorhanden ist. Das Signal bei 2.45 ppm ist nicht zuordenbar. Auch durch eine Verkürzung der Reaktionszeit ist keine Verbesserung zu erreichen. Da neben der nicht eindeutigen Strukturaufklärung durch NMR-Spektroskopie auch keine einfache Trennung des Gemischs möglich ist, wird auf eine weitere Verfolgung dieses Synthesewegs verzichtet.

## 6. Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit werden ausgehend von 10-Undecenoylchlorid, einem Derivat der Undecensäure, verschiedene makromolekulare Stabilisatoren synthetisiert. Bei der Synthese des Monomers wird im ersten Schritt ein funktionalisiertes  $\alpha,\omega$ -Dien gebildet, das für die anschließende Polymerisation notwendig ist. Dieses Dien ist mit einer zentralen Ketonfunktionalität ausgestattet, die in weiterer Folge zu einem Amin umgewandelt wird. Das Amin reagiert mit einem Antioxidans mit einer Säurefunktionalität zu einem Amid, das als Monomer dient. Dieses Monomer wird auf zwei unterschiedliche Methoden polymerisiert. Durch die ADMET-Polymerisation erhält man ein ungesättigtes Polymer, die Thiol-En-Kopplung mit 1,2-Ethandithiol führt zu einem über Thioetherverbindungen verknüpften Polymer. Beide Polymere verfügen über ein lineares Rückgrat ohne Verzweigungen. In regelmäßigen Abständen ist eine antioxidative Einheit über eine Amidkupplung mit der polymeren Hauptkette verbunden. Die ADMET-Polymerisation wird mit 3 verschiedenen Katalysatoren sowie mit 3 unterschiedlichen Polymerisationsdauern durchgeführt. Das größte Problem der Polymerisationen liegt in der anschließenden Fällung aus MeOH. Das Monomer ist nur schlecht in MeOH löslich, so dass auch nach 2-3 Fällungen noch Signale des Monomers erhalten werden. Durch eine Fällung aus einem Lösungsmittel wie z.B. Diethylether könnte vielleicht eine bessere Abtrennung erzielt werden. Für die ADMET-Polymerisation mit einer Dauer von 24 Stunden ist dies aber nicht notwendig, da das Monomer fast vollständig umgesetzt wird und daher keine weitere Abtrennung erforderlich ist. Die Stabilität des durch ADMET-Polymerisation erhaltenen ungesättigten Polymers wird durch Hydrierung der Doppelbindungen erhöht.

Das Molekulargewicht dieser erhaltenen Stabilisatoren wird durch HT-GPC in 1,2,4-Trichlorbenzen bei 140 °C durch konventionelle Kalibrierung mit Polystyrol Standards bestimmt. Die Zahlenmittel der Molmasse liegen bei der ADMET-Polymerisation nach 5-7 Stunden zwischen 1900 und 3300 g/mol, nach 24 Stunden bei 3800 g/mol. Nach 24 Stunden reichen die Werte also nahe an die gewünschte Molmasse von über 5000 g/mol heran. Eine Erhöhung dieses Wertes wäre eventuell durch eine Variation der Katalysatormenge oder des Lösungsmittels möglich. Bei einem Vergleich der unterschiedlichen Katalysatoren erzielt der Hoveyda-Grubbs-Katalysator der 2. Generation die besten Werte. Neben niedrigeren Werten für das Molekulargewicht ist bei den Grubbs-Katalysatoren der 1. und 2. Generation auch nicht umgesetztes Monomer zu finden. Die Thiol-En-Kopplung führt zu Makromolekülen mit einem Zahlenmittel der Molmasse von etwa 3100 g/mol. Eine längere Reaktionszeit könnte zu einer Erhöhung führen.

Die Wirksamkeit der makromolekularen Stabilisatoren wird mittels Messung der OIT bestimmt. Die Stabilisation mit dem Thiol-En-gekoppelten Polymer bringt schlechtere Ergebnisse als erwartet. Erfolgversprechender sind die Resultate der Stabilisierung mit dem ungesättigten und gesättigten ADMET-Polymerisat. Die erreichten Werte für die OIT mit einem durch das kommerziell erhältlichen Antioxidans Irganox 1010 stabilisierte PP sind etwa fünfmal so hoch wie durch die Stabilisierung mit dem ungesättigten Antioxidans. Die Stabilisierung mit dem hydrierten Antioxidans erreicht jedoch doppelt so hohe Werte wie die Stabilisierung mit Irganox 1010. Nachdem das Molekulargewicht von Irganox 1010 niedriger als das der makromolekularen Stabilisatoren ist, sind physikalische Verluste bei diesem viel wahrscheinlicher.

Die synthetisierten Stabilisatoren zählen zur Gruppe der Wasserstoffdonoren. Diese werden oft zusammen mit Hydroperoxid abbauenden Stabilisatoren verwendet [14]. Daher wird die Stabilisierung von PP auch im Beisein eines Thiosynergisten getestet. Die Stabilisierung mit dem ADMET-Polymerisat zeigt eine eindeutige Verbesserung durch die zusätzliche Verwendung des Thiosynergisten. Bei den anderen beiden getesteten makromolekularen Stabilisatoren treten nur geringfügige Unterschiede auf.

Die unterschiedlichen verwendeten Stabilisationssysteme zeigen sehr unterschiedliche Effektivität. Daher sind für die OIT-Messungen unterschiedliche Temperaturen notwendig, was einen Vergleich erschwert. Um dieses Problem zu umgehen, wäre eine Messung der oxidativen Induktionstemperatur möglich. Bei dieser Messung wird die Probe kontinuierlich unter Sauerstoffatmosphäre erhitzt. Der Endpunkt wird erreicht, wenn im Thermogramm der Beginn des Polymerabbaus erkennbar ist. Diese Methode führt vor allem bei niedrigeren Temperaturen zu geringeren Abweichungen. Allerdings sind in der Literatur weit weniger Vergleichswerte zu finden als für OIT-Messungen und es fehlen Standards zur Durchführung dieser Testmethode [56]. Daher ist insgesamt die OIT-Messung besser für den Vergleich der Stabilisationseffektivität der unterschiedlichen makromolekularen Stabilisatoren geeignet.

Die Messung der OIT als auch der oxidativen Induktionstemperatur eignet sich für die schnelle Bestimmung der relativen Effektivität von Stabilisatoren. Andere wichtige Leistungen von polymeren Antioxidantien, wie gute Kompatibilität mit dem Hauptpolymer, niedrige physikalische Verluste und Langzeitbeständigkeit können damit aber nicht bestimmt werden [32].

Eine Beständigkeit gegenüber Extraktion könnte durch eine Lagerung von stabilisierten Polymerfilmen in heißem Wasser mit anschließender OIT-Messung in regelmäßigen Abständen überprüft. Entscheidend ist dabei nicht der absolute Wert der OIT, sondern ihre Änderung über die Dauer der Lagerung im Wasser [37]. Nach der Lagerung der Filme im heißen

Wasser kann auch das Wasser mittels HPLC auf Spuren des Stabilisators oder dessen Abbauprodukte untersucht werden [6]. Nachdem aber die Stabilisatoren nur eine geringe Löslichkeit in Wasser aufweisen und v.a. die makromolaren Antioxidantien eine gesteigerte Extraktionsresistenz aufweisen, sind bei diesen Bestimmungen die Nachweisgrenzen der Geräte der limitierende Faktor. Eine alternative Methode wäre die Untersuchung von Test-Compounds vor und nach der Auslagerung in Wasser auf ihren Konzentrationsgehalt an Antioxidantien durch UV/VIS-Messungen. Dadurch kann eine gesteigerte Immobilisierung von Stabilisatoren in Polymeren gezeigt werden.

Für eine Bestimmung der Langzeitstabilität wären Tests bei Temperaturen unter 100 °C geeignet [38]. Diese Kurzzeittests werden bei einer gewählten Temperatur und periodischer Untersuchung durchgeführt. Der Grad des Polymerabbaus kann durch visuelle Anzeichen (Farbe, Glanz, Trübung), mechanische Eigenschaften (Zug- und Stoßversuch) oder chemischer Komposition (Absorption der C-O-Doppelbindung im IR-Spektrum) untersucht werden [14].

Zusätzliche Untersuchungen der Stabilität der synthetisierten Antioxidantien hätten den Umfang dieser Arbeit überstiegen. Im Rahmen des SolPol-2-Projektes werden diese Messungen allerdings noch durchgeführt.

## 7. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Schematische Darstellung eines Flachkollektors [2]	2
Abbildung 2:	Schematische Darstellung eines Vakuumröhrenkollektors [2]	3
Abbildung 3:	Ricinolsäure	4
Abbildung 4:	Schema einer $\beta$ -Spaltung	6
Abbildung 5:	Autooxidationszyklus und Angriffszentren der unterschiedlichen Antioxidantien. Durch Sauerstoff, hohe Temperaturen, Licht oder Metallspuren wird ein Wasserstoffatom vom Polymer abstrahiert. Durch die Anlagerung von Sauerstoff an das so gebildete Radikal entsteht ein Peroxyradikal, welches ein weiteres Wasserstoffatom von einem Polymer abstrahieren kann, wodurch ein neues Polymerradikal entsteht. Radikalfänger und Wasserstoffdonoren reagieren als primäre Antioxidantien bereitwillig mit diesen Radikalen und stoppen so den Zyklus. Hydroperoxid abbauende Stabilisatoren und Metall-Deaktivatoren sind sekundäre Antioxidantien und wandeln reaktive Spezies, wie die im Autooxidationszyklus entstandenen Hydroperoxide oder Metallspuren von Katalysatorresten, in inerte Reaktionsprodukte um.	9
Abbildung 6:	Abbauprodukte von phenolischen Antioxidantien	10
Abbildung 7:	Start des Schutzmechanismus von Radikalfängern	10
Abbildung 8:	Mechanismus des Abbaus von Thiosynergisten	12
Abbildung 9:	Irganox 1010 und Irganox 1076	14
Abbildung 10:	Zusammenstellung der am besten untersuchten Metathese-Reaktionen	15
Abbildung 11:	Mechanismus der ADMET-Polymerisation	16
Abbildung 12:	Katalysatoren für die ADMET-Polymerisation: A – Schrock Molybdäncarben, B – Schrock Wolframcarben, C- Grubbs 1. Generation, D – Grubbs 2. Generation, E – Hoveda-Grubbs 2. Generation	17
Abbildung 13:	Mechanismus der radikalischen Thiol-En-Kupplung [48]	20
Abbildung 14:	Synthese des 4-(Dec-9-en-1-yliden)-3-(non-8-en-1-yl)oxetan-2-on	24
Abbildung 15:	Synthese des Henicosa-1,20-dien-11-on	24
Abbildung 16:	Zuordnung der Protonen im Henicosa-1,20-dien-11-on	25
Abbildung 17:	Zuordnung der Kohlenstoffatome im Henicosa-1,20-dien-11-on	25
Abbildung 18:	Synthese des Henicosa-1,20-dien-11-amins mittels $\text{NaCNBH}_3$	26
Abbildung 19:	Synthese des Henicosa-1,20-dien-11-amins mittels 2-Picolinboran	27
Abbildung 20:	Zuordnung der Protonen im Henicosa-1,20-dien-11-amin	27
Abbildung 21:	Zuordnung der Kohlenstoffatome im Henicosa-1,20-dien-11-amin	28
Abbildung 22:	Synthese der 3-(3,5-Di- <i>tert</i> -butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure	28

Abbildung 23:	Zuordnung der Protonen in der 3-(3,5-Di- <i>tert</i> -butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure	29
Abbildung 24:	Synthese des 3-(3,5-Di- <i>tert</i> -butyl-4-hydroxyphenyl)- <i>N</i> -(hencosa-1,20-dien-11-yl)propionamid mittels $ZrCl_4$	29
Abbildung 25:	Synthese des 3-(3,5-Di- <i>tert</i> -butyl-4-hydroxyphenyl)- <i>N</i> -(hencosa-1,20-dien-11-yl)propionamid über ein intermediäres Säureanhydrid	30
Abbildung 26:	Synthese des 3-(3,5-Di- <i>tert</i> -butyl-4-hydroxyphenyl)- <i>N</i> -(hencosa-1,20-dien-11-yl)propionamid über ein intermediäres Säurechlorid	31
Abbildung 27:	Zuordnung der Protonen im 3-(3,5-Di- <i>tert</i> -butyl-4-hydroxyphenyl)- <i>N</i> -(hencosa-1,20-dien-11-yl)propionamid	32
Abbildung 28:	Zuordnung der Kohlenstoffatome im 3-(3,5-Di- <i>tert</i> -butyl-4-hydroxyphenyl)- <i>N</i> -(hencosa-1,20-dien-11-yl)propionamid	32
Abbildung 29:	ADMET-Polymerisation des 3-(3,5-Di- <i>tert</i> -butyl-4-hydroxyphenyl)- <i>N</i> -(hencosa-1,20-dien-11-yl)propionamids	33
Abbildung 30:	Zuordnung der Protonen des Poly-3-(3,5-di- <i>tert</i> -butyl-4-hydroxyphenyl)- <i>N</i> -(hencos-10-en-1-yl)propanamids	34
Abbildung 31:	Hydrierung des Poly-3-(3,5-di- <i>tert</i> -butyl-4-hydroxyphenyl)- <i>N</i> -(hencos-10-en-1-yl)propanamids	35
Abbildung 32:	Zuordnung der Protonen des Poly-3-(3,5-di- <i>tert</i> -butyl-4-hydroxyphenyl)- <i>N</i> -nonadecylpropanamids	35
Abbildung 33:	Thiol-En-Reaktion des Monomers mit 1,2-Ethandithiol	36
Abbildung 34:	Zuordnung der Protonen des Poly-3-(3,5-di- <i>tert</i> -butyl-4-hydroxyphenyl)- <i>N</i> -(1-((2-mercaptoethyl)thio)nonadecan-10-yl)propanamids	37
Abbildung 35:	Das Poly-2-(octylthio)ethanthiol wird als Thiosynergist verwendet	37
Abbildung 36:	Synthese des 2-(Non-8-en-1-yl)trideca-2,12-dienals	39
Abbildung 37:	Zuordnung der Protonen im 2-(Non-8-en-1-yl)trideca-2,12-dienal	39
Abbildung 38:	Zuordnung der Kohlenstoffatome im 2-(Non-8-en-1-yl)trideca-2,12-dienal	39
Abbildung 39:	Synthese des 2-(Non-8-en-1-yl)trideca-2,12-dien-1-amins	40
Abbildung 40:	Vergleich des Protonen NMR-Spektrums von Hencosa-1,20-dien-11-on und Hencosa-1,20-dien-11-amin. Bei 2.38 und 1.56ppm sind die Protonen in Nachbarschaft zum Keton zu finden. Beim Amin zeigt das Proton am $\alpha$ -Kohlenstoffatom einen breiten Peak bei 2.68 ppm.	42
Abbildung 41:	Vergleich des $^{13}C$ -NMR-Spektrums von Hencosa-1,20-dien-11-on und Hencosa-1,20-dien-11-amin. Der Carbonylkohlenstoff ist bei 211.78 ppm zu sehen. Im Amin verschiebt sich das Signal dieses Kohlenstoffatoms zu 51.18 ppm. Die dem Carbonylkohlenstoff benachbarten Kohlenstoffatome sind mehr in Richtung Tieffeld verschoben als im Amin.	43

- Abbildung 42: Vergleich der IR-Spektren von Henicosa-1,20-dien-11-on und Henicosa-1,20-dien-11-amin. Die Streckschwingung der Carbonylverbindung ist beim Keton bei  $1698.26\text{ cm}^{-1}$  zu finden. 44
- Abbildung 43:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Amidbildung via  $\text{ZrCl}_4$ . Das Signal für das Proton am  $\alpha$ -Kohlenstoff des Amins ist zwar nicht mehr sichtbar – die Signale für die Protonen an den Doppelbindungen sind aber doppelt so hoch wie erwartet. 45
- Abbildung 44:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des 3-(3,5-Di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-*N*-(henicosa-1,20-dien-11-yl)propionamids. Das Signal der Protonen 9 ist vom Signal der Protonen 10 überdeckt. 46
- Abbildung 45: Vergleich der IR-Spektren für das Amin, Methode A der Amidbildung sowie des Amids. Die geglückte Amidbildung ist an den Banden bei  $3280$  bzw.  $1550\text{ cm}^{-1}$  für die OH-Streckschwingung sowie die NH Biegeschwingung zu erkennen. 47
- Abbildung 46: Vergleich der Resultate der ADMET-Polymerisation zwischen den 3 unterschiedlichen Katalysatoren. Bei  $4.96$  und  $5.80\text{ ppm}$  sind die Signale für die endständige Doppelbindung zu sehen. Während diese nach der Polymerisation mit dem Hoveyda-Grubbs-Katalysator annähernd verschwunden sind, sind die Intensitäten nach den Polymerisationen mit dem Grubbs-Katalysator der 1. bzw. 2. Generation noch mehr als halb so hoch wie im Monomer. Dies deutet auf eine nicht vollständige Umsetzung durch die beiden letztgenannten Methoden hin. 49
- Abbildung 47: Ausschnitt von auf das Signal des Monomers normierten GPC-Diagrammen nach der Polymerisation mit unterschiedlichen Katalysatoren. Das Verhältnis der Signalintensität zwischen Polymer und Monomer ist bei den Grubbs-Katalysatoren der 1. und 2. Generation deutlich kleiner. Zusätzlich ist das höhere erreichte Molekulargewicht des mit dem Hoveyda-Grubbs-Katalysator katalysierten Polymers zu erkennen. 50
- Abbildung 48: Ausschnitt von auf das Signal des Monomers normierten GPC-Diagrammen für die Polymerisation mit dem Hoveyda-Grubbs-Katalysator der 2. Generation bei unterschiedlicher Reaktionsdauer. Das Verhältnis der Signalintensitäten zwischen Polymer und Monomer ist nach einer Reaktionszeit von 5 bzw. 7 Stunden deutlich kleiner als nach 24 Stunden. 51
- Abbildung 49: Vergleich des hydrierten und des unhydrierten Makromoleküls. Die von den endständigen Doppelbindungen stammenden Signale bei  $4.96$  und  $5.80\text{ ppm}$  sind im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums des hydrierten Moleküls nicht mehr vorhanden. Das Signal bei  $5.38\text{ ppm}$  ist nur noch zu einem Viertel vorhanden. 52
- Abbildung 50: Ausschnitt des GPC-Diagramms für den hydrierten Stabilisator. Es ist deutlich das Signal des Monomers bei einer Retentionszeit von  $24.5\text{min}$  zu erkennen. 53

- Abbildung 51: Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Thiol-En-gekoppelten Stabilisators sind noch Spuren des Monomers bei 4.97 und 5.82 ppm mit einer Intensität eines Fünftels der ursprünglichen im Monomer zu finden. Die Signale für die Protonen neben den Schwefelatomen sind bei 2.55 (3) und 2.72 ppm (2) zwischen den Signalen der Protonen des Propionamids bei 2.48 (4) und 2.88 ppm (1) zu sehen, wobei sich Signal 3 und 4 überlagern. 54
- Abbildung 52: GPC-Diagramm des Thiol-En-gekoppelten Stabilisators. Bei einer Retentionszeit von etwa 24.6 min ist deutlich das Signal des Monomers zu erkennen. 55
- Abbildung 53: Beispielhafter Verlauf einer OIT-Messung von stabilisiertem PP bei 185 °C. Die Bereiche 1-3 umfassen die Aufheiz- und Äquilibrationsphasen. Bei Punkt 4 wird der Gasfluss auf Sauerstoff umgeschaltet und darauf folgt mit Bereich 5 die isotherme Phase bei der Messtemperatur. Bereich 6 stellt den Bereich der Oxidation des Polymers dar. 57
- Abbildung 54: OIT-Messung von unstabilisiertem PP bei 185 °C. Sofort nach dem Umschalten des Gases von Stickstoff auf Sauerstoff beginnt die Oxidation. Der Messbereich für die OIT ist rot straffiert hervorgehoben. 58
- Abbildung 55: Vergleich der OIT-Messergebnisse des mit dem ADMET-Polymerisats stabilisierten PP bei zusätzlicher Stabilisierung mit dem Thiosynergisten mit der Stabilisierung durch den hydrierten Stabilisators mit und ohne Thiosynergist bei 200 °C. Der zuletzt genannte Stabilisator zeigt eine deutlich verbesserte Leistung. Eine zusätzliche Stabilisierung durch den Thiosynergisten führt beim hydrierten Antioxidans nur zu einer geringfügigen Verbesserung. 59
- Abbildung 56: Vergleich der OIT-Messergebnisse des mit dem ADMET-Polymerisat stabilisierten PP mit und ohne zusätzlicher Stabilisierung mit dem Thiosynergisten bei 190 °C. Es ist eine deutliche Verbesserung der Stabilisierungsleistung durch die Zugabe des Thiosynergisten zu erkennen. 60
- Abbildung 57: Vergleich der OIT-Messergebnisse des mit dem ADMET-Polymerisat stabilisierten PP mit der Stabilisation von PP durch das mittels Thiol-En-Kopplung synthetisierte Antioxidans mit und ohne zusätzlichem Thiosynergisten bei 185 °C. Die Leistung des durch ADMET-Polymerisation synthetisierten Stabilisators ist eindeutig besser. 61
- Abbildung 58: Vergleich der OIT-Messergebnisse des mit dem ADMET-Polymerisat stabilisierten PP mit dem durch Irganox 1010 stabilisiertem PP bei 190 °C. Die Stabilisierung mit Irganox 1010 erreicht um das Fünffache höhere OIT-Werte als die Stabilisierung mit dem ADMET-Polymerisat. 62
- Abbildung 59: Vergleich der OIT-Messergebnisse des mit dem hydrierten Antioxidans stabilisierten PP mit dem durch Irganox 1010 stabilisiertem PP bei 200 °C. Die Stabilisierung dem hydrierten, makromolekularen Antioxidans zeigt eindeutig bessere Ergebnisse. 63

Abbildung 60:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des entstandenen Produktgemisches durch die versuchte reduktive Aminierung des 2-(non-8-en-1-yl)trideca-2,12-dienals. Bei 5.27 ppm ist das Signal für die innere Doppelbindung, bei 3.12 ppm das Signal für die Protonen am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom des Triens zu sehen. Im Vergleich mit der Signalintensität der Protonen an den terminalen Doppelbindungen sind diese Signale aber um etwa den Faktor 5 zu niedrig. Zwischen 2.60 und 2.69 ppm sind die Signale für die Protonen am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom des Diens zu finden. Die Signalintensität dieser beiden Signale ist etwa um den Faktor 4 zu niedrig. 64

## 8. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Tatsächliche Einwaagen für die unterschiedlichen Compounds und der vergleichbare Anteil an Irganox 1010. ....38
Tabelle 2:	Durch HT-GPC ermittelte Molekulargewichte für die Polymerisation mit unterschiedlichen Katalysatoren bei einer Reaktionszeit von 24 Stunden. Die Auswertung erfolgt ohne Berücksichtigung des Monomersignals. Die Polymerisation mit dem Hoveyda-Grubbs-Katalysator der 2. Generation führt zu den besten Ergebnissen. ....48
Tabelle 3:	Durch HT-GPC ermittelte Molekulargewichte für die Experimente mit dem Hoveyda-Grubbs-Katalysator der 2. Generation. Die Auswertung erfolgt ohne Berücksichtigung des Monomersignals. Es ist kein eindeutiger Zusammenhang zwischen Reaktionsdauer und Molekulargewicht zu erkennen. ....51
Tabelle 4:	Durch HT-GPC ermitteltes Molekulargewicht nach der Hydrierung des ADMET-Polymerisates. Die Auswertung erfolgt ohne Berücksichtigung des Monomersignals. Die Molmassen liegen im zu erwartenden Bereich der ADMET Polymerisate mit einer Polymerisationsdauer von 5-7 Stunden.....53
Tabelle 5:	Durch HT-GPC ermitteltes Molekulargewicht des durch die Thiol-En-Reaktion hergestellten Makromoleküls. Die Auswertung erfolgt ohne Berücksichtigung des Monomersignals. Die Molmassen liegen Bereich der Resultate der ADMET-Polymerisation mit einer Polymerisationsdauer von 5-7 Stunden.....54
Tabelle 6:	Ergebnisse der OIT-Messungen von mit den verschiedenen makromolekularen Stabilisatoren stabilisiertem PP bei unterschiedlichen Temperaturen mit und ohne Thiosynergisten. Zusätzlich sind die Ergebnisse der Stabilisierung mit dem kommerziell erhältlichen Irganox 1010 angegeben. ....56

## 9. Literaturverzeichnis

- [1] STATISTIK AUSTRIA, Energiestatistik: Energiebilanz Österreich 1970-2011, Erstellt am 21.11.2012  
URL:  
[http://www.statistik.at/web\\_de/statistiken/energie\\_und\\_umwelt/energie/energiebilanzen/index.html](http://www.statistik.at/web_de/statistiken/energie_und_umwelt/energie/energiebilanzen/index.html) (16.4.2013)
- [2] KALOGIROU, Soteris A.: „Solar thermal collectors and applications“. In: *Progress in Energy and Combustion Science* 30 (2004) 3, S.231-295.
- [3] Deutsche Energieagentur: Thema Energie  
URL:  
<http://www.thema-energie.de/energie-erzeugen/erneuerbare-energien/solarwaerme/aufbau-bauteile/solarkollektoren.html> (17.4.2013)
- [4] Solar Energy Technology based on Polymeric Materials: Solar-thermal Systems based on Polymeric Materials – Part 2  
URL:  
[http://www.solpol.at/index.php?option=com\\_content&view=article&id=55&Itemid=92](http://www.solpol.at/index.php?option=com_content&view=article&id=55&Itemid=92) (15.4.2013)
- [5] KAHLEN, S.; WALLNER, G.M.; LANG, R.W.: „Aging behavior of polymeric solar absorber materials – Part 1: Engineering plastics“. In: *Solar Energy* 84 (2010) 9, S.1567-1576.
- [6] BERTOLDO, M.; CIARDELLI, F.: „Water extraction and degradation of a sterically hindered phenolic antioxidant in polypropylene films“. In: *Polymer* 45 (2004) 26, S. 8751-8759.
- [7] KAHLEN, S.; WALLNER, G.M.; LANG, R.W.: „Aging behavior of polymeric solar absorber materials – Part 2: Commodity plastics“. In: *Solar Energy* 84 (2010) 9, S.1577-1586.
- [8] GENSLER, R.; PLUMMER, C.J.G.; KAUSCH, H.-H.; KRAMER, E.; PAUQUET, J.-R.; ZWEIFEL H.: „Thermo-oxidative degradation of isotactic polypropylen at high temperatures: phenolic antioxidants versus HAS“. In: *Polymer Degradation and Stability* 67 (2000) 2, S.195-208.
- [9] POSPÍŠIL, J.; NEŠPŮREK, S.; ZWEIFEL, H. (1999): „Formation and Role of Conjugated Cyclic Dienones in Polymer Stabilization“. In: S. Al-Malaika et al. (Hrsg.), *Chemistry and Technology of Polymer Additives* S. 36-60. Blackwell Science Ltd, Oxford 1999.
- [10] MEIER, M.A.R.; METZGER, J.O.; SCHUBERT, U.S.: „Plant oil renewable resources as green alternatives in polymer science“. In: *Chemical Society Reviews* 36 (2007) 1, 1788-1802.
- [11] MONTERO DE ESPINOSA, L.; MEIER, M.A.R.: „Plant oils: The perfect renewable resource for polymer science?!“. In: *European Polymer Journal* 47 (2011) 5, 837-852.
- [12] MUTLU, H.; MAIER, M.A.R.: „Castor oil as a renewable resource for the chemical industry“. In: *European Journal of Lipid Science and Technology* 112 (2010) 1, 10-30
- [13] KREYE, O.; TÓTH, T.; MEIER, M.A. R.: „Poly- $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehydes derived from castor oil via ADMET polymerization“. In: *European Journal of Lipid Science and Technology* 113 (2011) 1, S. 31-38.

- [14] SCHWARZENBACH, K.; GILG, B.; MÜLLER, D.; KNOBLOCH, G.; PAUQUET, J.-R.; ROTA-GRAZIOSI, P.; SCHMITTNER, A.; ZINGG, J.; KRAMER, E. (2000): „Antioxidants“. In: H. Zweifel (Hrsg.), *Plastics Additives Handbook* S. 1-139. Carl Hanser Verlag, München 1939.
- [15] GRAY, R.L.; LEE, R.E. (1999): „Polymer Bound Stabilizers: A Review of Past and Present“. In: S. Al-Malaika et al. (Hrsg.), *Chemistry and Technology of Polymer Additives* S. 21-35. Blackwell Science Ltd, Oxford 1999.
- [16] CAMACHO, W.; KARLSSON, S.: „Assessment of thermal and thermo-oxidative stability of multi-extruded recycled PP, HDPE and a blend thereof“. In: *Polymer Degradation and Stability* 78 (2002) 2, S. 385-391.
- [17] GAO, X.; MENG, X.; WANG, H.; WEN, B.; DING, Y.; ZHANG, S., YANG, M.: „Antioxidant behaviour of a nanosilica-immobilized antioxidant in polypropylene“. In: *Polymer Degradation and Stability* 93 (2008) 8, S. 1467-1471.
- [18] DÖRNER, G.; LANG, R.W.: „Influence of various stabilizer systems on the ageing behavior of PE-MD-II. Ageing of pipe specimens in air and water at elevated temperatures“. In: *Polymer Degradation and Stability* 62 (1998) 3, S.431-440.
- [19] PAN, J.Q.; QUEK, P.W.; LIU, N.C.; LAU, W.Y.: „Synthesis of New Polymeric Stabilizers for Polymers“. In: *Journal of Applied Science* 78 (2000) 2, S. 403-411.
- [20] BERGENUDD, H.; ERIKSSON, P.; DEARMITT, C.; STENBERG, B.; MALMSTRÖM JONSSON, E.: „Synthesis and evaluation of hyperbranched phenolic antioxidants of three different generations“. In: *Polymer Degradation and Stability* 76 (2002) 3, S. 503-509.
- [21] AL-MALAIKA, S. (1999): „The Good, The Bad and The Ugly in the Science and Technology of Antioxidant Grafting on Polymers“. In: S. Al-Malaika et al. (Hrsg.), *Chemistry and Technology of Polymer Additives* S. 1-20. Blackwell Science Ltd, Oxford 1999.
- [22] FÖLDES, E.: „Study of the effects influencing additive migration in polymers“. In: *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* 261/262 (1998) 1, S.65-76.
- [23] BRYDSON, J.A. (1999): *Plastics Materials*. 7.Auflage. Oxford: Butterworth-Heinemann.
- [24] BILLINGHAM, N. C. (2000): „The Physical Behavior of Polymer Additives“. In: H. Zweifel (Hrsg.), *Plastics Additives Handbook* S. 1017-1046. Carl Hanser Verlag, München 1939.
- [25] GANDEK, T.P.; HATTON, A.T.; REID, R.C.: „Batch Extraction with Reaction: Phenolic Antioxidant Migration from Polyolefins to Water. 1. Theory“. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 28 (1989) 7, S. 1030-1036.
- [26] MALSHE, V. C.; ELANGO, S.; RANE, S.: „Alkylated Phenolic Resins as Antioxidants for Rubber“. In: *Journal of Applied Polymer Science* 100 (2006) 4, S. 2649-2651.
- [27] KAJIYAMA, T.; OHKATSU, Y.: „Effect of *para*-substituents of phenolic antioxidants“. In: *Polymer Degradation and Stability* 71 (2001) 3, 445-452.
- [28] SCHWETLICK, K.; HABICHER, W.D.: „Antioxidant action mechanisms of hindered amine stabilisers“. In: *Polymer Degradation and Stability* 78 (2002) 1, S. 35-40.
- [29] AMBROGI, V.; CERRUTI, P.; CARFAGNA, C.; MALINCONICO, M.; MARTURANO, V.; PERROTTI, M.; PERSICO, P.: „Natural antioxidants for polypropylene stabilization“. In: *Polymer Degradation and Stability* 96 (2011) 12, S.2152-2158.

- [30] EHRENSTEIN, G.W.; PONGRATZ, S. (2007): *Beständigkeit von Kunststoffen Band 1*, München: Carl Hanser Verlag.
- [31] PODEŠVA, J.; KOVÁŘOVÁ, J.; HRDLIČKOVÁ, M.; NETOPILÍK, M.: „Stabilization of polyurethanes based on liquid OH-telechelic polybutadienes: Comparison of commercial and polymer-bound antioxidants“. In: *Polymer Degradation and Stability* 94 (2009) 4, S. 647-650.
- [32] XUE, B.; OGATA, K.; TOYOTA, A.: „Synthesis of polymeric antioxidants based on ring-opening metathesis polymerization (ROMP) and their antioxidant ability for preventing polypropylene (PP) from thermal oxidation degradation“. In: *Polymer Degradation and Stability* 93 (2008) 2, S. 347-352.
- [33] HAIDER, N.; KARLSSON, S.: „Kinetics of Antioxidants from Polyolefins in Natural Environments as a Basis for Bioconversion Studies“. In: *Biomacromolecules* 1 (2000) 3, S.481-487.
- [34] SACCHI, M.C.; COGLIATI, C.; LOSIO, S.; COSTA, G.; STAGNARO, P.; MENICHETTI, S.; VIGLIANSI, C.: „Macromolecular Non-Releasing Additives for Commercial Polyolefins“. In: *Macromolecular Symposia* 260 (2007) 1, S. 21-26.
- [35] PODEŠVA, J.; KOVÁŘOVÁ, J.: „Synthesis and Performance of Phenolic Polybutadiene-Bound Stabilizers“. In: *Journal of Applied Polymer Science* 87 (2003) 6, S. 885-889.
- [36] KIM, T.H.; OH, D.R.: „Melt grafting of maleimides having hindered phenol antioxidant onto low molecular weight polyethylene“. In: *Polymer Degradation and Stability* 84 (2004) 3, S. 499-503.
- [37] GAO, X.; HU, G.; QIAN, Z.; DING, Y.; ZHANG, S.; WANG, D.; YANG, M.: „Immobilization of antioxidant on nanosilica and the antioxidative behavior in low density polyethylene“. In: *Polymer* 48 (2007) 25, S. 7309-7315.
- [38] WILÉN, C.-E.; LUTTIKHEDDE, H.; HJERTBERG, T.; NÄSMAN, J.H.: „Copolymerization of Ethylene and 6-tert-Butyl-2-(1,1-dimethylhept-6-enyl)-4-methylphenol over Three Different Metallocene-Alumoxane Catalyst Systems“. In: *Macromolecules* 29 (1996) 27, S. 8569-8575.
- [39] AL-MALAIKA, S.; SUHARTY, N.: „Reactive processing of polymers: mechanisms of grafting reactions of functional antioxidants on polyolefins in the presence of a coagent“. In: *Polymer Degradation and Stability* 49 (1995) 1, S. 77-89.
- [40] GRAY, R.L.; LEE, R.E.: „Extraction Resistant Polymer Stabilizers“. In: *Journal of Vinyl & Additive Technology* 4 (1998) 3, S. 189-196.
- [41] SHI, X.; WANG, J.; JIANG, B.; YANG, Y.: „Hindered phenol grafted carbon nanotubes for enhanced thermal oxidative stability of polyethylene“. In: *Polymer* 54 (2013) 3, S. 1167-1176.
- [42] MUTLU, H.; MONTERO DE ESPINOSA, L.; MEIER, M.A. R.: „Acyclic diene metathesis: a versatile tool for the construction of defined polymer architectures“. In: *Chemical Society Reviews* 40 (2011) 3, S. 1404-1445.
- [43] WATSEN, M.D.; WAGENER, K.B.: „Tandem Homogeneous Metathesis / Heterogeneous Hydrogenation: Preparing Model Ethylene/CO<sub>2</sub> and Ethylene/CO Copolymers“. In: *Macromolecules* 33 (2000) 9, S. 3196-3201.

- [44] TAMURA, H.; NAKAYAMA, A.: „Functional Telechelic Polymer Synthesis via ADMET Polymerization“. In: *Journal of Macromolecular Science – Pure and Applied Chemistry* 39 (2002) 7, S. 745-758.
- [45] HONG, S.H.; SANDERS, D.P.; LEE, C.W.; GRUBBS, R.H.: „Prevention of Undesirable Isomerization during Olefin Metathesis“. In: *Journal of the American Chemical Society* 127 (2005) 49, S. 17160-17161.
- [46] BARNER-KOWOLLIK, C.; DU PREZ, F.E.; ESPEEL, P.; HAWKER, C.J.; JUNKERS, T.; SCHLAAD, H.; VAN CAMP, W.: „Klickreaktionen von Polymeren oder einfach nur effizientes Verknüpfen: Wo liegt der Unterschied?“. In: *Angewandte Chemie* 123 (2011) 1, S. 61-64.
- [47] HOYLE, C.E.; BOWMAN, C.N.: „Thiol-En-Klickchemie“. In: *Angewandte Chemie* 122 (2010) 9, S. 1584-1617.
- [48] DONDONI, A.; MARRA, A.: „Recent application of thiol-ene coupling as a click process for glycoconjugation“. In: *Chemical Society Reviews* 41 (2012) 2, S. 573-586.
- [49] HOYLE, C.E.; LEE, T.Y.; ROPER, T.: „Thiol-Enes: Chemistry of the Past with Promise for the Future“. In: *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* 42 (2004) 21, S. 5301-5338.
- [50] CRAMER, N. B.; SCOTT, P.J.; BOWMAN, C.N.: „Photopolymerizations of Thiol-Ene Polymers without Photoinitiators“. In: *Macromolecules* 35 (2002) 14, S. 5361-5365.
- [51] TEN BRUMMELHUIS, N.; DIEHL, C.; SCHLAAD, H.: „Thiol-Ene Modification of 1,2-Polybutadiene Using UV Light or Sunlight“. In: *Macromolecules* 41 (2008) 24, S. 9946-9947.
- [52] CAMPOS, L.M.; KILLOPS, K.L.; SAKAI, R.; PAULUSSE, J.M.J.; DAMIRON, D.; DROCKENMULLER, E.; MESSMORE, B.W.; HAWKER, C.J.: „Development of Thermal and Photochemical Strategies for Thiol-Ene Click Polymer Functionalization“. In: *Macromolecules* 41 (2008) 19, S. 7063-7070.
- [53] WILLIAMS, D.B.G.; LAWTON, M.: „Drying of Organic Solvents: Quantitative Evaluation of the Efficiency of Several Desiccants“. In: *The Journal of Organic Chemistry* 75 (2010) 24, 8351-8354.
- [54] HOPKINS, T.E.; WAGENER, K.B.: „Amino Acid and Dipeptide Functionalized Polyolefins“. In: *Macromolecules* 36 (2003) 7, 2206-2214.
- [55] PEDERSEN, D.S.; ROSENBOHM, C.: „Dry Vacuum Chromatography“. In: *Synthesis* 2001 (2001) 16, S. 2431-2434.
- [56] SCHMID, M.; AFFOLTER, S.: „Interlaboratory tests on polymers by differential scanning calorimetry (DSC): determination and comparison of oxidation induction time (OIT) and oxidation induction temperature (OIT\*)“. In: *Polymer Testing* 22 (2003) 4, S. 419-428.
- [57] SATO, S.; SAKAMOTO, T.; MIYAZAWA, E.; KIKUGAWA, Y.: „One-pot reductive amination of aldehydes and ketones with  $\alpha$ -picoline-borane in methanol, in water, and in neat conditions“. In: *Tetrahedron* 60 (2004) 36, S. 7899-7906.
- [58] ABDEL-MAGID, A.F.; CARSON, K.G.; HARRIS, B.D.; MARYANOFF, C.A.; SHAH, R.D.: „Reductive Amination of Aldehydes and Ketones with Sodium Triacetoxyborohydride. Studies on Direct and Indirect Reductive Amination Procedures“. In: *The Journal of Organic Chemistry* 61 (1996) 11, S. 3849-3862.

- [59] KUMAR, U.N.; REDDY, S.B.; REDDY, P.V.; BANDICHHOR, R.: „Iron triflate catalyzed reductive amination of aldehydes using sodium borohydride“. In: *Tetrahedron Letters* 53 (2012) 33, S. 4354-4356.
- [60] COMERFORD, J.W.; CLARK, J.H.; MACQUARRIE, D.J.; BREEDEN, S.W.: „Clean, reusable and low cost heterogeneous catalyst for amide synthesis“. In: *Chemical Communications* 45 (2009) 18, 2562-2564.
- [61] GERNIGON, N.; AL-ZOUBI, R.M.; HALL, D.G.: „Direct Amidation of Carboxylic Acids Catalyzed by ortho-Iodo Arylboronic Acids: Catalyst Optimization, Scope, and Preliminary Mechanistic Study Supporting a Peculiar Halogen Acceleration Effect“. In: *The Journal of Organic Chemistry* 77 (2012) 19, S. 8386-8400.
- [62] GHOSH, S.; BHAUMIK, A.; MONDAL, J.; MALLIK, A.; SENGUPTA, S.; MUKHOPADHYAY, C.: „Direct amide bond formation from carboxylic acids and amines using activated alumina balls as a new, convenient, clean, reusable and low cost heterogeneous catalyst. In: *Green Chemistry* 14 (2012) 8, S. 3220-3229.
- [63] LUNDBERG, H.; TINNIS, F.; ADOLFSSON, H.: „Direct Amide Coupling of Non-activated Carboxylic Acids and Amines Catalysed by Zirconium(IV) Chloride“. In: *Chemistry – A European Journal* 18 (2012) 13, S. 3822-3826.
- [64] CHU, W.; TU, Z.; MC ELVEEN, E.; XU, J.; TAYLOR, M.; LUEDTKE, R.R.; MACH, R.H.: „Synthesis and in vitro binding of N-phenyl piperazine analogs as potential dopamine D<sub>3</sub> receptor ligands“. In: *Bioorganic & Medicinal Chemistry* 13 (2005) 1, S. 77-87.
- [65] PORCHEDDU, A.; GIACOMELLI, G.; PIREDDA, I.; CARTA, M.; NIEDDU, G.: „A Practical and Efficient Approach to PNA Monomers Compatible with Fmoc-Mediated Solid-Phase Synthesis Protocols“. In: *European Journal of Organic Chemistry* 2008 (2008) 34, S. 5786-5797.
- [66] LEONARD, J.K.; WIE, Y.; WAGENER, K.B.: „Synthesis and Thermal Characterization of Precision Poly(ethylene-co-vinyl Amine) Copolymers“. In: *Macromolecules* 45 (2012) 1, S. 671-680.
- [67] SCHULZ, M.D.; WAGENER, K.B.: „Solvent Effects in Alternating ADMET Polymerisation“. In: *ACS Macro Letters* 1 (2012) 4, S. 449-451.