

Neue Polymermaterialien auf der Basis von funktionalisierten ionischen Flüssigkeiten zur potentiellen Anwendung in Membranen

Pia Isabel Kaestner
geborene Borchert

Univ.-Diss.

zur Erlangung des akademischen Grades

"doctor rerum naturalium"

(Dr. rer. nat.)

in der Wissenschaftsdisziplin Polymerchemie

eingereicht an der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Potsdam

Gutachter:

1. Prof. Dr. Veronika Strehmel
2. Prof. Dr. André Laschewsky
3. Prof. Dr. Henning Menzel

Ort und Tag der Disputation: Krefeld / Potsdam, 25. März 2021

Soweit nicht anders gekennzeichnet, ist dieses Werk unter einem Creative-Commons-Lizenzvertrag Namensnennung 4.0 lizenziert.

Dies gilt nicht für Zitate und Werke, die aufgrund einer anderen Erlaubnis genutzt werden. Um die Bedingungen der Lizenz einzusehen, folgen Sie bitte dem Hyperlink:
<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.de>

Online veröffentlicht auf dem

Publikationsserver der Universität Potsdam:

<https://doi.org/10.25932/publishup-50940>

<https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:kobv:517-opus4-509403>

Eigenständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, Pia Kaestner, geborene Borchert, dass die vorliegende Doktorarbeit mit dem Titel „Neue Polymermaterialien auf der Basis von funktionalisierten ionischen Flüssigkeiten zur potentiellen Anwendung in Membranen“ durch mich selbstständig verfasst wurde. Ich habe keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und diese Arbeit nicht bereits in derselben oder einer ähnlichen Fassung an einer anderen Fakultät oder einem anderen Fachgebiet zur Erlangung eines akademischen Grades eingereicht.

Potsdam, den

Pia Kaestner

Ich teile dies – genauso wie ich mein Leben teile – mit Hinrich und Miri

„Experience, the name men give to their mistakes.“
Oscar Wilde, Vera; Or, the Nihilists, London, 1880

Wissenschaftliche Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit thematisiert die Synthese und Charakterisierung von neuen funktionalisierten ionischen Flüssigkeiten und deren Polymerisation. Die ionischen Flüssigkeiten wurden dabei sowohl mit polymerisierbaren Kationen als auch Anionen hergestellt. Zum einen wurden bei thermisch initiierten Polymerisationen Azobis(isobutyronitril) (AIBN) verwendet und zum anderen dienten bei photochemisch initiierten Polymerisationen Bis-4-(methoxybenzoyl)diethylgermanium (Ivocerin®) als Radikalstarter.

Mittels Gelpermeationschromatographie konnte das Homopolymer Polydimethylaminoethylmethacrylat untersucht werden, welches erst im Anschluss an die GPC-Messungen polymeranalog modifiziert wurde. Dabei wurden nach einer Quaternisierung und anschließender Anionenmetathese bei diesen Polymeren die Grenzviskositäten bestimmt und mit den Grenzviskositäten der direkt polymerisierten ionischen Flüssigkeiten verglichen. Bei der direkten Polymerisation von Poly(*N*-[2-(Methacryloyloxy)ethyl]-*N*-butyl-*N,N*-dimethyl-ammoniumbis(trifluormethylsulfonyl)imid) lag $[\eta_{Huggins}]$ bei 100 mL/g und bei dem polymeranalog hergestellten Polymer betrug $[\eta_{Huggins}] = 40$ mL/g.

Die ionischen Flüssigkeiten mit polymerisierbaren funktionellen Gruppen wurden mittels Photo-DSC hinsichtlich der maximalen Polymerisationsgeschwindigkeit (R_p^{max}), der Zeit, in der dieses Maximum erreicht wurde, t_{max} , ihrer Glasübergangstemperatur (T_g) und des Umsatzes an Vinylprotonen untersucht. Bei diesen Messungen wurde zum einen der Einfluss der unterschiedlichen Alkylkettenlänge am Ammoniumion und der Einfluss von verschiedenen Anionen bei gleichbleibender Kationenstruktur analysiert. So polymerisierte das ethylsubstituierte Kation mit einer t_{max} von 21 Sekunden am langsamsten. Die maximale Polymerisationsgeschwindigkeit (R_p^{max}) betrug $3.3 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. Die t_{max} Werte der übrigen alkylsubstituierten ionischen Flüssigkeiten mit einer polymerisierbaren funktionellen Gruppe hingegen lagen zwischen 10 und 15 Sekunden. Die Glasübergangstemperaturen der mittels photoinduzierter Polymerisation hergestellten Polymere lagen mit 44 bis 55 °C nahe beieinander. Alle Monomere zeigten einen hohen Umsatz der Vinylprotonen; er betrug zwischen 93 und 100%.

Mithilfe einer Bandanlage, ausgerüstet mit einer LED ($\lambda = 395 \text{ nm}$), konnten Polymerfilme hergestellt werden. Der Umsatz an Doppelbindungsäquivalenten dieser Filme wurde anhand der $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie bestimmt. Bei der dynamisch-mechanischen Analyse wurden die Polymerfilme mit einer konstanten Heizrate und Frequenz periodisch wechselnden Beanspruchungen ausgesetzt, um die Glasübergangstemperaturen zu bestimmen. Die niedrigste T_g mit 26 °C besaß das butylsubstituierte *N*-[2-(Methacryloyloxy)ethyl]-*N*-butyl-*N,N*-dimethyl-ammoniumbis(trifluormethylsulfonyl)imid, welches als Polymerfilm mit Ivocerin® als Initiator hergestellt wurde, wohingegen die höchste T_g bei dem gleichen Polymer, welches direkt durch freie radikalische Polymerisation der ionischen Flüssigkeit in Masse mit AIBN hergestellt wurde, 51 °C betrug. Zusätzlich wurden die Filme unter dem Aspekt der Topographie mit einem Rasterkraftmikroskop untersucht, welches eine Domänenstruktur des Polymers *N*-[2-(methacryloyloxy)ethyl]-*N*-butyl-*N,N*-dimethyl-ammonium tris(pentafluorethyl)trifluorphosphat offenbarte.

Scientific Abstract

This work focuses on the synthesis and characterization of novel functionalized ionic liquids and their polymerization. The structural differences were caused by both polymerizable cations and anions. Initiation of free radical polymerization was carried out either thermally or photoinduced. 2,2'-Azobis(2-methylpropionitrile) (AIBN) was used for thermal initiation of polymerization and bis-4-(methoxybenzoyl)diethylgermane (Ivocerin®) was used as photoinitiator for photopolymerization.

Intrinsic viscosity was determined from ionic polymers, which were synthesized by bulk polymerization of ionic liquid monomers. Size exclusion chromatography was employed to determine the polydispersity of poly dimethylaminoethylmethacrylate, which was subsequently modified by quaternization and anion metathesis. After alkylation and metathesis of this polymer, intrinsic viscosity was also determined for the modified polymer. In the direct polymerization of poly(*N*-[2-(methacryloyloxy)ethyl]-*N*-butyl-*N,N*-dimethyl-ammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide), $[\eta_{Huggins}]$ was 100 mL/g and in the analogously produced polymer $[\eta_{Huggins}]$ was 40 mL/g.

The investigation of ionic liquid monomers regarding the exposure to UV-light ($\lambda = 395$ nm) resulted in Photo-DSC measurements. These were employed to investigate the polymerization rate (R_p^{max}) and the corresponding time (t_{max}); these parameters describe the reactivity of the compounds. The influence of the different alkyl chain length was also examined. Conversion of double bonds was determined using NMR spectroscopy, and glass transition temperatures (T_g) were identified by DSC measurements. The same sample, which was used for Photo-DSC measurements, was also used for DSC measurements. The ionic liquid monomer with an ethyl group at the quaternized nitrogen polymerized slowest with a t_{max} value of 21 seconds. The corresponding polymerization rate (R_p^{max}) was $3.3 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. The t_{max} values of the other alkyl-substituted ionic liquid monomers were between 10 and 15 seconds. The glass transition temperatures of those photochemically obtained polymers were close together: 44 – 55 °C. With 93 to 100% they all had a high conversion of double bonds in common.

Polymer films were produced using a lab-sized conveyor system equipped with an LED ($\lambda = 395$ nm). The conversion of double bond equivalents of these films was determined by NMR spectroscopy. In dynamic mechanical analysis, the polymer films were subjected to periodically changing stresses at a constant heating rate and frequency to determine the glass transition temperatures. The lowest T_g of 26 °C was obtained with the butyl-substituted *N*-[2-(methacryloyloxy)ethyl]-*N*-butyl-*N,N*-dimethyl-ammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide prepared as a polymer film with Ivocerin® as initiator, whereas the highest T_g was 51 °C for the same polymer prepared directly by free radical polymerization of the ionic liquid in bulk with AIBN. In addition, the films were examined under the aspect of topography with an atomic force microscope, which revealed a domain structure of the polymer *N*-[2-(methacryloyloxy)ethyl]-*N*-butyl-*N,N*-dimethyl-ammonium tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Motivation.....	1
2	Theoretische Grundlagen	2
2.1	Freie radikalische Polymerisation.....	2
2.1.1	Thermische Initiierung	2
2.1.2	Photochemische Initiierung.....	8
2.1.3	Photoinitiatoren.....	10
2.2	Ionische Flüssigkeiten und polymerisierbare ionische Flüssigkeiten	11
2.3	Polymere Netzwerke und deren visko-elastische Eigenschaften	14
2.4	Rasterkraftmikroskopie	16
2.5	Dynamisch-mechanische Analyse	17
3	Ergebnisse und Diskussion	19
3.1	Synthese der polymerisierbaren ionischen Flüssigkeiten.....	20
3.2	Freie radikalische Polymerisation.....	25
3.3	Polymeranaloge Reaktionen.....	32
3.4	Grenzviskosität	33
3.5	Synthese von bifunktionellen polymerisierbaren ionischen Flüssigkeiten als Ausgangsmaterialien für Netzwerke.....	44
3.6	Photoinduzierte Polymerisationen.....	46
3.7	Polymerfilme durch photoinduzierte Polymerisation	59
3.8	DMA: Untersuchungen an ausgewählten Polymerfilmen	62
3.9	AFM: Untersuchungen an ausgewählten Polymerfilmen.....	63
3.10	Einfluss der Probengeometrie auf die Glasübergangstemperatur der Homopolymere.....	67
4	Zusammenfassung und Ausblick	71
5	Experimenteller Teil.....	73
5.1	Analytische Methoden.....	73
5.2	Chemikalien.....	76
5.3	Vorschriften zur Synthese von (polymerisierbaren) ionischen Flüssigkeiten ...	78
5.3.1	Synthese von ionischen Flüssigkeiten mit zwei polymerisierbaren funktionellen Gruppen.....	90
5.3.2	Thermische Polymerisation von polymerisierbaren ionischen Flüssigkeiten	93
5.3.3	Synthese von Poly(DMAEMA).....	96

5.3.4	Quaternisierung und Anionenaustausch mit <i>p</i> -Toluolsulfonsäure-butylester	97
5.3.5	Polymeranaloge Reaktion von Poly(DMAEMA) mit 1-Iodbutan	97
5.3.6	Anionenmetathese der mittels polymeranaloger Reaktion hergestellten Polymere	98
5.3.7	Synthese von ionischen Flüssigkeiten / Monomeren / Homopolymeren mit einer Trimethylsilylmethyl-Einheit	100
5.4	Photochemische Polymerisation	105
5.4.1	Herstellung der Polymerfilme mittels Photopolymerisation.....	105
5.4.2	Probenvorbereitung und Durchführung der DMA Messungen.....	106
6	Literaturverzeichnis	107
7	Anhang	116
7.1	GPC Messungen.....	116
7.2	DSC Messungen.....	119
7.3	NMR Spektren	126
8	Lebenslauf.....	162
9	Danksagung.....	164

Abkürzungsverzeichnis

Allgemein

°C	Grad Celsius
a, K	Konstanten der Mark-Houwink Gleichung
äq	Äquivalent
bzw.	beziehungsweise
d	Tag (<i>engl.</i> day)
Da	Dalton (atomare Masseneinheit)
dest.	destilliert
d.h.	das heißt
et al.	„und andere“
η	kinematische Viskosität
η_{red}	reduzierte Viskosität
η_{rel}	relative Viskosität
η_{spez}	spezifische Viskosität
FRP	freie radikalische Polymerisation
g	Gramm
h	Stunde(n) (<i>engl.</i> hour; <i>lat.</i> hora)
i.A.	im Allgemeinen
IL	ionische Flüssigkeit (<i>engl.</i> Ionic liquid)
λ	Wellenlänge
[M]	Monomerkonzentration
M	Molmasse
m	Masse
mg	Milligramm
μm	Mikrometer
M_n	Zahlenmittel der Molmasse
M_w	Gewichtsmittel der Molmasse

n	Stoffmenge
p	Druck
$P \cdot$	Polymerradikal
Đ	Dispersität
PIL	polymerisierte ionische Flüssigkeit
$[R \cdot]$	Radikalkonzentration
R_p	Polymerisationsgeschwindigkeit
R_p^{max}	maximale Polymerisationsgeschwindigkeit
RT	Raumtemperatur
T	Temperatur
t	Zeit
t_{max}	Zeit, um die maximale Polymerisationsgeschwindigkeit zu erreichen
u.a.	unter anderem
V	Volumen
Vol%	Volumenprozent
wt%	Gewichtsprozent
z.B.	zum Beispiel

Chemikalien und Substanzen

AIBN	Azobis(isobutyronitril)
Ag StySu	Silber-Styrolsulfonat
AlkylDAMEMA NTf ₂	<i>N</i> -[2-(Methacryloyloxy)ethyl]- <i>N</i> -alkyl- <i>N,N</i> -dimethylammoniumbis(trifluormethylsulfonyl)imid
BDMAEMA Ace	<i>N</i> -[2-(Methacryloyloxy)ethyl]- <i>N</i> -butyl- <i>N,N</i> -dimethylammoniumacesulfamat
BDMAEMA FAP	<i>N</i> -[2-(Methacryloyloxy)ethyl]- <i>N</i> -butyl- <i>N,N</i> -dimethylammoniumtris(pentafluorethyl)trifluorphosphat
BDMAEMA NTf ₂	<i>N</i> -[2-(Methacryloyloxy)ethyl]- <i>N</i> -butyl- <i>N,N</i> -dimethylammoniumbis(trifluormethylsulfonyl)imid
BDMAEMA TfAc	<i>N</i> -[2-(Methacryloyloxy)ethyl]- <i>N</i> -butyl- <i>N,N</i> -dimethylammoniumtrifluoracetat

BDMAEMA TfO	<i>N</i> -[2-(Methacryloyloxy)ethyl]- <i>N</i> -butyl- <i>N,N</i> -dimethylammoniumtriflat
BDMAEMA TOS	<i>N</i> -[2-(Methacryloyloxy)ethyl]- <i>N</i> -butyl- <i>N,N</i> -dimethylammoniumtosylat
BMIm Ace	1-Butyl-3-methylimidazoliumacesulfamat
BMIm FAP	1-Butyl-3-methylimidazoliumtris(pentafluorethyl)trifluorphosphat
BMIm NTf ₂	1-Butyl-3-methylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imid
BMIm TfAc	1-Butyl-3-methylimidazoliumtrifluoracetat
BMIm TfO	1-Butyl-3-methylimidazoliumtriflat
BMIm StySu	1-Butyl-3-methylimidazoliumstyrolsulfonat
BuViIm NTf ₂	1-Butyl-3-vinylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imid
Di-DMAEMA-Butan Ace	1,4-Bis-(<i>N,N</i> -dimethyl- <i>N</i> -2-methacryloyloxyethylammonio)butandiacesulfamat
Di-DMAEMA-Butan FAP	1,4-Bis-(<i>N,N</i> -dimethyl- <i>N</i> -2-methacryloyloxyethylammonio)butanditris(pentafluorethyl)trifluorphosphat
Di-DMAEMA-Butan NTf ₂	1,4-Bis-(<i>N,N</i> -dimethyl- <i>N</i> -2-methacryloyloxyethylammonio)butandibis(trifluormethylsulfonyl)imid
Di-DMAEMA-Butan TfAc	1,4-Bis-(<i>N,N</i> -dimethyl- <i>N</i> -2-methacryloyloxyethylammonio)butanditrifluoracetat
Di-DMAEMA-Butan TfO	1,4-Bis-(<i>N,N</i> -dimethyl- <i>N</i> -2-methacryloyloxyethylammonio)butanditriflat
DMAEMA	2-(Dimethylamino)ethylmethacrylat
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
EtOAc	Ethylacetat
KAce	Kaliumacetat
KFAP	Kalium tris(pentafluorethyl)trifluorphosphat
LiNTf ₂	Lithium bis(trifluormethylsulfonyl)imid
MTBE	tert-Butylmethylether
PE	Polyethylen

PEM	Protonen-Austausch Membran (<i>engl.</i> Proton-Exchange Membrane)
PMMA	Polymethylmethacrylat
TfAc	Trifluoressigsäure
TfOH	Trifluormethansulfonsäure
TMS	Tetramethylsilan

Spektroskopische / Analytische Methoden

AFM	Rasterkraftmikroskopie (<i>engl.</i> Atomic Force Microscopy)
br	breites Signal
d	Doublett
dd	Doublett vom Doublett
δ	Chemische Verschiebung in [ppm]
DMA	Dynamisch-mechanische Analyse
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie (<i>engl.</i> Differential Scanning Calorimetry)
FT-IR	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie
GPC	Gelpermeationschromatographie
HOMO	Höchst besetztes Molekülorbital (<i>engl.</i> Highest Occupied Molecular Orbital)
J	Kopplungskonstante in [Hz]
LUMO	Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (<i>engl.</i> Lowest Unoccupied Molecular Orbital)
n_{20}^D	Brechungsindex bei 20 °C
NMR	Kernmagnetresonanzspektrometer (<i>engl.</i> Nuclear magnetic resonance)
m	Multipllett
ppm	Gewichtsanteil als parts per million
s	Singulett
t	Triplet
T_g	Glasübergangstemperatur
T_m	Schmelzpunkt
q	Quartett

1 Einleitung und Motivation

Das Interessante an ionischen Flüssigkeiten (ILs) sind die vielfältigen Einsatzmöglichkeiten und die komplexen Struktur-Eigenschafts-Beziehungen. [MAR 12], [WAT 05], [HOW 21], [PER 21] Je nach Variation des Anions und des Kations entstehen facettenreiche und zutiefst verschiedene Anwendungsgebiete. [YUA 11], [BAR 17]¹ Chemische und physikalische Eigenschaften wie thermische Stabilität, Viskosität, Löslichkeit, Dichte, Leitfähigkeit und Schmelzverhalten können durch Änderung des Anions bzw. des Kations beeinflusst werden. [BUC 15], [DUT 14], [GAO 17], [MAR 12] Anwendungen finden ionische Flüssigkeiten beispielsweise in der Elektrochemie. Dort werden z.B. Polymerhalbleiter mit ionischen Flüssigkeiten angereichert, um die Ladungsdichte zu erhöhen und das elektrochemische Potential in Abhängigkeit der Leitfähigkeit zu untersuchen. [FRI 12] Dehnbare Polymergele basierend auf ionischen Flüssigkeiten sind unter anderem auch in Lithium-Ionen-Batterien zu finden. [Li 17] Sie besitzen einen signifikanten Einfluss auf den Ladungstransport. [Li 17]

Ionische Flüssigkeiten dienen ebenfalls als Alternative zu herkömmlichen Lösungsmitteln. So beispielsweise bei der Lösungspolymerisation. [LAS 06] Die ionischen Flüssigkeiten haben diesbezüglich einen Einfluss auf die Molmasse [SHU 17], die Molmassenverteilung und die Glasübergangstemperatur der Polymere. [McK 17]

Polymerisierbare ionische Flüssigkeiten bieten eine Vielzahl an unterschiedlichen Anwendungsmöglichkeiten: Als selektive Membran bei der Gastrennung [BAR 07] [BIN 14], [FRE 17], [REG 16], [YOK 16], [RUS 17], [SEG 11], [AND 10], [KIM 18], [PEI 19], [NOB 19], [DRY 20], [CHE 19], [FRE 21], als Flamm- schutzmittel [GUI 14], als Additiv gegen Verschleiß [FOR 13] und als antibakterielle Beschichtung. [JI 16], [STR 15]¹ Obwohl ionische Flüssigkeiten mit polymerisierbaren funktionellen Gruppen die Möglichkeit bieten, die hohe Leitfähigkeit von ILs und die hohe mechanische Belastbarkeit von Polymeren zu kombinieren, sind ihre Leitfähigkeiten deutlich niedriger als die der entsprechenden niedermolekularen ionische Flüssigkeiten. [SOK 16], [WOJ 15], [SOK 15], [SHA 11], [GAN 17], [ELA 09], [ELA 16]

Supramolekulare Polymernetzwerke bestehen aus Makromolekülen, welche durch transiente physikalische Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrückenbindungen oder Übergangsmetallkomplexierungen vernetzt sind. [SEI 13] Solche polymeren Netzwerke basierend auf ionischen Flüssigkeiten mit polymerisierbaren funktionellen Gruppen besitzen ebenfalls einzigartige und wertvolle Eigenschaften mit vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten einschließlich Dentalmaterialien, Beschichtungen, Kontaktlinsen, superabsorbierende Materialien und Hydrogele. [BOW 01], [MAT 18], [TER 16], [THU 17], [LIS 14], [WAL 21], [PER 21]

In dieser Arbeit wurden neue ionische Flüssigkeiten mit polymerisierbaren funktionellen Gruppen synthetisiert und polymerisiert mit dem Ziel u.a. Polymerfilme herzustellen. Charakterisiert wurden die ionischen Flüssigkeiten, die ionische Flüssigkeiten mit polymerisierbaren funktionellen Gruppen, die Homopolymere, die Copolymere und die Polymerfilme mittels NMR Spektroskopie, IR Spektroskopie, Dynamische Differenzkalorimetrie, Photo-DSC, Dynamisch-mechanische Analyse, Grenzviskosität, Gelpermeationschromatographie und Elementaranalyse.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Freie radikalische Polymerisation

2.1.1 Thermische Initiierung

Die freie radikalische Polymerisation ist aufgrund ihrer enormen technischen Bedeutung und der Vielzahl an Monomeren, die für diesen Polymerisationsmechanismus empfänglich sind, die mit am besten untersuchte Polymerisationsart. [BRA 03], [ELI 99], [LEC 10], [TIE 05] Zudem eignet sich die freie radikalische Polymerisation sehr gut, um den Einfluss von unterschiedlichen Lösungsmitteln, bzw. ionischen Flüssigkeiten auf die molare Masse, den Polymerisationsgrad und die thermischen Eigenschaften der Polymere zu untersuchen. [LAS 06] Großtechnisch hergestelltes Polyethylen findet z.B. Anwendung als Thermoplast (Folien, Beutel, Flaschen, Spielzeug, Drahtisolierungen), Polystyrol wird unter anderem zur Gebäudeisolierung verwendet und Polyvinylchlorid ist ein Universalthermoplast, welcher als Bodenbeläge, Draht- und Rohrisolierungen, Platten und Rohre verwendet wird. [LEC 10], [KAL 17]

Die freie radikalische Polymerisation kann initiiert werden, indem die Radikale thermisch oder photochemisch erzeugt werden. Als Radikalbildner, die unter Wärmeeinfluss zerfallen, eignen sich Azoverbindungen, Peroxide, Hydroperoxide oder Organometallverbindungen. [ELI 99], [LEC 10], [TIE 05] In Abbildung 2-1 sind die chemischen Strukturen solcher Verbindungen dargestellt.

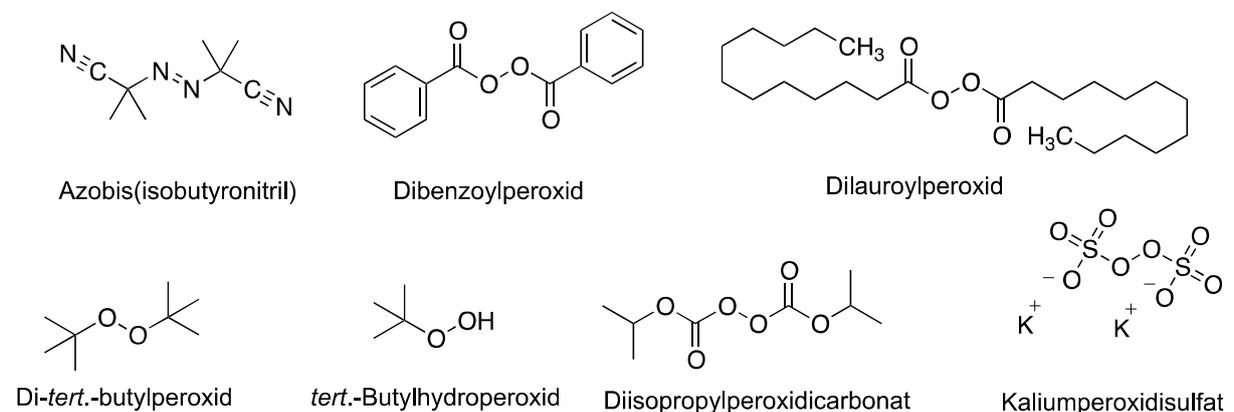


Abbildung 2-1: Chemische Strukturen von einigen radikalbildenden Initiatoren. [LEC 10], [ELI 99]

Die zum Polymerisationsstart benötigten Radikale müssen *in situ* erzeugt werden; d.h., dass die Radikale in Gegenwart von Monomeren gebildet werden müssen, damit keine Desaktivierung stattfinden kann. [LEC 10], [ELI 99] Die einzelnen Schritte der freien radikalischen Polymerisation beinhalten die Radikalbildung, die Startreaktion, die Wachstumsreaktion, den Kettenabbruch (durch Rekombination oder Disproportionierung). In der Abbildung 2-2 sind diese Teilschritte vereinfacht dargestellt. Zuerst wird der Initiator in zwei Radikale zerlegt, welche dann mit dem Monomer reagieren. [LEC 10] Unter der

Theoretische Grundlagen

Prämisse, dass dies bei Temperaturen geschieht, die für die Polymerisation geeignet sind, gilt dann für die Geschwindigkeit (siehe Gleichung 1):

$$v_d = \frac{-d[I]}{dt} = k_d [I] \quad (1)$$

Dabei ist t die Zeit, k_d die Geschwindigkeitskonstante des Initiatorzerfalls und I die Initiatorkonzentration. In der Tabelle 2-1 sind die Geschwindigkeitskonstanten und die Aktivierungsenergien einiger Initiatoren zusammengefasst. [LEC 10], [TIE 05]

Tabelle 2-1: Geschwindigkeitskonstante k_d und Aktivierungsenergie E_a des Initiatorzerfalls. [LEC 10]

Initiator	$k_d \cdot 10^6$ [s ⁻¹]	E_a [kJ/Mol]
Azobis(isobutyronitril)	0,48	123,4
Dibenzoylperoxid	11,7	133,9
Dilauroylperoxid	15,1	127,2
Di- <i>tert.</i> -butylperoxid	0,078	142,3
<i>tert.</i> -Butylhydroperoxid	0,3	138,0
Diisopropylperoxidicarbonat	6,3	113,0
Kaliumperoxidisulfat	68,9	146,2

Während der Kettenwachstumsreaktion reagiert das Radikal mit dem Monomer mit weiteren Monomereinheiten zusammen, sodass eine Polymerkette entsteht. Die Terminierung dieses Wachstums kann auf zwei unterschiedlichen Wegen erfolgen: Zum einen können die Radikale am Ende der Polymerketten wieder rekombinieren, zum anderen kann es zur Disproportionierung kommen, bei der sowohl ein Alkan als auch ein Alken entsteht. [ELI 99], [TIE 05]

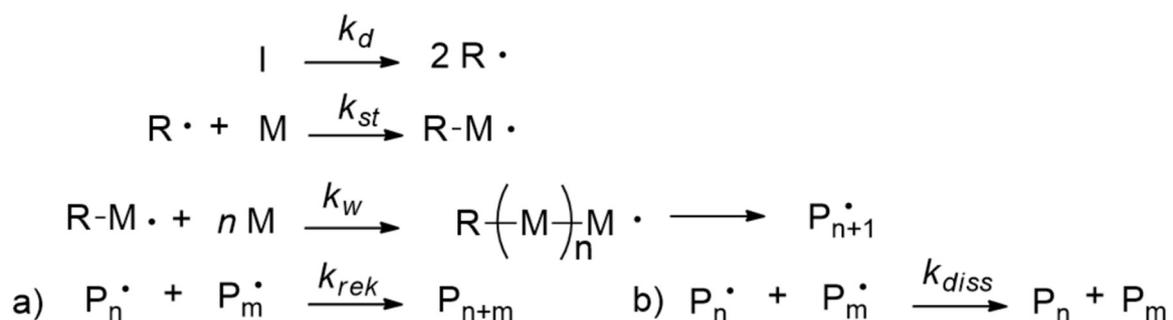


Abbildung 2-2: Vereinfachtes Schema des Polymerisationsverlaufes. [ELI 99], [TIE 05]

Wird in einem Lösungsmittel polymerisiert, so müssen die Initiatorradikale zunächst aus dem Lösungsmittelkäfig heraus diffundieren, um zu dem Monermolekül zu gelangen. Der Überschuss an Lösungsmittel, bzw. die Viskosität des Lösungsmittels hat auf diesen Effekt ebenfalls einen Einfluss. Gelangt das Radikal nicht genügend schnell zum Monomer, rekombinieren die Radikale wieder und gehen als Initiator verloren. Mittels isotopenmarkierter Initiatoren ist es möglich den Ausbeutegrad an Radikalen zu bestimmen. [BER 75]

Theoretische Grundlagen

Die Anzahl der genutzten Radikale in Relation zur Gesamtzahl der Radikale wird mit dem Radikalausbeutefaktor f bezeichnet. Wenn das Initiatormolekül in zwei Radikale zerfällt, dann beträgt die Bildungsgeschwindigkeit v_r (siehe Gleichung 2):

$$v_r = 2f v_d \quad (2)$$

und damit folgt Gleichung 3:

$$\frac{d[R\cdot]}{dt} = 2f k_d [I] \quad (3)$$

In dieser Arbeit wurde Azobis(isobutyronitril) als Radikalstarter verwendet, welcher bei 70 °C unter Bildung von Stickstoff und zwei Isobutyronitrilradikalen zerfällt. In der Abbildung 2-3 ist dieser Zerfall dargestellt.

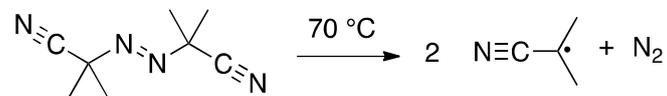


Abbildung 2-3: Reaktionsgleichung des thermischen Zerfalls von Azobis(isobutyronitril). [ELI 99]

Bei diesem Initiator beträgt die Radikalausbeute f ca. 50%, was bedeutet, dass die Hälfte der gebildeten Radikale für die Polymerisation zur Verfügung steht. [LEC 10] Das aus dem Initiator gebildete Radikal wird in der Startreaktion in dem Monomermolekül eingebaut. Anhand des Monomers 2-(Dimethylamino)ethylmethacrylat wird hier beispielhaft der Mechanismus der freien radikalischen Polymerisation gezeigt. In der Abbildung 2-4 wird verdeutlicht, wie die radikalische Funktion auf das Monomersegment übergeht und das Radikal um ein Monomermolekül verlängert wird.



Abbildung 2-4: Übertrag der radikalischen Funktion auf die Monomereinheit.

Diese Reaktion wird durch die Geschwindigkeitskonstante k_{st} bestimmt (siehe Gleichung 4). [LEC 10]

$$v_{st} = k_{st} [R\cdot] [M] \quad (4)$$

Dadurch, dass die Radikalbildungsreaktion langsamer verläuft als die Startreaktion, bestimmt diese die Geschwindigkeit und wird durch den Initiatorzerfall definiert (siehe Gleichung 5). [LEC 10]

$$v_{st} = 2f k_d [I] \quad (5)$$

Das bei der Startreaktion gebildete Radikal $RM\cdot$ lagert sich bei der Wachstumsreaktion an mehrere Monomermoleküle an und sorgt für das Kettenwachstum (siehe Abbildung 2-5).

Theoretische Grundlagen

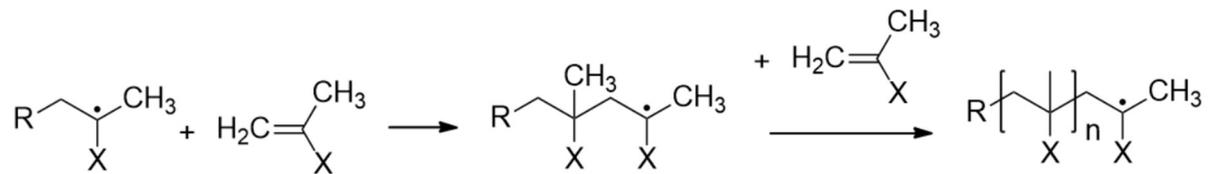


Abbildung 2-5: Schematische Darstellung der Kettenwachstumsreaktion.

Die Radikalkonzentration ändert sich nicht während der Wachstumsreaktion, da die Radikale am Kettenende ungehindert das Wachstum in Form einer kinetischen Kette fortsetzen. Die Geschwindigkeitskonstante der Wachstumsreaktion k_w ist unabhängig von der Länge des Makromoleküls, somit ergibt sich für die Wachstumsgeschwindigkeit v_w (siehe Gleichung 6):

$$v_w = k_w [P\cdot] [M] \quad (6)$$

Zwar ist die Geschwindigkeitskonstante abhängig von der entstehenden Polymerradikalkonzentration und vom Monomer, doch das Polymerradikal ist als reaktive Spezies ausschlaggebend für das Kettenwachstum. Der Kettenabbruch bedeutet zwangsläufig das Ende des Polymerwachstums. Er erfolgt durch die Reaktion der Radikale am Ende der Kette miteinander, wobei zwischen der Rekombination (siehe Abbildung 2-6) und der Disproportionierung (siehe Abbildung 2-7) unterschieden werden muss.

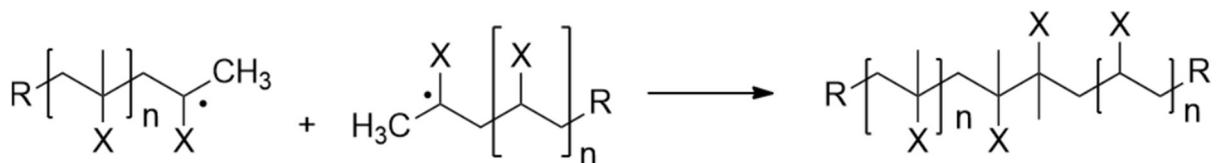


Abbildung 2-6: Kettenabbruch erzielt durch Rekombination.

Bei der Rekombination wird eine Verdopplung des Polymerisationsgrades erzielt, wohingegen bei der Disproportionierung der Polymerisationsgrad identisch bleibt; allerdings enthält die Hälfte aller Polymerketten eine Doppelbindung, welche durch die Übertragung eines Wasserstoffatoms entsteht. [ELI 99], [LEC 10]

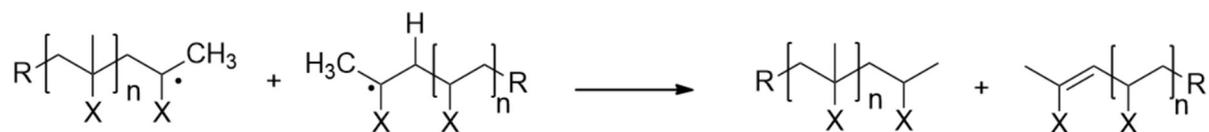


Abbildung 2-7: Kettenabbruch durch Disproportionierung.

Zwar liegen beide Abbruchreaktionen simultan vor, doch der Kombinationsabbruch wird bevorzugt, weil die Aktivierungsenergie der Disproportionierung größer ist. Dadurch nimmt die Disproportionierung mit steigender Temperatur zu. So überwiegt bei Polystyrol bis 160 °C der Kombinationsabbruch, bei Polymethylmethacrylat schon bei 60 °C die Disproportionierung. [YAM 15] Allerdings beeinflussen sterische Effekte ebenfalls den Disproportionierungsabbruch: Sind keine β -ständigen Wasserstoffatome vorhanden, so kann der Disproportionierungsabbruch nicht eintreten. [YAM 15]

Theoretische Grundlagen

Da sich das Radikal am Ende der Polymerkette befindet, welche eine Knäuelform besitzt, müssen die Radikale zueinander diffundieren: Der Diffusionskoeffizient von Makromolekülen beträgt etwa 10^{-7} cm/s. [LEC 10] Das Umorientieren der Polymerketten muss so geschehen, dass die Radikale gegenüberliegen, damit die Rekombination oder die Disproportionierung eintreten kann. Die Geschwindigkeitskonstante des Abbruchs k_a ergibt sich aus der Gleichung 7:

$$v_a = 2 k_a [P\cdot] \quad (7)$$

In dem Polymerisationssystem befinden sich Initiatoren, deren Zerfall in Radikale die Polymerisation auslöst. Die Primärradikale aus dem Zerfall können auch mit den Polymerradikalen reagieren und einen Abbruch der Polymerkette herbeiführen:



Dabei verschwinden Primär- und Polymerradikale; der Polymerisationsgrad und die Polymerisationsgeschwindigkeit werden reduziert. Der Primärradikalabbruch weist gegenüber dem normalen Abbruch eine größere Geschwindigkeit auf, da ein Reaktionsteilnehmer, das Primärradikal, keiner Diffusionskontrolle unterliegt. Der Primärradikalabbruch ist aber auch um den Faktor ca. 10^7 schneller als die Bildung der Radikale in der Startreaktion. Dass trotzdem Makromoleküle gewünschten Polymerisationsgrads gebildet werden, hängt mit dem Vorliegen eines ständigen großen Überschusses an Monomer während der Polymerisation zusammen. [ELI 99], [LEC 10]

Der Polymerisationsgrad P wird als Maß für die Größe des einzelnen Makromoleküls verwendet; er stellt die Relation von der Molmasse M_n des Makromoleküls zu der Molmasse M_0 des Monomers dar (siehe Gleichung 8). [LEC 10]

$$P_n = \frac{M_n}{M_0} \quad (8)$$

Zur vollständigen Beschreibung des Polymerisationsgrades dient die Molmassenverteilung, mit der sich eine Aussage über die Häufigkeit einer bestimmten Molmasse im Makromolekül treffen lässt. Anhand bestimmter Parameter - wie unter anderem Streuung und Mittelwert - lässt sich die Molmassenverteilung charakterisieren. Das Zahlenmittel der Molmasse M_n ist in Gleichung 9 gegeben. [LEC 10] Dabei beschreibt n_i die Anzahl der Makromoleküle in der Probe, welche eine Molmasse M_i besitzen.

$$M_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} \quad (9)$$

Der Massenanteil oder der Massenbruch der Makromoleküle mit der Molmasse M_i wird anhand des Gewichtsmittels gegeben (siehe Gleichung 10): [LEC 10]

$$M_w = \frac{\sum w_i M_i}{\sum w_i} \quad (10)$$

Der Polydispersitätsindex ist das Maß für die Breite der Verteilung (siehe Gleichung 11). Nach der IUPAC Norm wird der PDI auch als Dispersität \mathfrak{D} bezeichnet. [LEC 10]

Theoretische Grundlagen

$$PDI = \mathfrak{D} = \frac{M_w}{M_n} \quad (11)$$

Wenn die Ermittlung der Dispersität \mathfrak{D} anhand der Gelpermeationschromatographie nicht möglich ist, existiert eine Möglichkeit zur Bestimmung der Molmasse einer Polymerlösung – die intrinsische Viskosität. Sie wird auch als Staudinger-Index $[\eta]$ oder Grenzviskositätszahl bezeichnet. Sie ermöglicht die Bestimmung der mittleren Molmassen von gelösten Polymerproben, indem sie sich die Viskositätserhöhung von Polymerlösungen im Vergleich zu reinem Lösungsmittel zu Nutzen macht. [ELI 99]

Die kinematische Viskosität η wurde durch die Multiplikation der Konstante der Glaskapillare k mit der Durchflusszeit der Polymerlösung t – unter Berücksichtigung der Standardabweichung – bestimmt (siehe Gleichung 12). Im Zuge dieser Arbeit wurden bei jeder Messung zunächst zwei Vormessungen und im Anschluss drei Hauptmessungen durchgeführt; daher die Standardabweichung. Die Glaskapillare hatte bei diesen Messungen eine Konstante von $0,009339256 \text{ mm}^2/\text{s}^2$. Alle Messungen wurden bei einer konstanten Temperatur von 25 °C durchgeführt.

$$\eta = k \cdot (t - \Delta t) \left[\frac{\text{mm}^2}{\text{s}} \right] \quad (12)$$

Die relative Viskosität und die spezifische Viskosität beschreiben die Veränderung der Viskosität des reinen Lösungsmittels durch die Polymerlösung (siehe Gleichung 13 und 14). Die relative und die spezifische Viskosität sind einheitenlos. [BRA 03]

$$\eta_{rel} = \frac{\eta_{Lösung}}{\eta_{Lösungsmittel}} \quad (13)$$

$$\eta_{spez} = \eta_{rel} - 1 \quad (14)$$

Die reduzierte Viskosität η_{red} in Gleichung 15 ist durch den Quotienten von spezifischer Viskosität η_{spez} durch die Konzentration zugänglich. Die Einheit beträgt mL/g . [BRA 03]

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{spez}}{c} \left[\frac{\text{mL}}{\text{g}} \right] \quad (15)$$

Die reduzierte Viskosität geht im Grenzfall hoher Verdünnung gegen eine Konstante und ist definiert als (siehe Gleichung 16): [BRA 03]

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{red} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{1}{c} \frac{\eta - \eta_{spez}}{\eta_{spez}} \quad (16)$$

Bei endlichen Konzentrationen obliegt die reduzierte Viskosität der Konzentration des gelösten Polymers. Nach *Huggins* beträgt die Steigung der linearen Regression (siehe Gleichung 17): [BRA 03]

$$\frac{d\eta_{red}}{dc} = k_H [\eta]^2 \quad (17)$$

Wobei k_H die dimensionslose *Huggins*-Konstante darstellt, welche mit der Struktur des untersuchten Polymers zusammenhängt.

Theoretische Grundlagen

Mit der Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada Gleichung (Gleichung 18) schließlich sind die Molmassen der Polymere zugänglich, wenn die empirischen Parameter K und α bekannt sind. [BRA 03]

$$[\eta] = K \cdot M^a \quad (18)$$

Der empirisch ermittelte Wert von a gibt Aufschluss bezüglich der Molekülgeometrie, des Verzweigungsgrades und der Konstitution bzw. Konfiguration des Polymers.

2.1.2 Photochemische Initiierung

Durch photochemische Reaktionen lassen sich Verbindungen erzeugen, die unter thermischen Aspekten nicht zugänglich wären. [LAT 08] Durch die Einstrahlung von Licht mit einer definierten Wellenlänge werden geeignete Moleküle angeregt und Elektronen aus dem Grundzustand durch Aufnahme eines Photons in einen angeregten Zustand überführt. [HAK 06] Dies erzeugt eine Erhöhung der Reaktivität. Die Wellenlänge des eingestrahlenen Lichts muss hinreichend sein, sodass in dem Substrat die Elektronen so angeregt werden, dass sie von bindenden und/ oder nichtbindenden Energieniveaus in antibindende angehoben werden. Die bei der Anregung aufgenommene Energie lässt sich folgendermaßen berechnen (Gleichung 19): [LAT 08]

$$E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} \quad (19)$$

Die Relaxation von dem angeregten Zustand in den Grundzustand kann auf unterschiedliche Weise erfolgen. Zur visuellen Darstellung dieser Relaxationsarten wird das Jabłoński Diagramm in der Abbildung 2-8 zur Hilfe herangezogen: [JAB 33], [HAK 06]

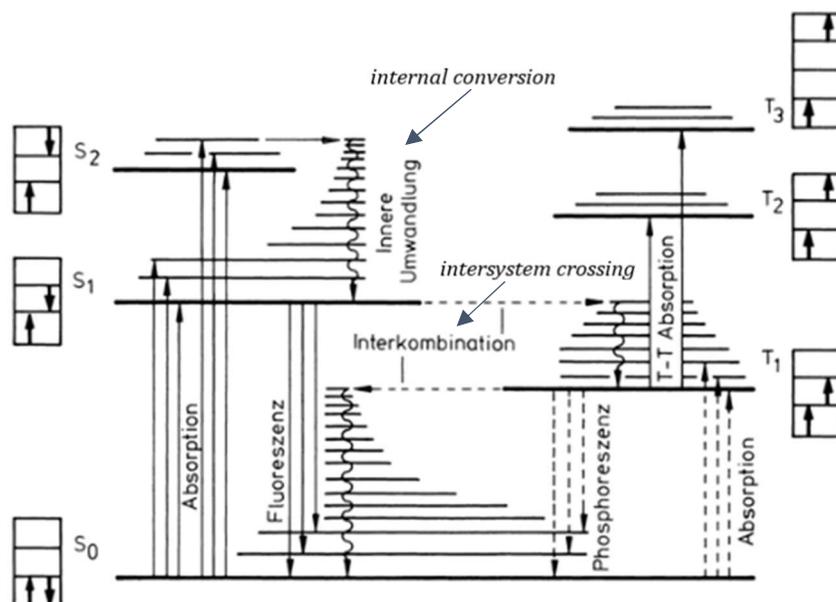


Abbildung 2-8: Jabłoński Diagramm: Typisches Termschema eines Moleküls mit Singulett und Triplett Zustand zur Erklärung der strahlenden und strahlungslosen Prozesse. [HAK 06]

Theoretische Grundlagen

Durch innere Umwandlung (*internal conversion*) können elektronisch angeregte Zustände in tiefere Schwingungszustände wechseln, von wo aus sie weiter strahlungslos deaktivieren. Die bei dem Wechsel entstandene Energie wird z.B. als Wärme bei der Kollision mit anderen Molekülen angegeben. Für die photochemischen Reaktionen ist die Multiplizität M wichtig; M ist wie folgt definiert (Gleichung 20): [HAK 06], [LAT 08]

$$M = 2S + 1 \quad (20)$$

Dabei ist S die Summe der Elektronenspins in dem entsprechenden Zustand. Die meisten organischen Moleküle liegen bei 298 K im elektronischen Singulett-Grundzustand S_0 vor, in dem alle Elektronen gepaart sind. In diesem Grundzustand beträgt der Gesamtspin $S = -\frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 0$, somit ist $M = 2 \cdot 0 + 1 = 1$. Durch Anregung wird ein Elektron aus einem HOMO (highest occupied molecular orbital) in ein höheres unbesetztes LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) angehoben und ein angeregter Singulettzustand erreicht S_n ($n = 1, 2, 3\dots$). [LAT 08]

Vom angeregten S_1 -Zustand aus existieren mehrere Möglichkeiten: [LAT 08]

- 1.) $S_1 \rightarrow S_0$: Fluoreszenz: Dies ist ein Übergang durch Strahlung, wobei ein Photon emittiert wird und der Elektronenspin erhalten bleibt.
- 2.) $S_1 \xrightarrow{\text{wavy arrow}} S_0$: Innere Umlagerung: Strahlungsloser Übergang durch Abgabe von Wärme an die Umgebung.
- 3.) $S_1 \xrightarrow{\text{wavy arrow}} T_1$: Strahlungslose Interkombination (*intersystem crossing*): Strahlungsloser Übergang zu einem angeregten Zustand T_1 anderer Multiplizität unter Umkehr des Elektronenspins.
- 4.) Chemische Reaktion: Es erfolgt eine strahlungslose Umwandlung in eine isomere Verbindung, oder eine Reaktion mit einem anderen Molekül.

Aufgrund der sehr geringen Lebensdauer des S_1 - Zustandes kommen nur sehr schnelle Reaktionen in Frage; deswegen überwiegen die ersten und zweiten Übergänge. [LAT 08]

Bei der photoinduzierten Polymerisation handelt es sich ebenfalls um eine radikalische Polymerisation [AME 15]; die Radikale werden hierbei allerdings nicht durch einen thermischen Zerfall gebildet, sondern durch einen photochemischen Prozess. [LIS 08], [BAR 17], [STR 15]

In dieser Arbeit wurden sowohl Monomere in ionischen Flüssigkeiten als Lösungsmittel, als auch ionische Flüssigkeiten mit polymerisierbaren funktionellen Gruppen photochemisch polymerisiert. Wenn ionische Flüssigkeiten als Lösungsmittel dienen, sind z.B. die Wechselwirkungen dieser mit dem Monomer von Bedeutung. So wird die Kinetik der Photopolymerisation durch die Viskosität des Lösungsmittels beeinflusst. [AND 14], [STR 15]

Die photochemischen Untersuchungen wurden durchgeführt mit Bis-4-(methoxybenzoyl) diethylgermanium als Photoinitiator. In der Abbildung 2-9 ist der Prozess der Radikalbildung vereinfacht dargestellt. [LIS 13] Neben der Generierung der für die Polymerisation verantwortlichen Radikale – der Benzoylradikale – finden noch einige

Theoretische Grundlagen

Nebenreaktionen statt. So kann es unter anderem zur Rekombination, bzw. zur Disproportionierung kommen, wobei die Primärradikale wieder das Dibenzoyldiethylgermanium bilden.

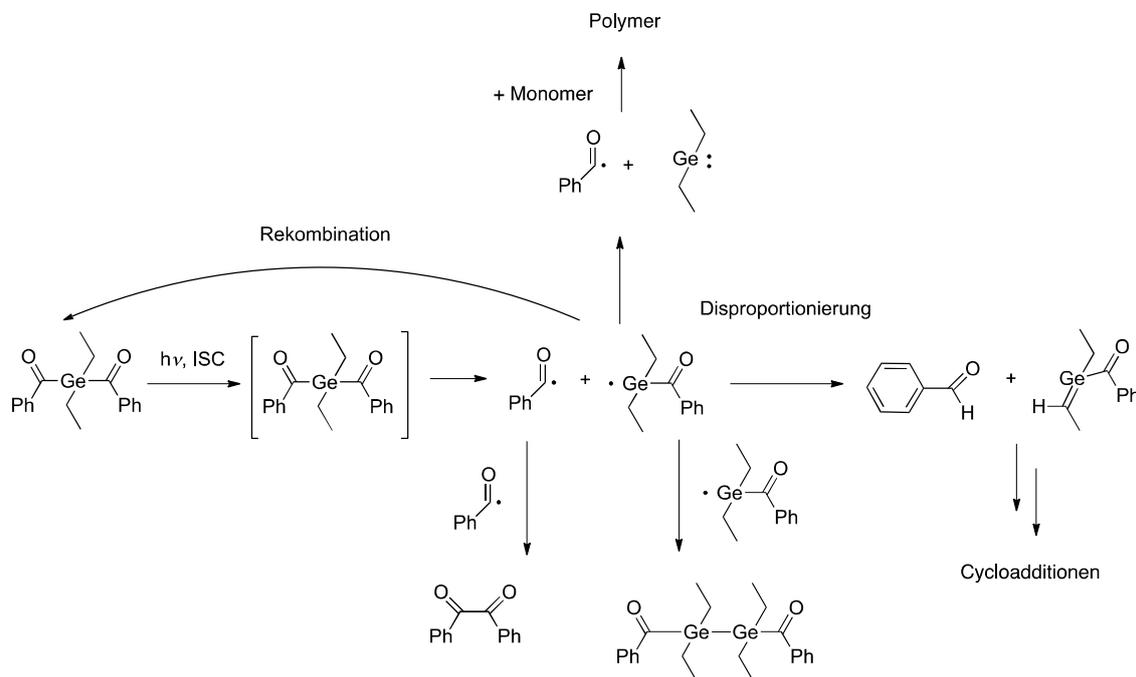


Abbildung 2-9: Schematische Darstellung des photochemischen Zerfalls von Bis-4-(methoxybenzoyl)diethylgermanium. [LIS 13]

2.1.3 Photoinitiatoren

Bei den Photoinitiatoren handelt es sich um chemische Komponenten, welche nach Absorption von UV-Licht durch eine Photolysereaktion in Radikale zerfallen und auf diesem Weg reaktive Spezies bilden, die eine Reaktion initiieren können. [FOU 93] Anwendung finden Photoinitiatoren z.B. in strahlungshärtenden Lack- und Harz-Formulierungen, welche in Sekundenbruchteilen durch Bestrahlung mit UV-Licht ausgehärtet werden können, in Dentalkompositen und in Beschichtungen (u. a. für Möbel- und Parkettlackierungen sowie Druckfarben). [AME 15] Erzeugt werden Radikale aus Photoinitiatoren mithilfe langwelliger UV-Strahlung (254 – 400 nm), da diese Wellenlängen eine größere Eindringtiefe besitzen. [STR 15] Bei der Wahl des Photoinitiators muss das Absorptionsspektrum des Initiators mit dem Emissionsspektrum der Lichtquelle verglichen werden. [LAL 13] Photoinitiatoren für die radikalische Kettenreaktion werden in zwei Typen unterteilt. [YAG 10]

Typ-1-Photoinitiatoren erzeugen Radikale direkt in einer Photofragmentierung. Durch Absorption von Licht werden z.B. bei folgenden Substanzen durch eine α -Spaltung Radikale erzeugt: Benzoin- und Benzil-Derivate, Acetophenon, Alkylphenone, O-Acyl-R-Oximinone, Aminoalkyl Phenone, R-Hydroxyalkyl Ketone, Acylphosphin Oxide. In der Abbildung 2-10 ist die Radikalbildung – hervorgerufen durch α -Spaltung – von Benzoin

Theoretische Grundlagen

dargestellt. [YAG 10] Das gebildete Radikal ist dann verantwortlich für die radikalische Polymerisation. Die Typ-1-Reaktion ist eine unimolekulare Bildung von Radikalen.

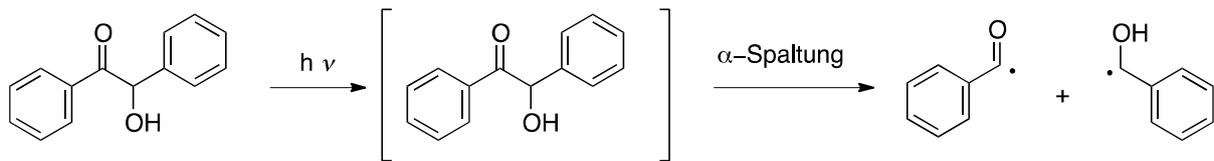


Abbildung 2-10: Radikalerzeugung von Benzoin durch α -Spaltung. [YAG 10]

Typ-2-Photoinitiatoren hingegen abstrahieren ein Wasserstoffatom von einem benachbarten Molekül. Dieses löst dann die Kettenpolymerisation aus. [YAG 10] Weil die Initiierung auf einem bimolekularen Prozess basiert, verläuft die Erzeugung von Radikalen aus der Typ-2 Reaktion langsamer als bei der Typ-1 Reaktion.

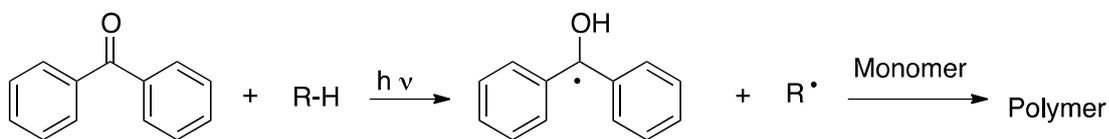


Abbildung 2-11: Mechanismus einer Typ-2 Photoinitiierung mit Benzophenon und einem Wasserstoff-Donator. [YAG 10]

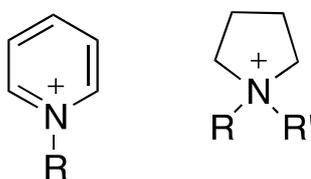
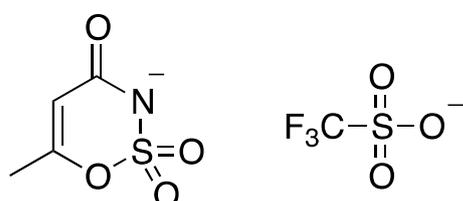
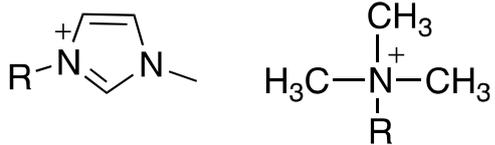
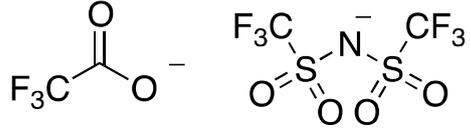
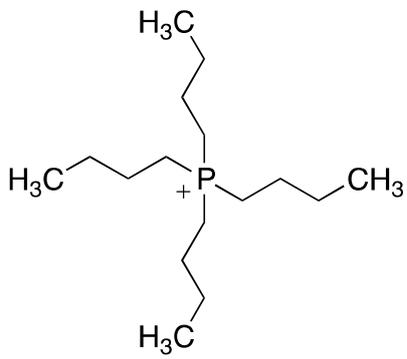
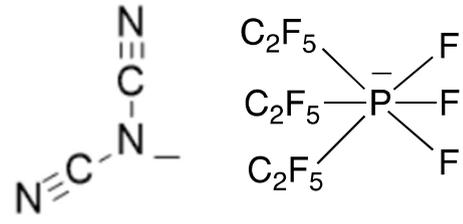
Die Photolyse von aromatischen Ketonen – wie z.B. Benzophenon und Benzil – führt in Verbindung mit einem Wasserstoff-Donator zu einem Ketylradikal. [YAG 10]

2.2 Ionische Flüssigkeiten und polymerisierbare ionische Flüssigkeiten

Ionische Flüssigkeiten sind organische Salze, deren Ionen kein stabiles Kristallgitter aufweisen – hervorgerufen durch Ladungsdelokalisierung und sterische Effekte. [WAS 02] Bereits geringe thermische Energie genügt daher, um die Gitterenergie zu überwinden und die feste Kristallstruktur aufzubrechen. [WAS 02] Bei ionischen Flüssigkeiten handelt es sich um Salze, die bei Temperaturen unterhalb des Siedepunktes von Wasser flüssig sind, ohne dass das Salz dabei in einem Lösungsmittel gelöst vorliegt. [WAS 02] Beispielhaft sind Strukturen der unterschiedlichen Kationen und Anionen in der Tabelle 2-2 wiedergegeben; so z.B. das Dicyanamid als Anion und das Tetrabutylphosphonium, das Pyrrolidinium und das Pyridinium als Kation. In dieser Arbeit wurden ionische Flüssigkeiten verwendet, die als Anion unter anderem Acesulfamat, [PER 05] Triflat, Trifluoracetat, [GON 02] Bis(trifluormethylsulfonyl)imid [STR 15] und Tris(pentafluorethyl)trifluorphosphat [VIE 13] beinhalteten. Das 1-Butyl-3-methylimidazolium war das einzige nicht polymerisierbare Kation, welches in dieser Arbeit verwendet worden ist.

Theoretische Grundlagen

Tabelle 2-2: Übersicht der Beispiele für die verschiedenen Anionen und Kationen.

Kationen	Anionen
	
	
	

Durch Variation der Substituenten eines gegebenen Kations und durch Modifikation des Anions können die physikalisch-chemischen Eigenschaften einer ionischen Flüssigkeit in weiten Grenzen variiert und auf technische Anforderungen hin optimiert werden. [MAR 12], [ELA 16], [SHA 11] [WAS 02], [SOK20], [MAR 20], [KHA 20] Die Alkylkettenlänge des Kations z.B. wirkt sich ebenfalls auf die Rotationsdynamik der Ionen aus. [DUT 14], [WAT 05]

Neben dem Schmelzpunkt lässt sich so die Löslichkeit von zum Beispiel homogenen Katalysatoren, Produkten oder Edukten in der ionischen Flüssigkeit beeinflussen. [GAO 17] Der Schmelzpunkt lässt sich durch die Größe des Kationenradius variieren. [WAS 00] Wird die Alkylkettenlänge verlängert, so sinkt der Schmelzpunkt. In der Tabelle 2-3 sind die Schmelzpunkte von 1-Methyl-3-methylimidazoliumchlorid, 1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid und 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid zusammengefasst. Der Schmelzpunkt nimmt mit längerer Alkylkette ab und beträgt bei der butyl-substituierten IL 65 °C.

Tabelle 2-3: Einfluss des Alkylsubstituenten auf den Schmelzpunkt von 1-Methyl-, 1-Ethyl- und 1-Butyl-3-methyl imidazolium chlorid. [WAS 00]

Ionische Flüssigkeit	T _m [°C]
[MMIm] Cl	125
[EMIm] Cl	87
[BMIm] Cl	65

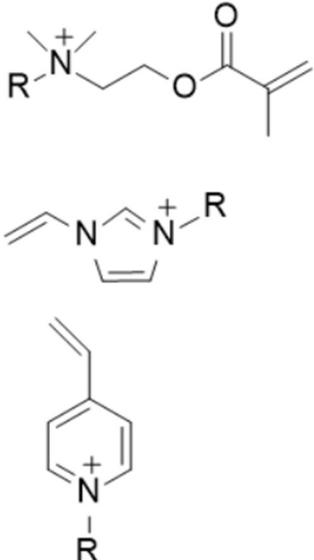
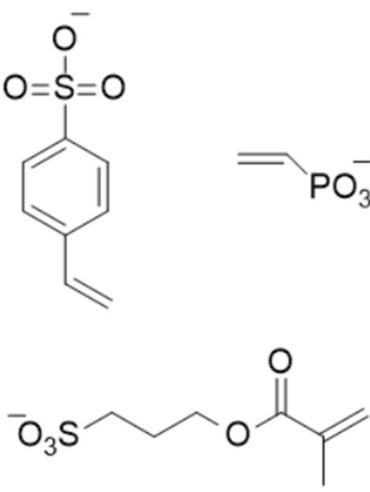
Theoretische Grundlagen

Ionische Flüssigkeiten zeichnen sich durch eine Vielzahl unterschiedlicher Eigenschaften aus. Sie stellen eine umweltfreundliche Alternative ^[ANA 10] zu konventionellen Lösungsmitteln dar, weil sie thermisch stabil und schwer entzündlich sind und zudem einen sehr niedrigen Dampfdruck besitzen. ^[WAS 00] Auch weisen sie wegen ihres ionischen Aufbaus interessante elektrochemische Eigenschaften auf, wie z. B. elektrische Leitfähigkeit, ^[BUC 15], ^[KRE 17], ^[PIC 17], ^[LON 13], ^[SAN 20], ^[SOL 20] die oft auch von einer hohen elektrochemischen Stabilität gegen Oxidationen und Reduktionen begleitet wird. ^[WAS 00] Aufgrund ihrer vergleichsweise hohen Viskosität und Dichte ^[BUC 15] sind sie eine sinnvolle Alternative gegenüber gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Die Löslichkeit in unterschiedlichen organischen Lösungsmitteln lässt sich durch die Variation der Anionen leicht beeinflussen. So sind ionische Flüssigkeiten, welche ein Chlorid, Iodid oder Bromid als Gegenion besitzen, hervorragend löslich in Wasser. Fluorhaltige ionische Flüssigkeiten (wie z.B. mit NTf₂ als Gegenion) sind dagegen nicht wasserlöslich, aber gut löslich in Acetonitril.

Polymerisierbare ionische Flüssigkeiten zeichnen sich dadurch aus, dass sie als funktionelle Gruppe z.B. eine Vinylereinheit besitzen. ^[TSU 15] In der Tabelle 2.4 sind Beispiele für polymerisierbare Anionen und Kationen aufgeführt. Der jeweilige Rest stellt die unterschiedlichen Alkylreste dar. In der vorliegenden Doktorarbeit wurden Homo- und Copolymere basierend auf ionischen Flüssigkeiten mit polymerisierbaren funktionellen Gruppen, die Vinylimidazolium, substituierte Methacrylate und Styrolsulfonat Segmente enthalten, hergestellt.

Tabelle 2-4: Beispiele für polymerisierbare Anionen und Kationen. ^[SHA 11], ^[STR 11]

Polymerisierbares Kation	Polymerisierbares Anion
	

Dadurch, dass ihre ionische Struktur auch im Polymer erhalten bleibt, besitzen sie wertvolle Eigenschaften wie z.B. Leitfähigkeit aufgrund des mobilen Gegenions (Ionentransport), ^[ELA 09], ^[LON 13], ^[SOL 16], ^[HEL 17], ^[SOK 16], ^[PIC 17], ^[SHA 11], ^[WOJ 15], ^[GAN 17], ^[KRE 17] hohe chemische

Theoretische Grundlagen

Stabilität [ELA 16] und vielfältige Struktur-Eigenschafts-Beziehungen [SCH 17]. Die unterschiedlichen Polyanionen und Polykationen beeinflussen die Glasübergangstemperatur, Viskosität, thermische Stabilität und die Löslichkeit der Polymere. [SHA 11], [YUA 11]

Je nach Funktionalisierung [BAR 17]¹ reagieren polymerisierbare ionische Flüssigkeiten auf Veränderungen des pH-Wertes, der Temperatur und der mechanischen Belastung. Rheologische Eigenschaften können z.B. durch Variierung der Kettenlänge des polymerisierbaren Kations hervorgerufen werden, [SHU 17], [YUA 11] oder durch sehr große Gegenionen, welche die Elastizität deutlich steigern. [MAT 18]

Anwendung finden Polymere aus ionischen Flüssigkeiten unter anderem in anti-bakteriellen Beschichtungen, [STR 15]¹, [JI 16] in gaselektiven Membranen [BAR 07] und in Brennstoffzellen als Protonen-Austausch-Membranen (PEM). [AI-B 07]

2.3 Polymere Netzwerke und deren visko-elastische Eigenschaften

Polymere Netzwerke resultieren aus der Verknüpfung von linearen Polymeren. Aufgrund der Tatsache, dass polymere Netzwerke im Grunde genommen aus nur einem Makromolekül bestehen [CAV 17], beinhaltet eine Charakterisierung die Anzahl der Vernetzungspunkte pro Volumeneinheit (Netzwerkdichte). Die Vernetzungspunkte können statistisch oder geordnet über das Netzwerk verteilt sein, was Rückschlüsse über die Struktur zulässt. Zudem lassen sich über Zugversuche Aussagen über den Dehnungsgrad des Netzwerkes treffen. [SEI 13] Der Dehnungsgrad lässt sich über die dynamisch-mechanische Analyse bestimmen (siehe Abschnitt 2.5). Darüber hinaus sind polymere Netzwerke quellbar; der Quellungsgrad ist definiert als Verhältnis von gequollenem zu ungequollenem Netzwerk. [VEG 17] Gequollene Netzwerke werden auch als Gele bezeichnet. Bei Hydrogelen wird zum Teil ein Quellungsgrad von über 100 erreicht (Superabsorber). [VEG 17]

Anwendungen finden polymere Netzwerke unter anderem als selbstheilende Netzwerke [GIL 17], Superabsorber [LEC 10] und Hydrogele für Biomaterialien [CHA14] Als vernetzter Polymerfilm finden sie Anwendung in gaselektiven Membranen. [AI-B 07], [CHA 14], [VOS 20]

Ein weiterer Aspekt bei der Charakterisierung von polymeren Netzwerken ist die Glasübergangstemperatur und – wenn vorhanden – der Schmelzpunkt. Der Glasübergang beschreibt den Wechsel von der Schmelze in einen festen Zustand hervorgerufen durch die Erstarrung von polymeren Kettensegmenten. [LEC 10] Die Verglasung ist am besten zu erreichen, wenn die Polymerketten eine niedrige Symmetrie aufweisen oder die Viskosität hoch ist (z.B. bei Polymerschmelzen). Durch eine genügend schnelle Abkühlrate ist die Glasübergangstemperatur (T_g) gut sichtbar; dabei muss die Abkühlrate größer sein als die Zeit, die nötig ist, damit sich Kristallkeime bilden. [LEC 10]

Das so genannte Freie Volumen ist der Raum in einem Festkörper oder einer Flüssigkeit, der nicht mit Molekülen oder Polymersegmenten ausgefüllt ist. [HAY 17], [LIP 16] Das von den Molekülen besetzte Volumen wird als V_o bezeichnet. Der Index „o“ steht dabei für

Theoretische Grundlagen

„occupied“. Das Gesamtvolumen der Probe ist V . Gleichung 21 veranschaulicht den Zusammenhang: [LEC 10]

$$V = V_o + V_{free} \quad (21)$$

Das Freie Volumen ist eine Funktion der Temperatur. V_{free} ist für eine Flüssigkeit (Schmelze) groß und für einen Festkörper klein. Für V_o gilt (siehe Gleichung 22): [LEC 10]

$$\frac{\partial V_o}{\partial T} \approx 0 \quad (22)$$

Die durch die Temperatur induzierte Änderung in V ist also allein auf eine Änderung im Freien Volumen V_{free} zurückzuführen. [LEC 10]

In der Abbildung 2-12 ist das Volumen in Relation zur Temperatur von Polyesterol (sowohl in der Schmelze als auch verglast) gegeben. [LIP 16] Das mittlere Volumen eines Glases kann in zwei Bestandteile aufgliedert werden: Zum einen in das temperaturunabhängige *Van-der-Waals* Eigenvolumen der Makromoleküle und das freie Volumen zwischen diesen. [LEC 10], [LIP 16] Das freie Volumen unterliegt einer Verteilung und kann lokal variieren. Eine Umlagerung kann stattfinden, wenn genügend Raum dafür vorliegt, also das lokale freie Volumen einen kritischen Wert überschreitet. Unter Annahme, dass die Verteilung des freien Volumens exponentiell verläuft, ergibt sich die Rate der Umlagerung aus dem Anteil an freien Plätzen, deren freies Volumen größer ist als das kritische freie Volumen.

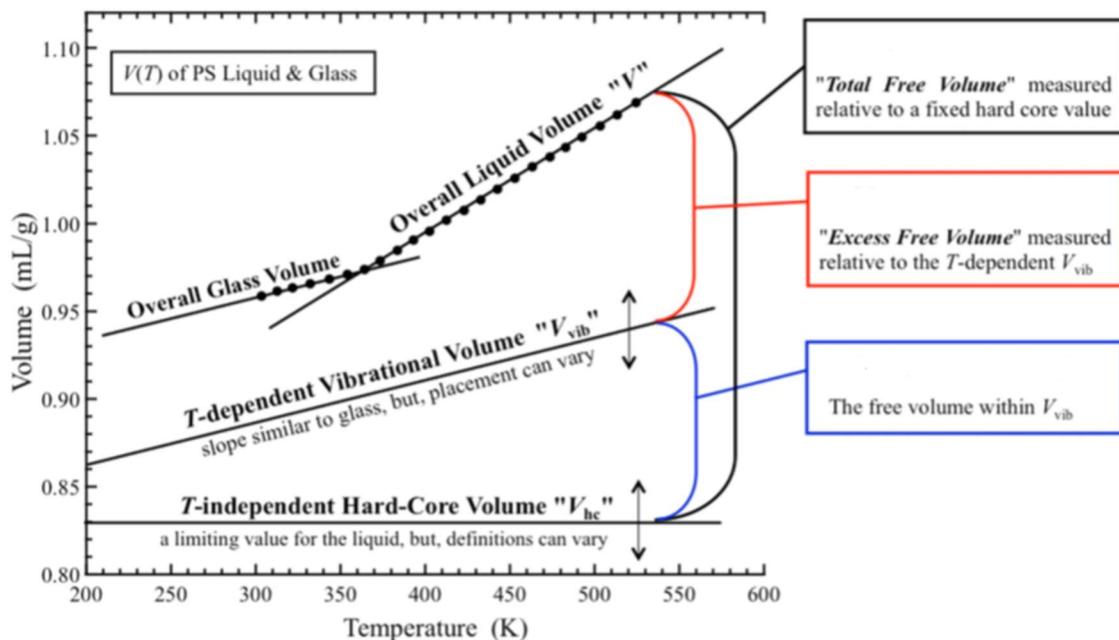


Abbildung 2-12: Diagramm, welches die zwei häufigsten Arten der Definition des freien Volumens zeigt. Das „totale freie Volumen“, welches das Gesamtvolumen des Systems minus des temperaturunabhängigen Volumens des inneren Kerns ist. Und das „überschüssige freie Volumen“, das das Gesamtvolumen des Systems minus des temperaturabhängigen Vibrationsvolumen darstellt. [LIP 16]

Die typische Situation für Polymere, welche die Glasübergangstemperatur erreichen, ist die, dass die Aktivierungsenergie (B) anscheinend ansteigt, während die Temperatur

Theoretische Grundlagen

sinkt. Dieses „super-Arrhenius-Verhalten“ wird von der phänomenologischen Vogel-Fulcher-Tamman (VFT) Gleichung beschrieben (Gleichung 23). [LIP 16] Wobei T die Temperatur ist, B und A Konstanten sind, und T_0 eine dritte Konstante ist (manchmal „Vogel Temperatur“ genannt). [LIP 16], [KRE 17], [WOJ 15]

$$\ln \eta = \ln A + B/(T - T_0) \quad (23)$$

2.4 Rasterkraftmikroskopie

Die Rasterkraftmikroskopie (*engl.* Atomic force microscopy) ist eine sehr facettenreiche Methode, um Oberflächen (in diesem Fall Polymerfilme) zu untersuchen; dabei wird die Oberfläche mit einer Blattfeder (*engl.* Cantilever) abgetastet, an deren Spitze sich eine Nadel im Nanometer Maßstab befindet. [HAK 06] Mit dieser Nadel wird dann die Oberflächentopographie analysiert, indem durch die Verbiegung der Feder eine Kraft berechnet wird, die zwischen den Atomen der Oberfläche und der Spitze wirkt. [HAK 06] Aufgebaut ist das Rasterkraftmikroskop aus einem Laser, der auf eine segmentierte Fotodiode trifft und einem Cantilever, dessen Spitze die Probenoberfläche abrastert.

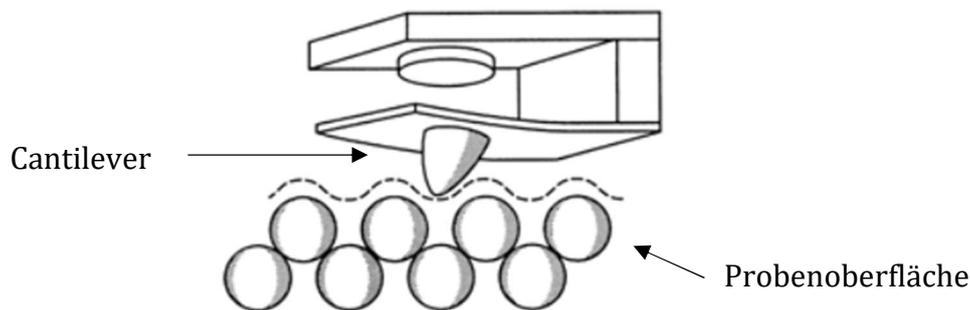


Abbildung 2-13: Mit dem Rasterkraftmikroskop wird die Wechselwirkungskraft zwischen Messspitze und Probe als Ortsfunktion gemessen. Die Verbiegung der Blattfeder wird optisch mit reflektiertem Licht gemessen. [HAK 06]

Das Abrastern kann in unterschiedlichen Messmodi stattfinden. Zum einen kann sich der Cantilever im *Kontakt* Modus befinden, sodass sich die Cantileverspitze in permanentem Kontakt mit der Probenoberfläche befindet. Zum anderen kann sie sich im *intermittierenden* Modus befinden, sodass die Probe absatzweise abgerastert wird. Im *Nicht-Kontakt* Modus befindet sich die Cantileverspitze in einer gewissen Distanz zur Oberfläche. [HAK 06] Gerade in der Charakterisierung von Polymeroberflächen spielt die Rasterkraftmikroskopie eine große Rolle, da sie in der Lage ist in komplett unterschiedlichen Bedingungen zu operieren (unter Vakuum, unter normaler Atmosphäre, in wässrigen Phasen, in weiten Temperaturbereichen). [RUS 17]¹Nicht nur die Oberflächenbeschaffenheit ist zugänglich, sondern mittels Weg-Kraft-Kurven auch die Stabilität bzw. Belastbarkeit der Probe. Details zur Phasengrenzfläche zwischen Siliconwafer (Substrat) und kovalent angebundenem Elastomer sind ebenfalls zugänglich. [BRU 16] Auch die komplexe Anordnung von

Theoretische Grundlagen

Polymerketten und die Abbildung von isolierten PMMA-Polymerketten kann durch die Rasterkraftmikroskopie visualisiert werden. [KUM 12] Zudem trägt die AFM Spektroskopie zum Verständnis der mechanischen Grenzfläche von Polymerfilmen via Nanoindentation bei. [KET 16] Selbst in ionischen Flüssigkeiten ist es möglich, AFM Untersuchungen durchzuführen. [KRA 13] So wurden ultra-dünne Vorstufen von Filmen in imidazoliumbasierten ILs auf Glimmer gemessen. [KRA 13]

2.5 Dynamisch-mechanische Analyse

Die dynamisch-mechanische Analyse dient der Charakterisierung der Zeitabhängigkeit des Werkstoffverhaltens bei konstanter Temperatur. [LEC 10] Dazu wird ein Probenkörper mit einer exakten Geometrie einer periodisch wechselnden mechanischen Belastung ausgesetzt: Elastische Materialien speichern bei einer Deformation Energie und geben diese wieder ab, wenn sie sich entspannen. [LEC 10] Der Realteil des komplexen Moduls wird Speichermodul genannt (E'). Der Verlustmodul ist E'' ; er ist ein Maß für die Energie, die der Probenkörper pro Schwingungszyklus aufgrund seiner viskosen Eigenschaften an die Umgebung abgibt. [LEC 10] Zudem wird in Abhängigkeit mit der Temperatur die Glasübergangstemperatur gemessen. [MAT 18], [KYU 16], [TER 16], [MOO 05], [HEI 14]

Messbar sind der Speichermodul (E'), der Verlustmodul (E'') und der $\tan \delta$, welcher der Quotient aus dem Verlust- und dem Speichermodul darstellt (siehe Gleichung 24):

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (24)$$

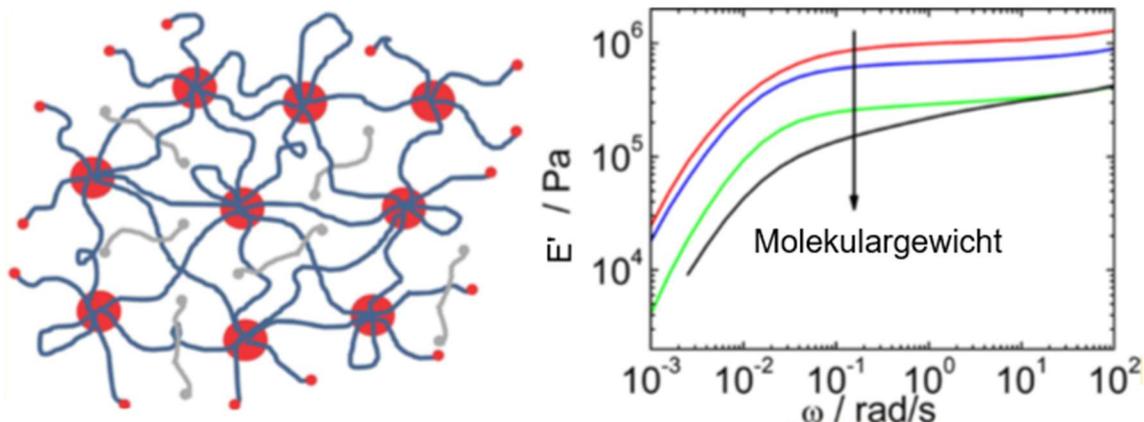


Abbildung 2-14: Illustration eines polymeren Netzwerkes mit dazugehörigem komplexen Modul G^* . [THU 17]

Bei dynamischen supramolekularen Netzwerken zum Beispiel bildet sich der dynamische Charakter des Netzwerkes aus dem Auftreten von terminalen Strömen auf langen Zeitskalen heraus. Während die elastischen Eigenschaften deutlich vom Molekulargewicht abhängen, wird die terminale Relaxationszeit von den funktionellen Endgruppen gesteuert. Die nachgebenden Eigenschaften bei großen Verformungen während der

Theoretische Grundlagen

Scherungsexperimente können durch ein Modell der Spannungsaktivierung der dynamischen Bindungen verstanden werden. Experimente zur Stressrelaxation helfen dabei, die nichtlineare Antwort in zwei Beiträge zu unterteilen: Einen schnellen Kollaps des Netzwerks und eine langsame Relaxation, die sich auf der Zeitskala der terminalen Relaxation ereignen. Letzteres ist auch dafür bekannt, die Selbstheilung der kollabierten Struktur zu steuern. ^[THU 17]

3 Ergebnisse und Diskussion

Die vielfältigen Variationsmöglichkeiten der Kationen- und der Anionenstruktur bedingen die komplexen Struktur-Eigenschafts-Beziehungen von ionischen Flüssigkeiten. So lassen sich diese unter anderem hinsichtlich ihrer Viskosität, Polarität, Löslichkeit und thermischen Stabilität verändern. [DUT 14], [GAO 17], [MAR 12] [SHA 11], [SOK 18], [LAA 20], [LES 19] In bisherigen Forschungsarbeiten wurden häufig imidazoliumbasierte ionische Flüssigkeiten bezüglich ihrer Dichte, Viskosität und Leitfähigkeit untersucht. [BUC 15], [DUT 14]. Auch Faktoren wie der Einfluss von großen Gegenionen auf den elastischen Modul von imidazolium basierten polymerisierbaren ionischen Flüssigkeiten waren Gegenstand der Forschung. [MAT 18]

In dieser Arbeit dienten Photo-DSC Messungen dazu eine Aussage zu treffen hinsichtlich der Polymerisationsgeschwindigkeiten von ionischen Flüssigkeiten mit polymerisierbaren funktionellen Gruppen. Bisher wurden Photo-DSC Messungen an polymerisierbaren ionischen Flüssigkeiten mit alkylsubstituierten Vinylimidazolium-Einheiten als Kation durchgeführt – allerdings mithilfe eines *o*-Cl-HABI/ Co-Initiator-Systems (2,2'-di(*ortho*-chlorophenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazole). [STR 15] Um diesen Wissenstand zu erweitern und um den Einfluss von unterschiedlichen Anionen und Kationen der polymerisierbaren ionischen Flüssigkeiten auf die photoinduzierte freie radikalische Polymerisation zu untersuchen, wurden die maximale Polymerisationsgeschwindigkeiten (R_p^{max}) und die Zeit, um dieses Maximum zu erreichen (t_{max}), analysiert. Ferner wurden die Glasübergangstemperaturen mittels DSC Messungen und der Umsatz an Doppelbindungseinheiten anhand von ^1H NMR Messungen verglichen. Zudem wurden durch photochemisch initiierte freie radikalische Polymerisation Polymerfilme hergestellt, welche ebenfalls im Hinblick auf ihre Glasübergangstemperatur untersucht worden sind. Die Homopolymerfilme wurden außerdem hinsichtlich ihrer Oberflächentopographie und ihrer mechanischen Belastbarkeit untersucht. Copolymere basierend auf polymerisierbaren ionischen Flüssigkeiten wurden ebenfalls hergestellt. Diese enthielten jeweils entweder ein polymerisierbares Anion oder ein polymerisierbares Kation. [FRE 19]

3.1 Synthese der polymerisierbaren ionischen Flüssigkeiten

Auf kommerziell erhältliche ionische Flüssigkeiten wurden in dieser Arbeit generell verzichtet, da sie zum einen zu kostspielig und zum anderen nicht rein genug waren. Da die Sauberkeit der verwendeten Monomere ionischer Flüssigkeiten eine wichtige Rolle spielt, wurden alle Monomere im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert. Verunreinigungen wie Alkylierungsmittel, Silbersalze, überschüssiges Salz oder Säure, welche für die Anionenmetathese verwendet wurden, wurden gründlich entfernt. Nach der Quaternisierung wurden die ionischen Flüssigkeiten so häufig umkristallisiert bzw. gewaschen, bis die Alkylierungssubstanz nicht mehr im ^1H NMR Spektrum nachzuweisen war. Die ionischen Flüssigkeiten mit polymerisierbaren Gruppen wurden auf unterschiedliche Art synthetisiert. Generell wurden die Alkylierungsreagenzien und die Monomere zunächst unter Vakuum destilliert. So wurde z.B. das 1-Vinylimidazol mit 1-Iodbutan quaternisiert und die Reaktion via ^1H NMR Spektroskopie kontrolliert. Die anschließende Anionenmetathese erfolgte mit Lithium bis(trifluormethylsulfonyl)imid in Wasser, wobei die entstandene polymerisierbare ionische Flüssigkeit wasserunlöslich war und das Salz (Lithiumiodid) sich in der wässrigen Phase befand. [STR 15]

Für die Synthese der ionischen Flüssigkeit mit einem polymerisierbaren Anion wurde zunächst mit Silbernitrat und Natrium-Styrolsulfonat das Silber-Styrolsulfonat (Ag StySu) hergestellt. Dieses wurde dann unter Bildung von Silberchlorid mit dem 1-Butyl-3-methylimidazolium chlorid zum 1-Butyl-3-methylimidazolium styrolsulfonat umgesetzt. In der Abbildung 3-1 ist die Syntheseroute dargestellt. [FRE 19]

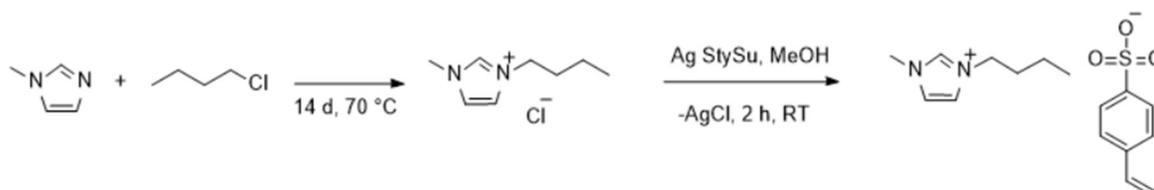


Abbildung 3-1: Syntheseroute zur Herstellung des 1-Butyl-3-methylimidazolium styrolsulfonats unter Einsatz von Silber-p-styrolsulfonat (Ag StySu).

Zusätzlich wurden polymerisierbare ionische Flüssigkeiten hergestellt, bei denen ein Kohlenstoffatom in der Alkylkette durch ein Siliciumatom substituiert wurde (siehe Abbildung 3-2). [STR 20]

Ergebnisse und Diskussion

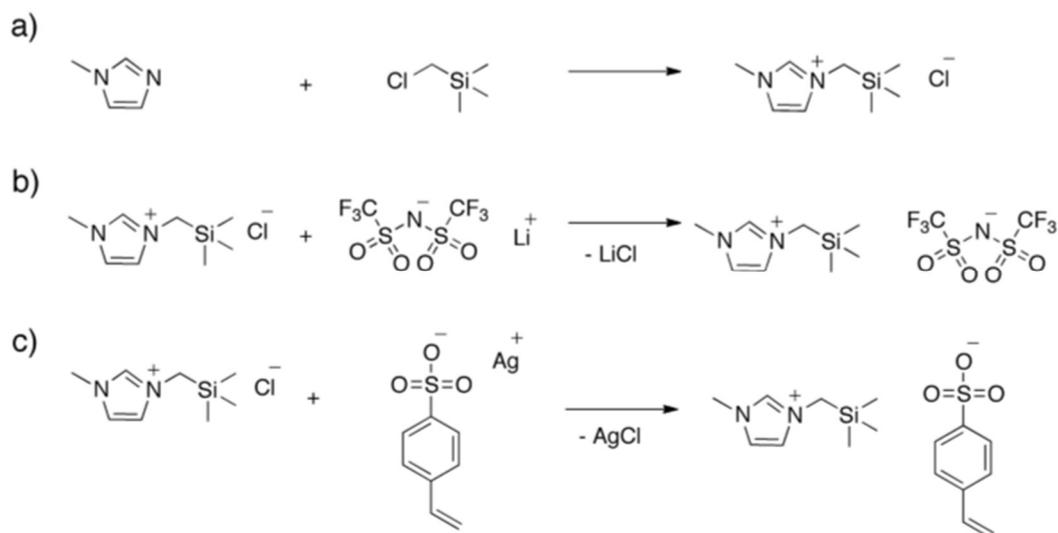


Abbildung 3-2: Synthese von ionischen Flüssigkeiten, die eine Trimethylsilylmethylgruppe und Chlorid (a), Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid (b) oder Styrolsulfonat (c) als Anion enthalten: a) Quaternisierung von 1-Methylimidazol mit (Chlormethyl)trimethylsilan ergibt die ionische Flüssigkeit 1-Trimethylsilylmethyl-3-methylimidazoliumchlorid; b) Anionenmetathese mit Lithium bis(trifluormethylsulfonyl)imid führt zur ionischen Flüssigkeit 1-Trimethylsilylmethyl-3-methylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imid; c) Reaktion mit Silber-p-styrolsulfonat führt zu 1-Trimethylsilylmethyl-3-methylimidazoliumstyrolsulfonat.

Um eine polymerisierbare ionische Flüssigkeit zu synthetisieren, welche über ein polymerisierbares Kation verfügt, wurde 1-Vinylimidazol mit (Trimethylsilyl)methyl iodid quaternisiert. Der Anionenaustausch verlief mit Lithium bis(trifluormethylsulfonyl)imid. In der Abbildung 3-3 ist die Syntheseroute dargestellt. Zunächst wurde eine *Finkelstein* [FLE 80] Reaktion durchgeführt, damit zur Quaternisierung das (Trimethylsilyl)methyl iodid zur Verfügung stand. Im Anschluss an die Quaternisierung wurde die Anionenmetathese mit Lithium bis(trifluormethylsulfonyl)imid durchgeführt. [STR 20]

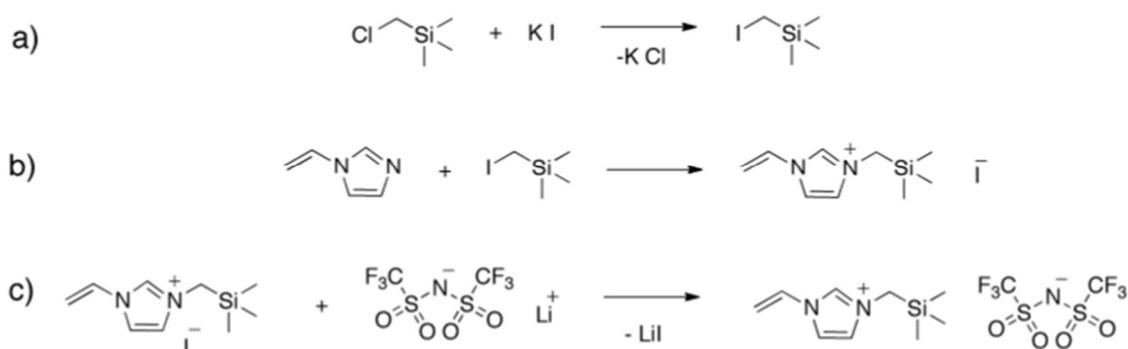


Abbildung 3-3: Synthese von ionischen Flüssigkeiten, die eine Trimethylsilylmethylgruppe und eine Vinylgruppe am Kation enthalten; a) Bildung von (Iodomethyl)trimethylsilan mittels einer Finkelsteinreaktion; b) Quaternisierung von 1-Vinylimidazol mit (Iodomethyl)trimethylsilan ergibt die

Ergebnisse und Diskussion

ionische Flüssigkeit 1-Trimethylsilylmethyl-3-vinylimidazoliumiodid; c) Anionenmetathese von 1-Trimethylsilylmethyl-3-vinylimidazoliumiodid mit Lithiumbis(trifluormethylsulfonyl)imid ergibt die ionische Flüssigkeit 1-Trimethylsilylmethyl-3-vinylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imid.

Polymerisierbare ionische Flüssigkeiten basierend auf 2-(Dimethylamino)ethylmethacrylat wurden ebenfalls hergestellt (siehe Abbildung 3-4). Nach der Anionenmetathese in Wasser wurden die ionischen Flüssigkeiten solange mit destilliertem Wasser gewaschen, bis bei der Zugabe von einer Silbernitratlösung kein Silberhalogenid mehr ausfiel. [FRE 19]

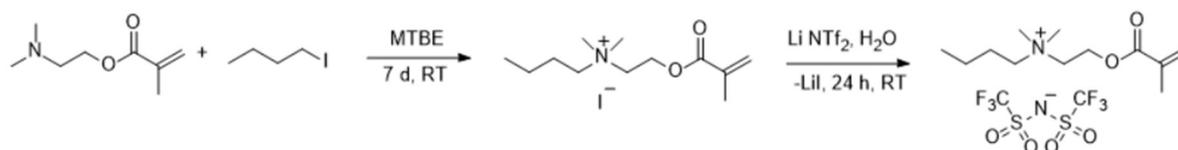


Abbildung 3-4: Syntheseroute zur Herstellung von *N*-[2-(Methacryloyloxy)ethyl]-*N*-butyl-*N,N*-dimethylammoniumbis(trifluormethylsulfonyl)imid.

Bei ionischen Flüssigkeiten, bei denen die Metathese mit einer Säure (Trifluoressigsäure und Trifluormethansulfonsäure) ablief, wurde die Säure entweder mit äquimolarem Natriumhydroxid neutralisiert und das entstandene Natriumiodid im Anschluss abgetrennt und gewogen. Diese Reaktion wurde in Anlehnung an Gonçalves et al. durchgeführt. [GON 02] Oder die ionische Flüssigkeit wurde mit Dichlormethan extrahiert und im Anschluss so lange mit Wasser gewaschen, bis der pH-Wert neutral war.

Die Anionenmetathese mit Kaliumacesulfamat wurde in Anlehnung an Pernak et al. durchgeführt. [PER 05] Als Lösungsmittel hat sich trockenes Aceton für die entstandene ionische Flüssigkeit als sehr geeignet ergeben, weil Kaliumiodid dort kaum löslich ist. Anschließend war eine einfache Aufarbeitung durch Abfiltrieren des Kaliumiodids und Entfernen des Acetons unter vermindertem Druck gegeben.

Die Syntheseroute zur Herstellung von *N*-[2-(methacryloyloxy)ethyl]-*N*-butyl-*N,N*-dimethylammonium tosylat beinhaltet zunächst die Herstellung des Toluolsulfonsäurebutylesters. Hierzu wurde der Toluolsulfonsäurebutylester aus *p*-Toluolsulfonsäurechlorid mit 1-Butanol unter Bildung von Salzsäure hergestellt. [BEC 01] Die Quaternisierung des Monomers 2-(Dimethylamino)ethylmethacrylat und die anschließende Anionenmetathese verlief in einem Schritt. Das entstandene *N*-[2-(methacryloyloxy)ethyl]-*N*-butyl-*N,N*-dimethylammonium tosylat wurde im Anschluss vier Mal umkristallisiert.

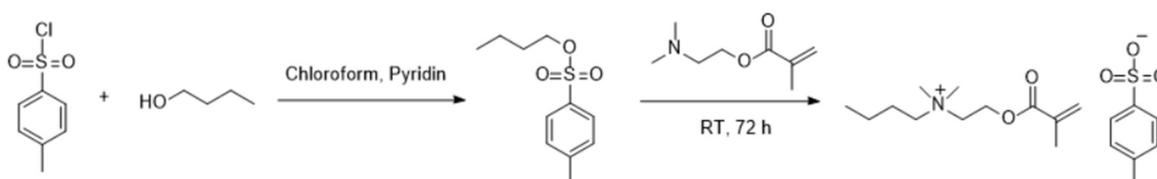


Abbildung 3-5: Syntheseroute zur Herstellung von *N*-[2-(methacryloyloxy)ethyl]-*N*-butyl-*N,N*-dimethylammonium tosylat.

Zur Überprüfung des Reaktionsfortschritts diente die $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie. Der nachfolgende Ausschnitt in der Abbildung 3-6 des Protonen-NMR Spektrums zeigt die

Ergebnisse und Diskussion

unterschiedlichen Verhältnisse der aromatischen Protonen des Tosylats: Einmal die Protonen des Toluolsulfonsäurebutylesters (7,6 ppm) im Vergleich zum *N*-[2-(methacryloyloxy)ethyl]-*N*-butyl-*N,N*-dimethyl-ammonium tosylat (7,8 ppm). Werden die Signale in Relation zueinander gesetzt, so ist der Umsatz der Quaternisierung bestimmbar. In diesem Fall betrug der Umsatz nach einer Reaktionszeit von 36 Stunden etwa 70%.

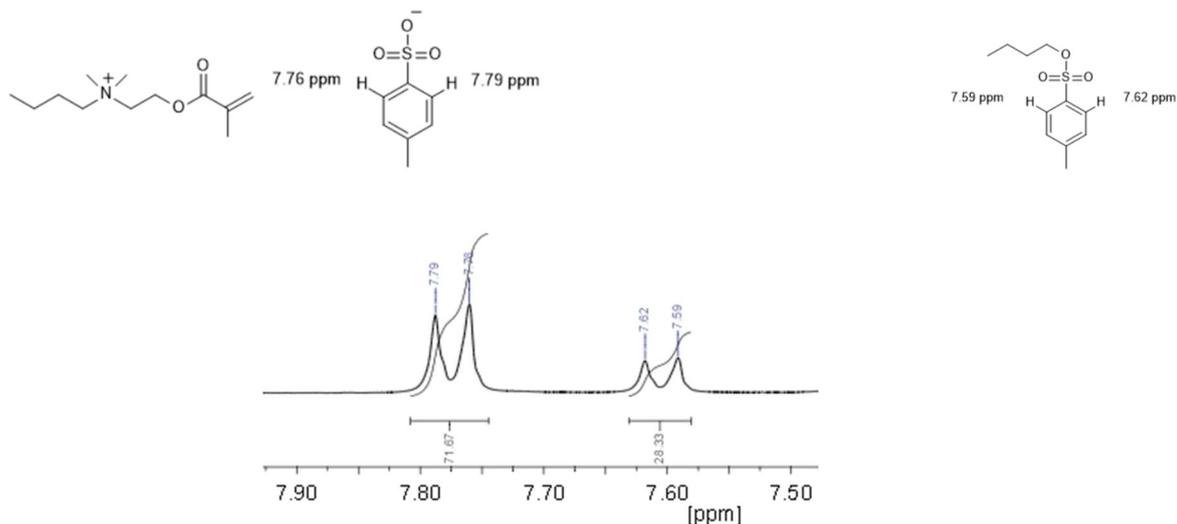


Abbildung 3-6: Vergrößerung des NMR Spektrums von [2-(Methacryloyloxy)ethyl]-dimethylbutylammonium tosylate im aromatischen Bereich von 7,8 und 7,6 ppm, um das Verhältnis der Umsetzung zu analysieren.

In der Abbildung 3-7 ist das Protonen-NMR Spektrum des *N*-[2-(methacryloyloxy)ethyl]-*N*-butyl-*N,N*-dimethyl-ammonium tosylates nach der Aufreinigung durch Umkristallisation einschließlich der Zuordnung der Signale zu sehen. Zu sehen sind dort im aromatischen Bereich bei 7,80 und 7,16 ppm die Protonen des *para*-substituierten Benzols und bei 2,32 ppm die Methylgruppe dieses Anions. Bei 5,69 und 6,09 ppm sind die Vinyl Einheiten und bei 1,70 ppm die angrenzende Methylgruppe sichtbar. Im aliphatischen Bereich zwischen 0,94 und 3,33 ppm befindet sich der Butylrest und bei 3,07 ppm überlagern die Methylgruppen am quaternisierten Stickstoff. Zwischen 3,65 und 4,57 ppm schlussendlich befinden sich die Protonen der Alkylkette. [FRE 19]

Ergebnisse und Diskussion

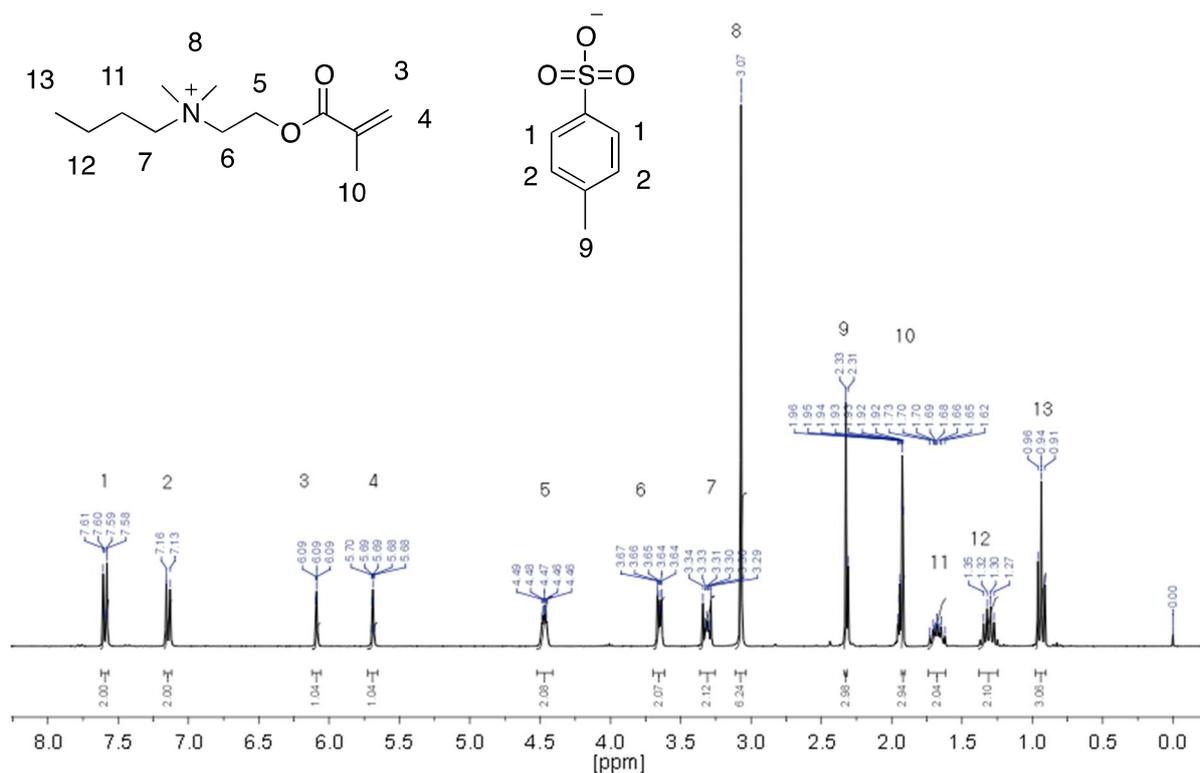


Abbildung 3-7: ¹H NMR Spektrum von [2 N-[2-(methacryloyloxy)ethyl]-N-butyl-N,N-dimethyl-ammonium tosylat in CD₃CN nach Aufreinigung durch Umkristallisation und Zuordnung der Signale.

Im Zuge dieser Arbeit wurden außerdem ionische Flüssigkeiten auf der Basis von 1-Butyl-3-methylimidazolium hergestellt, welche als Salze bei den Grenzviskositätsmessungen und als Lösungsmittel bei den Photo-DSC Messungen dienen. Als Vergleich zwischen einer ionischen Flüssigkeit mit einer polymerisierbaren funktionellen Gruppe und einer IL ohne polymerisierbare funktionelle Gruppe, dient hier das N-[2-(methacryloyloxy)ethyl]-N-butyl-N,N-dimethyl-ammonium tris(pentafluorethyl)-trifluorphosphat (BDAEMA FAP) und das 1-Butyl-3-methylimidazolium tris(pentafluorethyl)trifluorphosphat (BMIM FAP). In der Abbildung 3-8 ist die Syntheseroute wiedergegeben. Synthetisiert wurde das N-[2-(methacryloyloxy)ethyl]-N-butyl-N,N-dimethyl-ammonium tris(pentafluorethyl)-trifluorphosphat durch Quaternisierung von 2-(Dimethylamino)ethylmethacrylat mit 1-Iodbutan und nachfolgender Anionenmetathese mit Kalium tris(pentafluorethyl) trifluorphosphat.

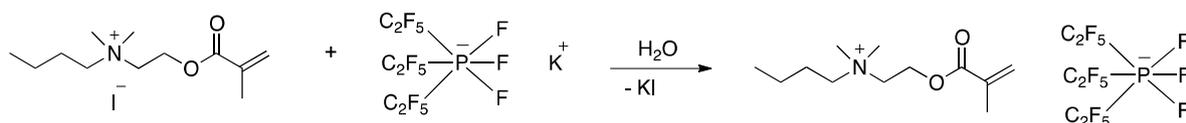


Abbildung 3-8: Anionenmetathese zur Synthese des N-[2-(methacryloyloxy)ethyl]-N-butyl-N,N-dimethyl-ammonium tris(pentafluorethyl)trifluorphosphats.

In der Abbildung 3-9 ist das FT-IR Spektrum mit den beiden ionischen Flüssigkeiten dargestellt. Auffallend sind die überlappenden Signale, da die strukturellen Gemeinsamkeiten sehr deutlich sind. Beiden ionischen Flüssigkeiten gemein sind die Valenzschwingungen (ν CH) der Alkane bei 2960 – 2850 cm⁻¹. Die Valenzschwingungen (ν R₂C=CH₂) der

Ergebnisse und Diskussion

Vinylprotonen bei ca. 1700 cm^{-1} sind nur bei dem polymerisierbaren BDAEMA FAP zu sehen. Bei $1365 - 1120\text{ cm}^{-1}$ sind die Alkyl-Halogen Valenzschwingungen ($\nu\text{ C-F}$) des Anions sehr deutlich ausgeprägt. Zusätzlich sind in dem Bereich von $650 - 400\text{ cm}^{-1}$ die Deformationsschwingungen ($\delta\text{ C-F}$) der Fluorsubstituenten zu erkennen.

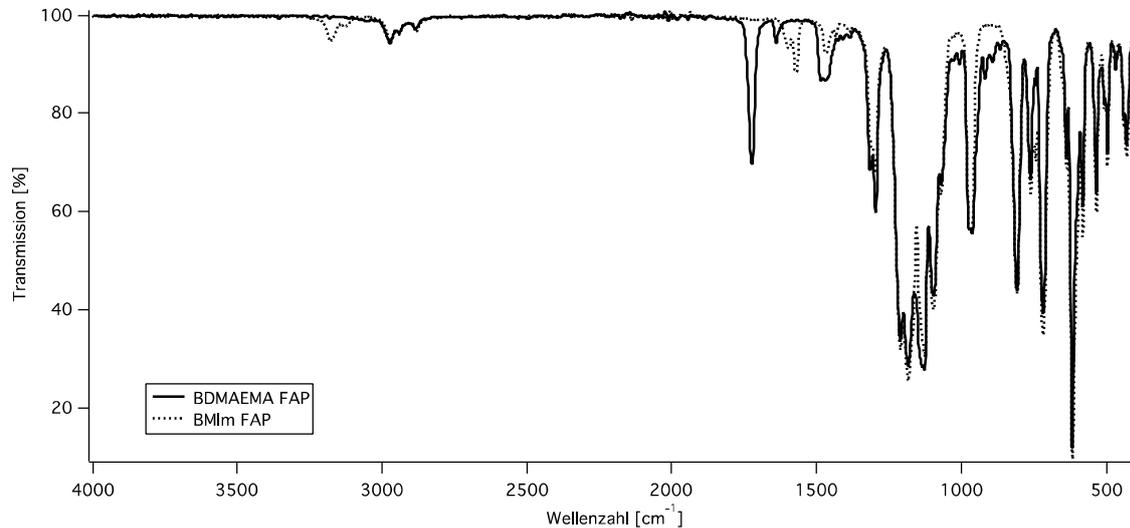


Abbildung 3-9: IR Spektrum der ionischen Flüssigkeit BMIm FAP und der polymerisierbaren IL BDAEMA FAP.

3.2 Freie radikalische Polymerisation

Nachdem die polymerisierbaren ionischen Flüssigkeiten synthetisiert worden sind, wurden diese auf direktem Wege durch thermisch induzierte freie radikalische Polymerisation polymerisiert. So ergaben sich Homopolymere und Copolymere mit ganz verschiedenen Gegenionen, die hinsichtlich der Grenzviskosität, der physikalischen Eigenschaften, der elementaren Zusammensetzung und der Polymerisationsgeschwindigkeit untersucht worden sind.

Das *N*-[2-(methacryloyloxy)ethyl]-*N*-butyl-*N,N*-dimethyl-ammonium tosylat war ein Feststoff und wurde in 4 mL Acetonitril gelöst, bevor der Initiator hinzugegeben wurde und die Polymerisation gestartet wurde (Abbildung 3-10). Diese polymerisierbare ionische Flüssigkeit konnte mittels Elementaranalyse untersucht werden, da weder das Monomer noch das Polymer Fluor enthielt und beide als Feststoff vorlagen.

Ergebnisse und Diskussion

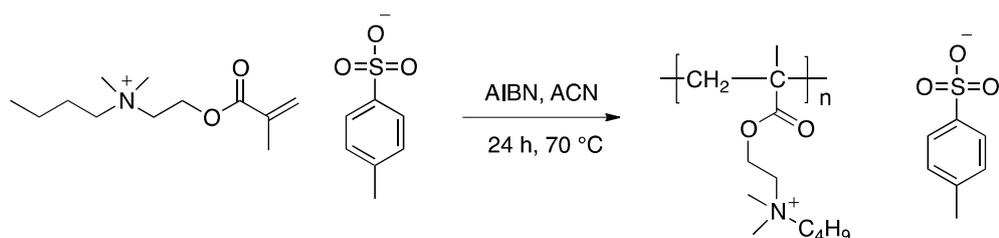


Abbildung 3-10: Thermisch initiierte freie radikalische Polymerisation von *N*-[2-(methacryloyloxy)ethyl]-*N*-butyl-*N,N*-dimethyl-ammonium tosylat in Acetonitril.

Messungen, bei denen das Risiko bestand, dass bei der Verbrennung Fluorwasserstoff entstehen könnte, wurden aus sicherheitskritischen Gründen nicht durchgeführt. In der Tabelle 3-1 sind die Ergebnisse der Elementaranalyse zusammengefasst. Die errechneten und die gemessenen Werte für das Monomer stimmen besser überein als die Werte für das Polymer. Generell wurde bei den gemessenen Werten ein Mittelwert aus fünf Messungen genommen. Bei dem Wert für Kohlenstoff des Polymers ist die Abweichung vom gemessenen zum errechneten Wert 6%. Für Stickstoff hingegen stimmen die Werte mehr überein (3,37% für Stickstoff berechnet und 3,48% für Stickstoff gemessen). Alle gemessenen Werte liegen etwas höher als die berechneten Werte – bis auf Kohlenstoff.

Tabelle 3-1: Elementaranalyse für ein Monomer und ein Polymer ohne Fluor.

Monomer	
Butyl-DMAEMA TOS	
errechnet	gemessen
C: 59,19% H: 8,10% N: 3,63% S: 8,32%	C: 58,79% H: 8,02% N: 3,42% S: 8,56%
Homopolymer	
Poly (Butyl-DMAEMA TOS)	
errechnet	gemessen
C: 60,69% H: 8,97% N: 3,37% S: 7,72%	C: 57,20% H: 8,20% N: 3,48% S: 8,31%

Wenn die ionische Flüssigkeit hingegen viskos war, wurde eine Massepolymerisation durchgeführt. So z.B. bei *N*-[2-(Methacryloyloxy)ethyl]-*N*-butyl-*N,N*-dimethylammonium-bis(trifluormethylsulfonyl)imid und beim 1-Vinyl-3-butyylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imid. Allen Polymerisationen gemein war das Inertisieren mit Stickstoff oder Argon. Das 1-Butyl-3-methylimidazoliumstyrolsulfonat lag ebenfalls als Feststoff vor und wurde in Lösung (Acetonitril) polymerisiert.

In der Tabelle 3-2 sind die Ausbeuten und die Glasübergangstemperaturen der Homopolymere zusammenfassend dargestellt. Die Ausbeuten liegen bei den Homopolymeren zwischen 76% und 98%. Die Ursache der niedrigen Ausbeute bei dem Homopolymer mit dem Triflat als Gegenion liegt darin, dass das Monomer in der Schmelze polymerisiert worden ist.

Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 3-2: Übersicht über die Ausbeuten und Glasübergangstemperaturen der Polymere synthetisiert mittels FRP.

Polymer	Polymerisation	Ausbeute [%]	T _g [°C]
Poly(BuVilm NTf ₂)	Masse	80	43
Poly(BMIm StySu)	Lösung	92	-37
Poly(BDMAEMA NTf ₂)	Masse	98	51
Poly(BDMAEMA TfO)	Schmelze	76	51
Poly(BDMAEMA TfAc)	Lösung	81	51
Poly(BDMAEMA Ace)	Lösung	88	57
Poly(BDMAEMA TOS)	Lösung	88	19

Weil die Glasübergangstemperatur von Poly(BMIm StySu) so aus der Reihe fällt, ist die dazugehörige DSC Kurve in Abbildung 3-11 dargestellt. Die übrigen DSC Kurven befinden im Anhang. Die Messung des Homopolymers wurde an einem DSC Gerät der Firma *Netzsch* durchgeführt, da die Messzelle mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden konnte, sodass eine Starttemperatur von -120 °C kein Problem war. Zu sehen ist der Wendepunkt der Kurve bei -37 °C. Dieses Homopolymer war bei Raumtemperatur sehr klebrig.

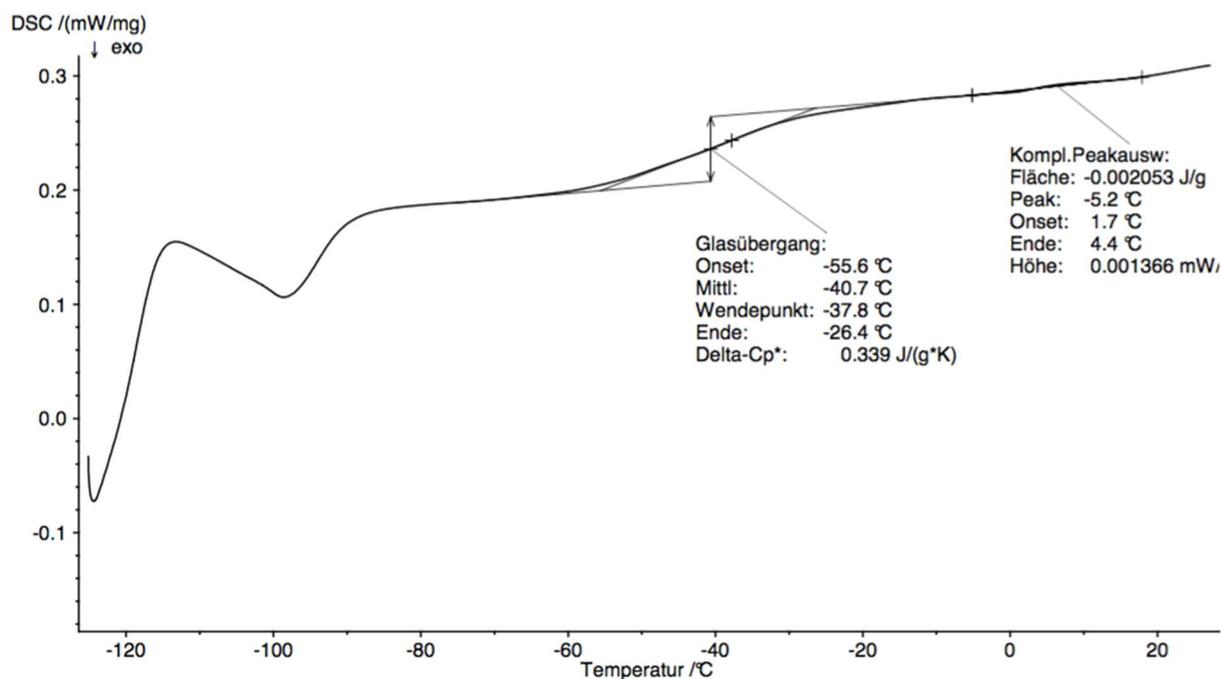


Abbildung 3-11: DSC Kurve von Poly(BMIm StySu). Der Temperaturbereich der Messung reichte von -120 °C bis +30 °C.

Eine Erklärung für diese niedrige Glasübergangstemperatur könnte sein, dass bei diesem Homopolymer das Anion das Polymerrückgrat bildet und das 1-Butyl-3-methyl imidazolium das Kation darstellt. Auch beim Homopolymer, welches das Tosylat als Gegenion besitzt, ist eine vergleichsweise niedrige Glasübergangstemperatur (19 °C) zu erkennen. Allerdings ist in diesem Fall das Butyl-substituierte Dimethylammoniummethylmethacrylat

Ergebnisse und Diskussion

der polymergebende Teil. Diese Homopolymere haben gemein, dass sie Benzolsulfonate und damit auch aromatische Systeme besitzen. In dem einen Fall besteht das Homopolymer aus dem polymerisierbaren Anion (dem Styrolsulfonat) und in dem anderen Fall ist das Tosylat das Gegenion zur positiv geladenen Polymerkette.

Die Glasübergangstemperaturen der anderen Polymere (bei denen sich lediglich das Anion ändert) liegen hingegen nah beieinander; 51 °C bis 57 °C. Die Anionen sind zwar verschieden, allerdings ähneln sich das Triflat und das Trifluoracetat sehr, weshalb ihre Glasübergangstemperaturen identisch sind. Somit ist ein Einfluss der Struktur des Gegenions auf die T_g in diesen Untersuchungen gegeben.

In der Abbildung 3-12 ist das Protonen NMR Spektrum des Poly(BMIm StySu) dargestellt.

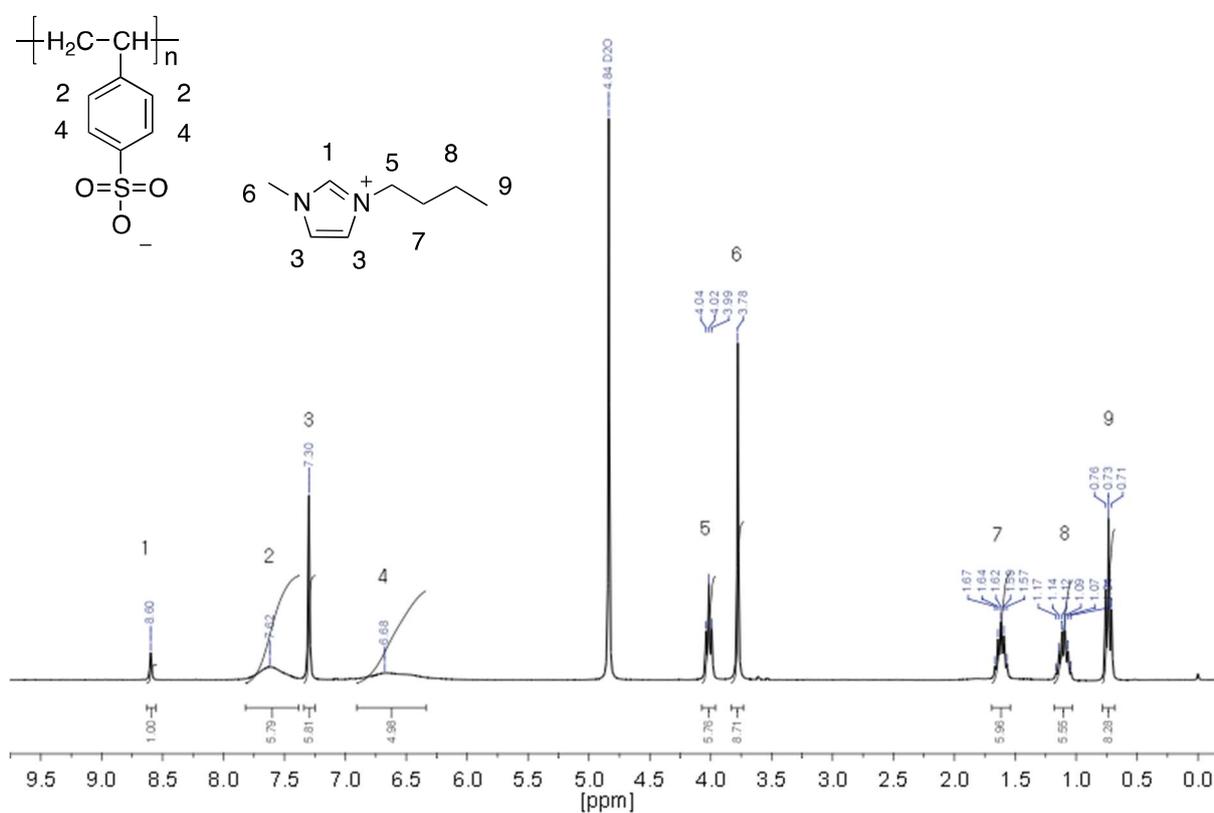


Abbildung 3-12: ^1H NMR Spektrum von Poly (1-Butyl-3-methylimidazolium styrolsulfonat) in D_2O .

Was bei dem Protonen NMR Spektrum des Homopolymers deutlich zu sehen ist, sind die scharfen Signale des 1-Butyl-3-methylimidazolium Ions. Im aliphatischen Bereich des NMR Spektrums von 0,7 bis 4,0 ppm sind die Protonen der Alkylkette sichtbar. Die breiten Signale bei 6,8 und 7,6 ppm sind den aromatischen Protonen des Styrolsulfonates zuzuordnen. Die Vinylprotonen zwischen 5,5 und 6,6 ppm sind aufgrund der vollständigen Polymerisation nicht mehr sichtbar.

Die polymerisierbare ionische Flüssigkeit 1-Butyl-3-methylimidazolium Styrolsulfonat wurde ebenfalls verwendet, um Copolymere herzustellen. Bei den Copolymeren lag als polymerisierbares Anion das 1-Butyl-3-methylimidazoliumstyrolsulfonat vor und als Kation entweder das 1-Vinyl-3-butylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imid oder das

Ergebnisse und Diskussion

N-[2-(Methacryloyloxy)ethyl]-*N*-butyl-*N,N*-dimethyl-ammoniumbis(trifluormethylsulfonyl)imid. Hergestellt wurden die Copolymere mittels einer Lösungspolymerisation, wobei als Lösungsmittel Acetonitril diente.

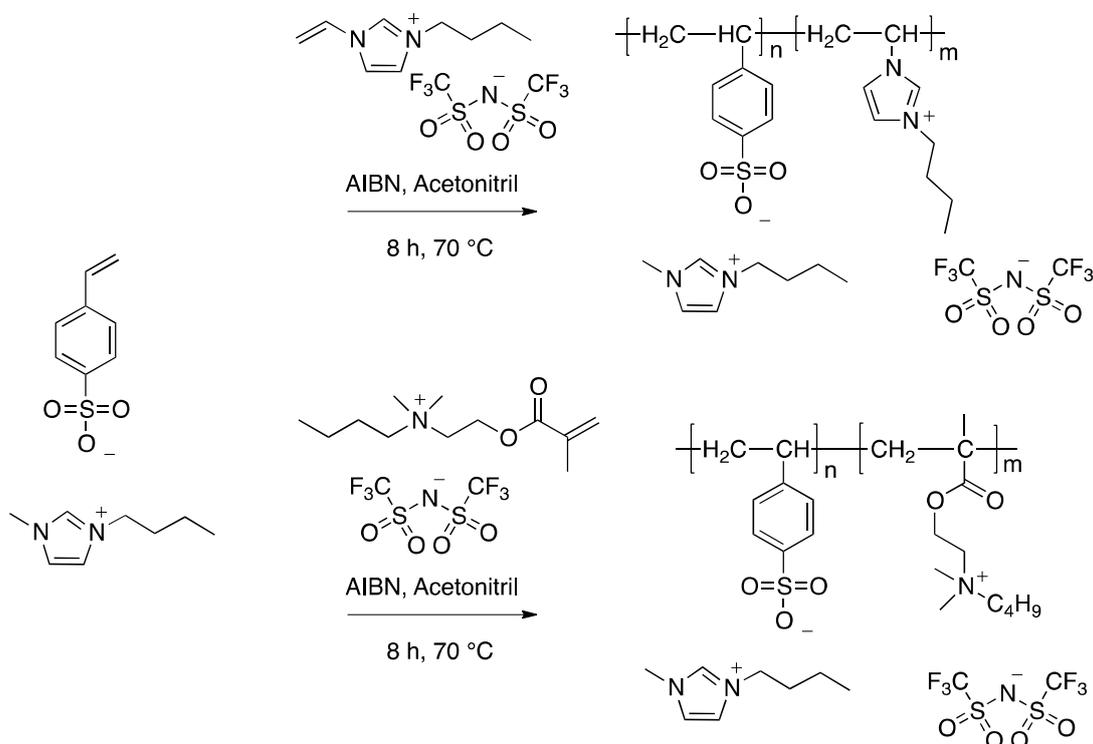


Abbildung 3-13: Thermisch initiierte freie radikalische Copolymerisation von 1-Butyl-3-methylimidazoliumstyrolsulfonat sowohl mit 1-Vinyl-3-butylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imid als auch mit *N*-[2-(Methacryloyloxy)ethyl]-*N*-butyl-*N,N*-dimethylammoniumbis(trifluormethylsulfonyl)imid in Acetonitril.

Dadurch, dass die hergestellten Copolymere unlöslich waren, konnten sie nicht via NMR Spektroskopie untersucht werden. Auch eine Molmassenbestimmung via Grenzviskositätsmessungen oder Gelpermeationschromatographie konnte aufgrund der Unlöslichkeit nicht vorgenommen werden. Deshalb wurden die Copolymere mittels IR und DSC Messungen untersucht.

In der Abbildung 3-14 ist das IR Spektrum der alternierenden Copolymere zu sehen. Aufgrund dessen, dass jeweils das 1-Butyl-3-methylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imid als Gegenion zur Polymerkette fungiert, sind die entsprechenden Banden sehr ähnlich ausgeprägt. Demnach sind die (ν C-F) Valenzschwingungen des Bis(trifluormethylsulfonyl)imids bei $1400\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ und bei $650\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ deutlich zu erkennen. Die (ν S=O) Valenzschwingungen bei $1370\text{-}1140\text{ cm}^{-1}$ werden sowohl von dem NTf₂ Anion hervorgerufen als auch von der Sulfonatgruppe des Styrolsulfonats. Die (ν C-H) Valenzschwingungen bei $3000\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$, bei $1470\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$ resultieren von den Alkylketten und die (ν C-H₃) Schwingung liegt bei $1370\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$. Die Banden bei $3100\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ sind charakteristisch für aromatische Systeme, verursacht von dem Styrolsulfonat. Die Carbonylbande des Methacrylats liegt bei $1780\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$. Die (ν C=N) Bande bei $1700\text{-}1480\text{ cm}^{-1}$ wird durch das Imidazol hervorgerufen, welches einmal Teil des Polymers ist und ebenfalls im Gegenion vorkommt.

Ergebnisse und Diskussion

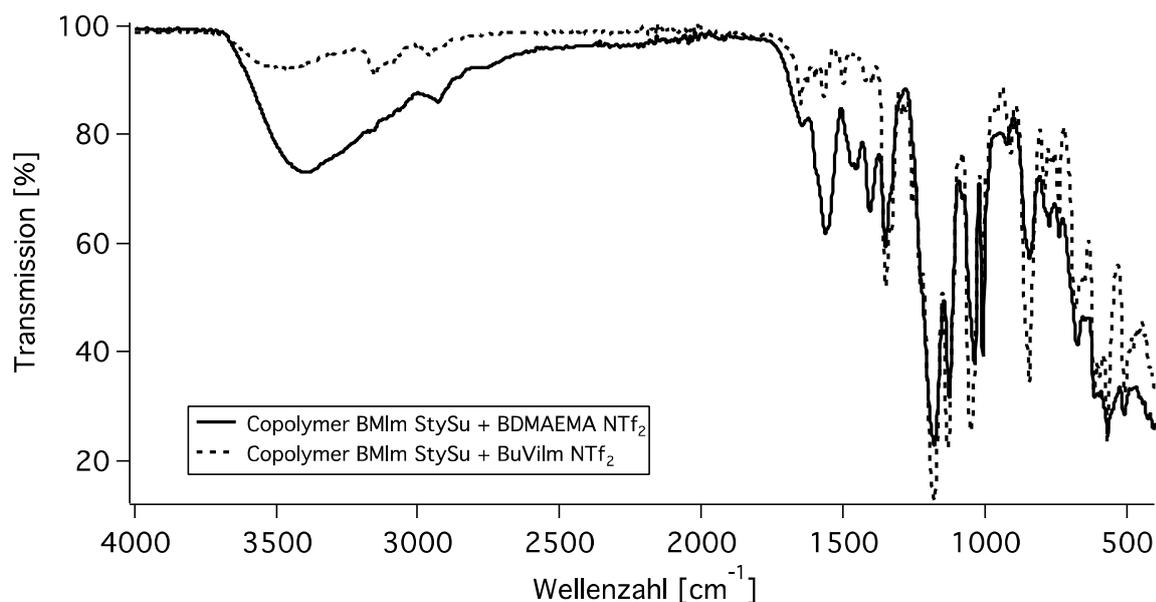


Abbildung 3-14: IR Spektrum der Copolymere im Vergleich.

Um bei den Copolymeren die Glasübergangstemperatur ohne Einfluss der ionischen Flüssigkeit 1-Butyl-3-methylimidazoliumbis(trifluormethylsulfon)imid zu bestimmen, wurde die IL durch Soxhlet Extraktion in Acetonitril entfernt. Die IL bildete die Gegenionen zu der bivalenten Polymerkette. In der Tabelle 3-3 sind die Glasübergangstemperaturen der Copolymere dargestellt; die Werte ähneln sich sehr, obwohl das Kation des Polymerrückgrats verschieden ist.

Tabelle 3-3: Glasübergangstemperaturen der Copolymere nach Soxhlet Extraktion.

Copolymer	
BMIm StySu + BuVilm NTf ₂	BMIm StySu + BDMAEMA NTf ₂
T _g [°C]	T _g [°C]
35	37

In der Abbildung 3-15 und in der Abbildung 3-16 sind vergleichend die ¹H NMR Spektren von 1-Butyl-3-methylimidazolium NTf₂ dargestellt. Zum einen als Rückstand nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels vom Extrakt der Soxhlet-Extraktion des Copolymers BMIm StySu+BuVilm NTf₂, zum andern als Vergleich die reine ionische Flüssigkeit ohne Verunreinigungen. In Abbildung 3-15 ist die extrahierte IL 1-Butyl-3-methylimidazoliumbis(trifluormethylsulfon)imid deutlich erkennbar. Charakteristisch sind die Protonen des Imidazoliumrings bei 7,7 – 9 ppm und die Signale der Alkylkette im aliphatischen Bereich bei 2 – 0,9 ppm. Die Zugehörigkeit der Protonen ist durch die Nummerierung wiedergegeben.

Ergebnisse und Diskussion

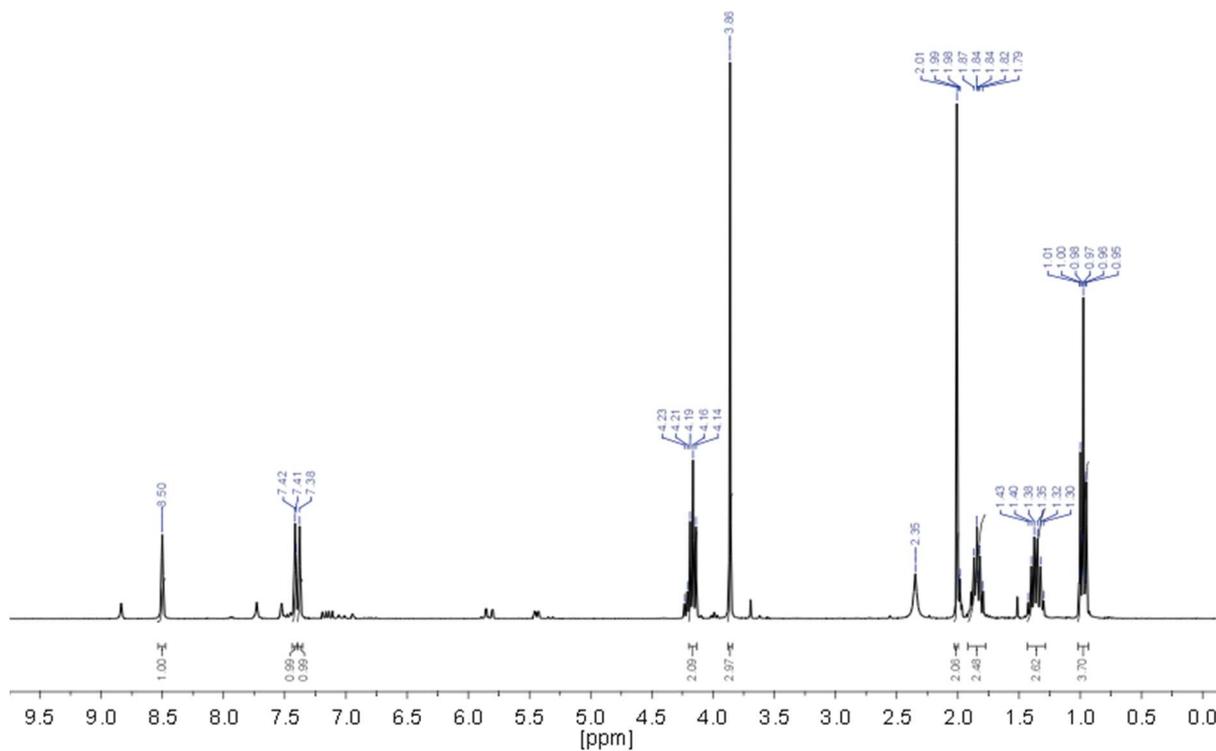


Abbildung 3-15: ^1H NMR Spektrum des Rückstands aus der Soxhlet-Extraktion von dem Copolymer BMIm StySu+ BuVIm NTf₂ gemessen in CD₃CN.

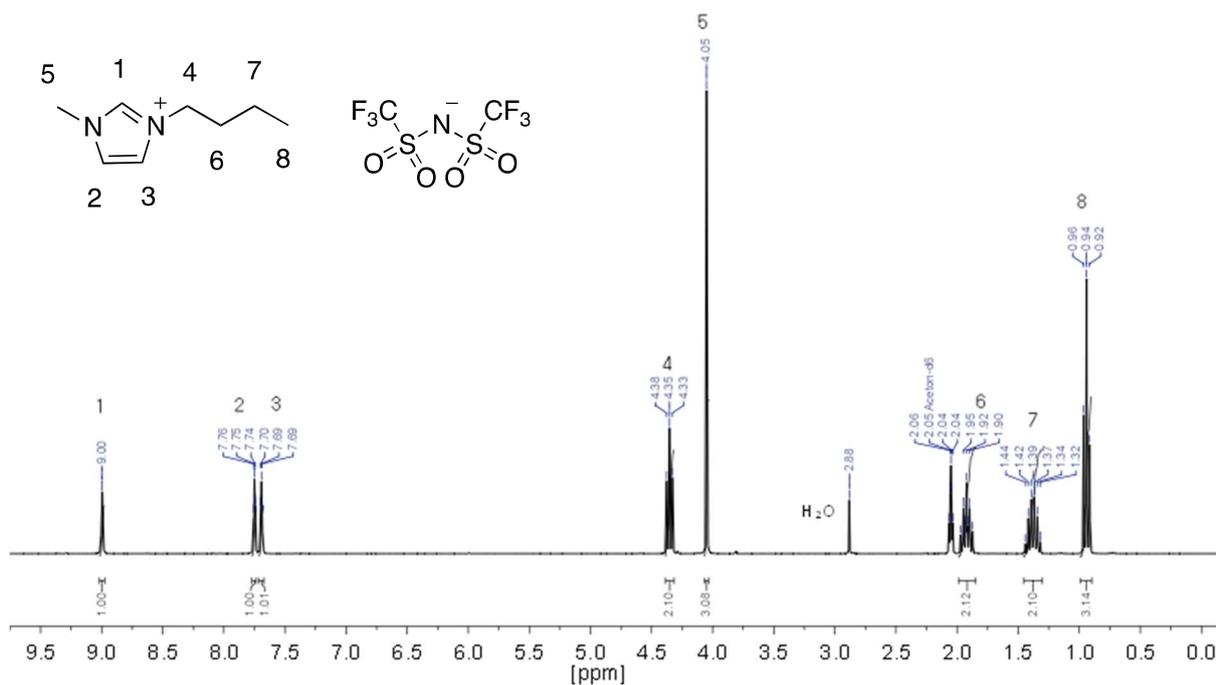


Abbildung 3-16: ^1H NMR Spektrum der ionischen Flüssigkeit BMIm NTf₂ gemessen in Aceton-d₆.

3.3 Polymeranaloge Reaktionen

Polyelektrolyte sind auf verschiedenen Wegen zugänglich. Ein Weg ist die freie radikalische Polymerisation einer ionischen Flüssigkeit mit einer polymerisierbaren funktionellen Gruppe (siehe Kapitel 3.2). In diesem Kapitel wird erörtert, wie zunächst das 2-Dimethylaminoethylmethacrylat thermisch polymerisiert wurde, um dieses daraufhin polymeranalog durch die Quaternisierung mit 1-Iodbutan und anschließendem Anionenaustausch zu modifizieren. In Abbildung 3-17 ist die Polymerisationsroute dargestellt. Die Anionenmetathese verlief unter Einsatz von Lithium bis(trifluormethylsulfonyl)imid, Kalium tris(pentafluorethyl) trifluorphosphat, Trifluormethansulfonsäure, Trifluoressigsäure und Kalium Acesulfamat.

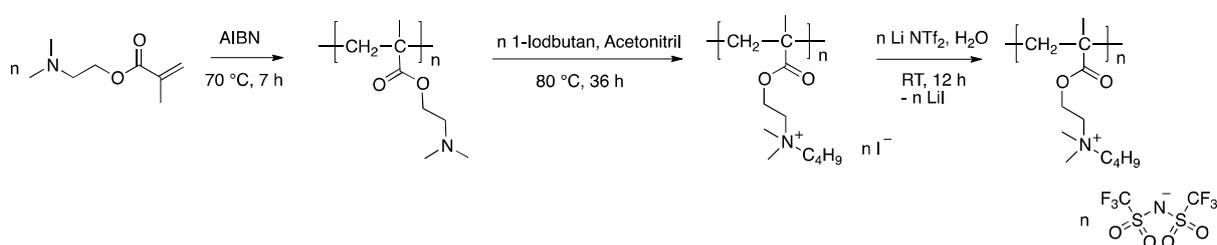


Abbildung 3-17: Polymerisation von 2-Dimethylaminoethylmethacrylat mit anschließender Quaternisierung mit 1-Iodbutan und Anionenmetathese mit z.B. Lithium bis(trifluormethylsulfonyl)imid.

Die Umsetzung des Poly(DMAEMA) mit dem Toluolsulfonsäurebutylester verlief etwas anders als die vorherigen polymeranalogen Reaktionen: Die Quaternisierung mit dem Toluolsulfonsäurebutylester führte direkt zum quaternisierten Polymer mit dem Tosylation als Gegenion zum positiv geladenen Polymer (siehe Abbildung 3-18).

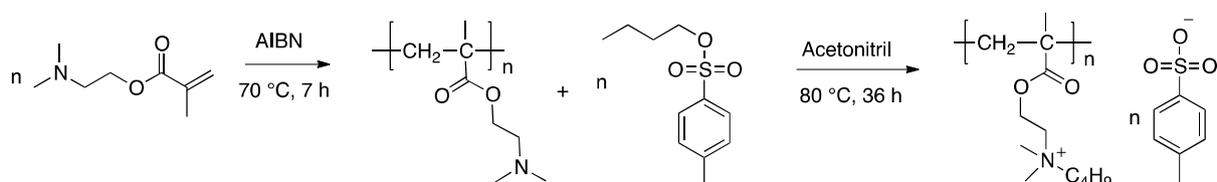


Abbildung 3-18: Polymerisation von 2-Dimethylaminoethylmethacrylat mit nachfolgender polymeranaloger Reaktion mit *p*-Toluolsulfonsäurebutylester.

Ein Vorteil der Polymerisation von 2-Dimethylaminoethylmethacrylat stellte die Möglichkeit der Bestimmung der Molmasse und des Dispersitätmittels anhand der Gelpermeationschromatographie dar.

Durch wiederholte GPC-Messungen mit PMMA als Standard wurde ein PDI von 2,3 ermittelt.

In der Tabelle 3-4 sind die Glasübergangstemperaturen und die Ausbeuten der polymeranalog hergestellten Polymere zusammengefasst. Abgesehen von Poly(BDMAEMA TOS) liegen die T_g s alle nahe beieinander: Zwischen 51 °C und 64 °C. Bei dem Polymer mit dem Tosylat als Gegenion liegt die T_g bei 21 °C. Die Glasübergangstemperaturen sind

Ergebnisse und Diskussion

vergleichbar mit denen der Homopolymere, die direkt mittels FRP polymerisiert wurden (siehe Tabelle 3-2).

Die in Tabelle 3-4 zusammengefassten Ausbeuten schwanken sehr und sind niedriger als die der direkt via FRP hergestellten Polymere (siehe Tabelle 3-2). Bei dem Poly(BDMAEMA NTf₂) ist die Ausbeute bei beiden Polymerisationswegen mit 98% bzw. 97% am höchsten. Bei dem Homopolymer Poly(BDMAEMA Ace) ist die Ausbeute mit 48% mit Abstand am niedrigsten. Dies könnte daran liegen, dass die Anionenmetathese in trockenem Aceton durchgeführt worden ist und Spuren von Wasser die Löslichkeit des [2-(Methacryloyloxy)ethyl] dimethylbutylammonium iodids verbessert hätten.

Tabelle 3-4: Übersicht über die Ausbeuten und Glasübergangstemperaturen der polymeranalog hergestellten Homopolymere.

Polymer (analog)	Ausbeute [%]	T _g [°C]
Poly(BDMAEMA NTf ₂)	97	51
Poly(BDMAEMA FAP)	93	64
Poly(BDMAEMA TfO)	76	58
Poly(BDMAEMA TfAc)	67	60
Poy(BDMAEMA Ace)	48	63
Poly(BDMAEMA TOS)	80	21

Tendenziell ist die Glasübergangstemperatur niedrig für Polymere mit einer geringen Molmasse. Die intrinsische Viskosität der Homopolymerlösungen bei unendlicher Verdünnung wird im folgenden Abschnitt diskutiert. So ist zu erkennen, dass das Poly(BDMAEMA TOS) eine geringe Grenzviskosität von $[\eta_{Huggins}] = 24 \text{ mL/g}$ hat.

3.4 Grenzviskosität

Im folgenden Abschnitt werden die Polymere, welche durch freie radikalische Polymerisation der ionischen Flüssigkeiten und durch polymeranaloge Reaktionen hergestellt worden sind, bezüglich der Grenzviskosität verglichen. Eine Untersuchung mittels Gelpermeationschromatographie kam für die Homopolymere basierend auf polymerisierbaren ionischen Flüssigkeiten nicht in Betracht, da die ionischen Strukturen – insbesondere das Bis(trifluormethylsulfonyl)imid und das Tris(pentafluorethyl)trifluorphosphat – sich negativ auf das Säulenmaterial ausgewirkt hätten.

Die löslichen Homopolymere wurden auf unterschiedlichen Syntheserouten hergestellt; wie in den vorherigen Kapiteln beschrieben. Um die Grenzviskosität zu bestimmen, wurden die Durchlaufzeiten der verschiedenen Polymerkonzentrationen gemessen. Die Viskositätszahl wurde dabei in Abhängigkeit von der Konzentration c [g/mL] ermittelt, wobei die Werte einen linearen Zusammenhang ergaben. Die Grenzviskosität wurde aus der Extrapolation für $c \rightarrow 0$ bestimmt. [ISE 91], [BRA 03]

Ergebnisse und Diskussion

In dieser Arbeit wurden zunächst polymerisierbare ionische Flüssigkeiten hergestellt, welche im Anschluss via freie radikalische Polymerisation polymerisiert worden sind. In der Abbildung 3-19 sind die Strukturen der Homopolymere angegeben. Bei dem Poly 1-Butyl-3-methylimidazolium styrolsulfonat (Poly(BMIM StySu)) stellte das Anion den polymerisierbaren Teil der ionischen Flüssigkeit dar. Dieses Monomer wurde in Lösung polymerisiert (siehe Abschnitt 3.2). Die anderen beiden Homopolymere waren das Poly *N*-[[2-(Methacryloyloxy)ethyl]-*N,N*-dimethyl-*N*-butylammoniumbis(trifluormethylsulfonyl)imid) (Poly(BDMAEMA NTf₂)) und das Poly 1-Butyl-3-vinylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imid (Poly(BuViIm NTf₂)). Bei den letztgenannten Homopolymeren war das Anion jeweils identisch und das Kation beinhaltete die polymerisierbare funktionelle Gruppe.

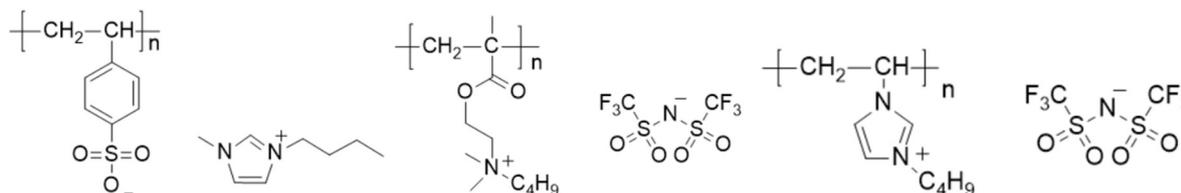


Abbildung 3-19: Strukturen der untersuchten Homopolymere basierend auf polymerisierbaren ionischen Flüssigkeiten.

In der Abbildung 3-20 und in der Abbildung 3-21 ist die Huggins- und die Schulz-Blaschke-Auftragung zu sehen; die Konzentration der Stammlösung war bei allen drei Homopolymeren jeweils 0,15 Mol/L. Das Poly(BMIM StySu) wurde in einer Stammlösung bestehend aus Wasser und [BMIm] Cl gelöst. Das Poly(BuViIm NTf₂) und das Poly(BDMAEMA NTf₂) konnten in 2-Butanon mit Lithium bis(trifluormethylsulfonyl)imid gelöst werden. Die Konzentration der jeweiligen Polymerlösungen betrug 1-5 mg/mL.

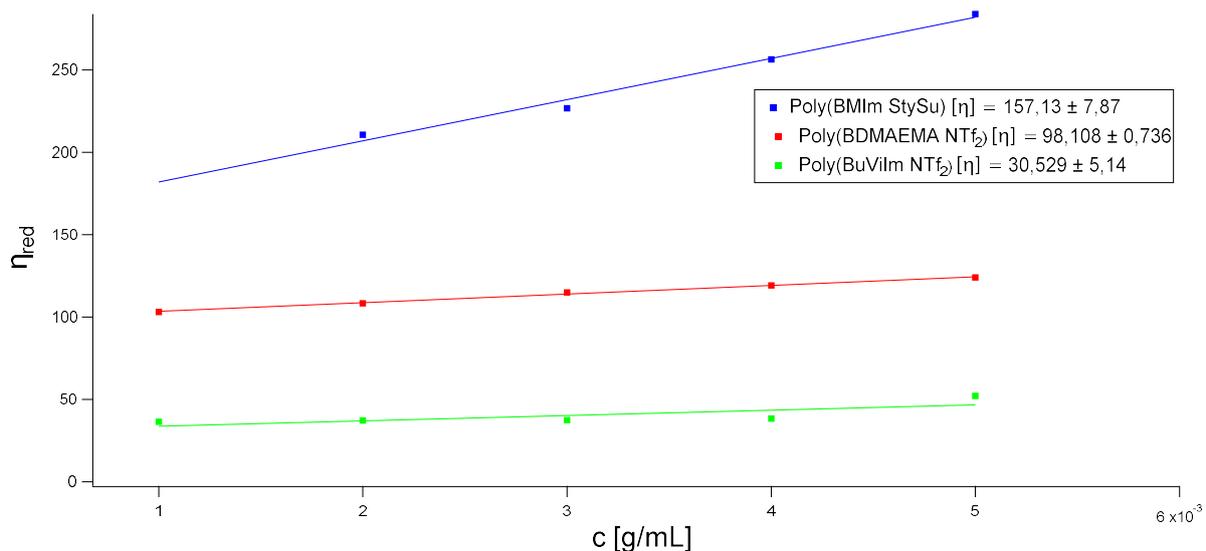


Abbildung 3-20: Huggins-Auftragung der Homopolymere Poly(BMIM StySu) gelöst in Wasser mit Zusatz von [BMIm]Cl; Poly(BuViIm NTf₂) und Poly(BDMAEMA NTf₂) jeweils

Ergebnisse und Diskussion

gelöst in 2-Butanon mit Zusatz von LiNTf₂. Die Konzentration der Stammlösung betrug 0,15 Mol/L.

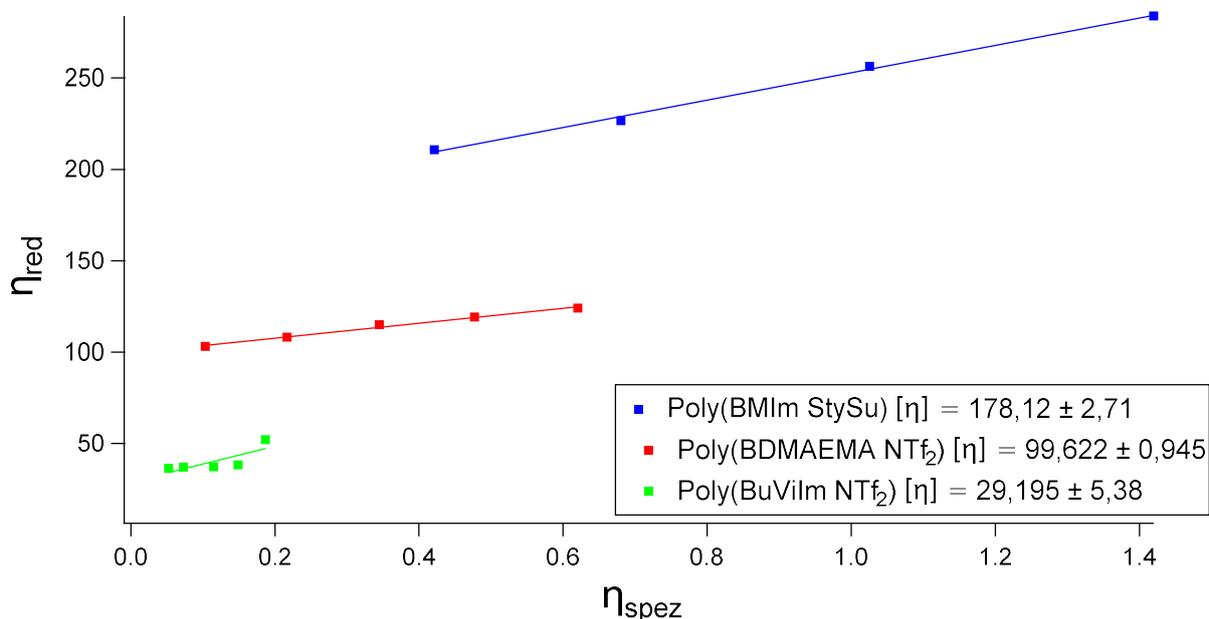


Abbildung 3-21: Schulz-Blaschke-Auftragung der Homopolymere Poly(BMIM StySu) gelöst in Wasser mit Zusatz von [BMIM]Cl, Poly(BuVilm NTf₂) und Poly(BDMAEMA NTf₂) jeweils gelöst in 2-Butanon mit Zusatz von LiNTf₂. Die Konzentration der Stammlösung betrug 0,15 Mol/L.

Die erste Messung des Poly(BMIM StySu) wich deutlich von den übrigen vier Messwerten ab, sodass diese nicht bei der Auswertung berücksichtigt wurde.

In der Tabelle 3-5 sind die Grenzviskositäten und das verwendete Lösungsmittel/ Salz Gemisch der Homopolymerlösungen angegeben.

Tabelle 3-5: Zusammenfassung der Grenzviskositätsmessungen der Homopolymere Poly(BMIM StySu), Poly(BuVilm NTf₂), Poly(BDMAEMA NTf₂).

Polymerlösung	Lösungsmittel / Salz	Grenzviskosität [mL/g]	
		[η _{Huggins}]	[η _{Schulz-Blaschke}]
Poly(BMIM StySu)	Wasser / [BMIM] Cl	157	178
Poly(BDMAEMA NTf₂)	2-Butanon / Li NTf ₂	98	100
Poly(BuVilm NTf₂)	2-Butanon / Li NTf ₂	31	29

Bei den Homopolymeren Poly(BDMAEMA NTf₂) und Poly(BuVilm NTf₂) liegen die Werte von der Huggins und der Schulz-Blaschke Darstellung sehr nah beieinander. Der Grund dafür könnte sein, dass bei diesen Polyelektrolyten das Kation die Polymerkette bildet und das Bis(trifluormethylsulfon)imid als Gegenion fungiert. Zudem wurden beide Polymere in 2-Butanon (mit Lithium bis(trifluormethylsulfon)imid als Salz) gelöst. Bei

Ergebnisse und Diskussion

dem Poly(BMIM StySu) hingegen war Wasser das Lösungsmittel und [BMIm] Cl das Salz. Die Werte der Huggins und der Schulz-Blaschke Auftragung liegen nicht so nah beieinander, wie es bei den anderen Homopolymeren der Fall ist. Zum einen wurden vier Messwerte genommen, um die Grenzviskosität zu ermitteln, zum anderen bildet das Poly Styrolsulfonat das Rückgrat der Polymerkette und das 1-Butyl-3-methylimidazolium das Gegenion. Aufgrund der unterschiedlichen Struktur der Homopolymere und der verschiedenen Lösungsmittel kommen somit die verschiedenen Werte zu Stande. Das Löslichkeitsverhalten hat ebenfalls einen Einfluss auf die Grenzviskositätsmessung. So quoll das Poly(BMIM StySu) in dem Lösungsmittel/ Salz Gemisch zunächst auf, bevor es komplett gelöst war. Das Poly(BDMAEMA NTf₂) und das Poly(BuVilm NTf₂) hingegen waren nach kurzer Zeit vollständig in 2-Butanon/ Li NTf₂ Gemisch gelöst.

Um den Einfluss von einer anderen Polymerisationsroute auf die Grenzviskosität vergleichend darzustellen, wurden zudem Polymerlösungen von polymeranalog hergestellten Homopolymeren untersucht (siehe Abschnitt 3.3). In der Tabelle 3-6 sind die unterschiedlichen Polymere, das verwendete Lösungsmittel und der entsprechende Salz-Zusatz angegeben. Die Tabelle 3-6 dient zur Übersicht über die verschiedenen Homopolymerlösungen und die jeweiligen Salze, die zur Grenzviskositätsmessung verwendet worden sind.

Tabelle 3-6: Überblick über die unterschiedlichen Salze für die Grenzviskositätsmessungen von Poly(BDMAEMA) mit verschiedenen Anionen.

Polymer	Lösungsmittel	Salz-Zusatz
Poly(BDMAEMA NTf₂)	Acetonitril	BMIm NTf ₂
Poly(BDMAEMA FAP)	Acetonitril	K FAP
Poly(BDMAEMA TfO)	Acetonitril	BMIm TfO
Poly(BDMAEMA TfAc)	Acetonitril	BMIm TfAc
Poly(BDMAEMA TOS)	Acetonitril	BMIm TOS
Poly(BDMAEMA Ace)	Acetonitril	K Ace

In der Abbildung 3-22 und der Abbildung 3-23 ist einmal die Huggins (η_{red} gegen c) und einmal die Schulz-Blaschke-Auftragung (η_{red} gegen η_{spez}) zu sehen. Die Stammlösungen bei allen Messreihen bestand aus Acetonitril mit einer 0,05 molaren Lösung des entsprechenden Salzes. Die Konzentrationen des Polymers betrug 0,5 bis 2,5 mg/mL in der Lösung.

Ergebnisse und Diskussion

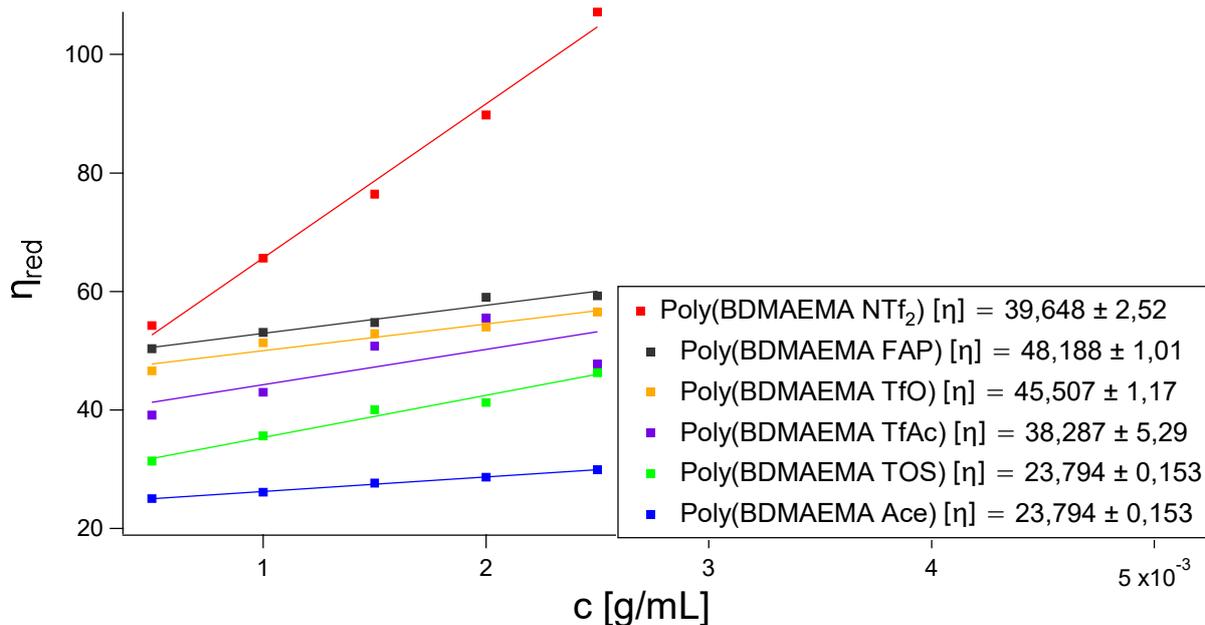


Abbildung 3-22: Huggins-Auftragung der Homopolymere Poly(BDMAEMA NTf₂), Poly(BDMAEMA FAP), Poly(BDMAEMA TfO), Poly(BDMAEMA TfAc), Poly(BDMAEMA TOS), Poly(BDMAEMA Ace), welche in Acetonitril und dem entsprechenden Salz gelöst waren (siehe Tabelle 3-6).

In Tabelle 3-7 sind die Ergebnisse der Grenzviskositätsmessungen zusammengefasst. Bis auf das Homopolymer Poly(BDMAEMA NTf₂) stimmen die Ergebnisse der übrigen Polymere der Huggins- und der Schulz-Blaschke-Auftragung überein. Die Diskrepanz der Ergebnisse des Homopolymers Poly(BDMAEMA NTf₂) zur vorangegangenen Messung lässt sich durch das unterschiedliche Lösungsmittel, bzw. durch die unterschiedliche Konzentration der Polymerlösung erklären.

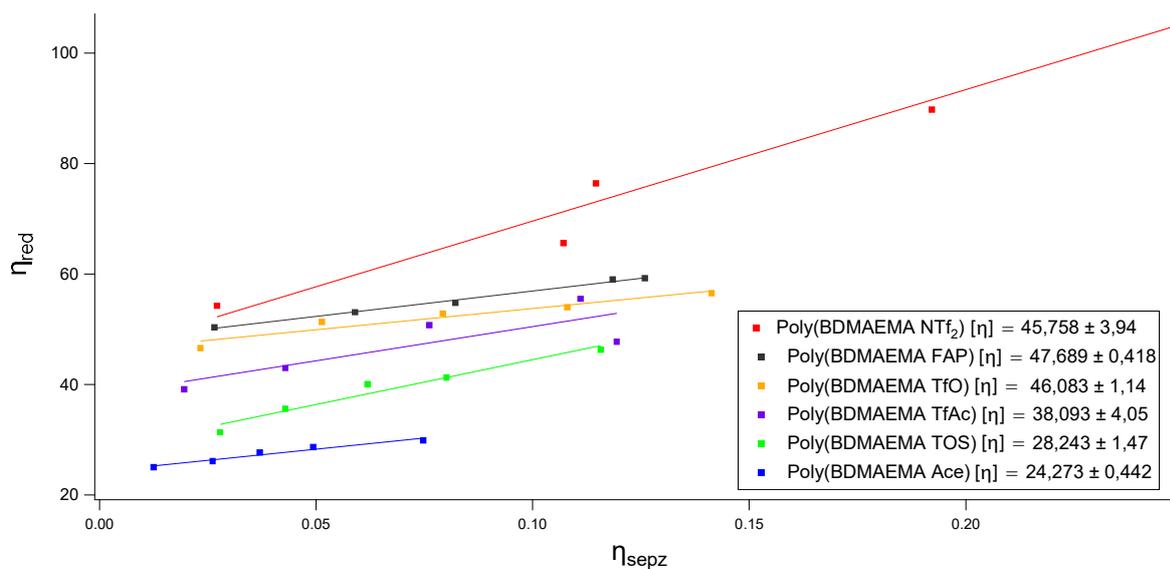


Abbildung 3-23: Schulz-Blaschke-Auftragung der Homopolymere Poly(BDMAEMA NTf₂), Poly(BDMAEMA FAP), Poly(BDMAEMA TfO), Poly(BDMAEMA TfAc), Poly(BDMAEMA TOS), Poly(BDMAEMA Ace) in Acetonitril. Der Salz-Zusatz ist in der Tabelle 3-6 wiedergegeben.

Ergebnisse und Diskussion

Bei der ersten Messreihe in 2-Butanon betrug die Konzentration der Stammlösung 0,15 Mol/L. Bei der zweiten Messreihe in Acetonitril hingegen betrug die Konzentration der Stammlösung 0,05 Mol/L. Zudem ist die Molmasse bei polymeranalog hergestellten Homopolymeren kleiner als bei dem Homopolymer, welches direkt aus der polymerisierbaren ionischen Flüssigkeit hergestellt worden ist. Dies spiegelt sich in der wesentlich geringeren Grenzviskosität wider. Bei der direkten Polymerisation von Poly(BDMAEMA NTf₂) war $[\eta_{Huggins}] = 100$ mL/g und bei der polymeranalog hergestellten Poly(BDMAEMA NTf₂) betrug $[\eta_{Huggins}] = 40$ mL/g.

Tabelle 3-7: Zusammenfassung der Huggins- und der Schulz-Blaschke-Auftragung.

Polymerlösung in Acetonitril	Grenzviskosität [mL/g]	
	$[\eta_{Huggins}]$	$[\eta_{Schulz-Blaschke}]$
Poly(BDMAEMA NTf₂)	40	46
Poly(BDMAEMA FAP)	48	48
Poly(BDMAEMA TfO)	46	46
Poly(BDMAEMA TfAc)	38	38
Poly(BDMAEMA TOS)	24	28
Poly(BDMAEMA Ace)	24	24

Bei den anderen Homopolymeren sind die Werte aus der Huggins und der Schulz-Blaschke Auftragung sehr ähnlich, Anders als bei dem Poly(BMIM StySu) differieren die Werte kaum. Bei dem Poly(BMIM StySu) hingegen lag $[\eta_{Huggins}]$ bei 157 mL/g und $[\eta_{Schulz-Blaschke}] = 178$ mg/L. Bei den Homopolymeren, die als polymerisierbares Kation das Poly([2-(Methacryloyloxy)ethyl] dimethylbutylammonium enthalten, liegen die Werte der Grenzviskosität zwischen 24 mL/g (Acesulfamat-Anion) und 48 mL/g (FAP Anion). Der Grund für diese Diskrepanz könnte der vergleichsweise größere Molekülradius des FAP Anions sein. ^[VOR 18]

Zusätzlich zu den oben erwähnten Homopolymeren wurden ebenfalls die Homo- und Copolymere hinsichtlich der Grenzviskosität untersucht, welche eine Trimethylsilylmethyl-Einheit aufwiesen. ^[STR 20]

Ergebnisse und Diskussion

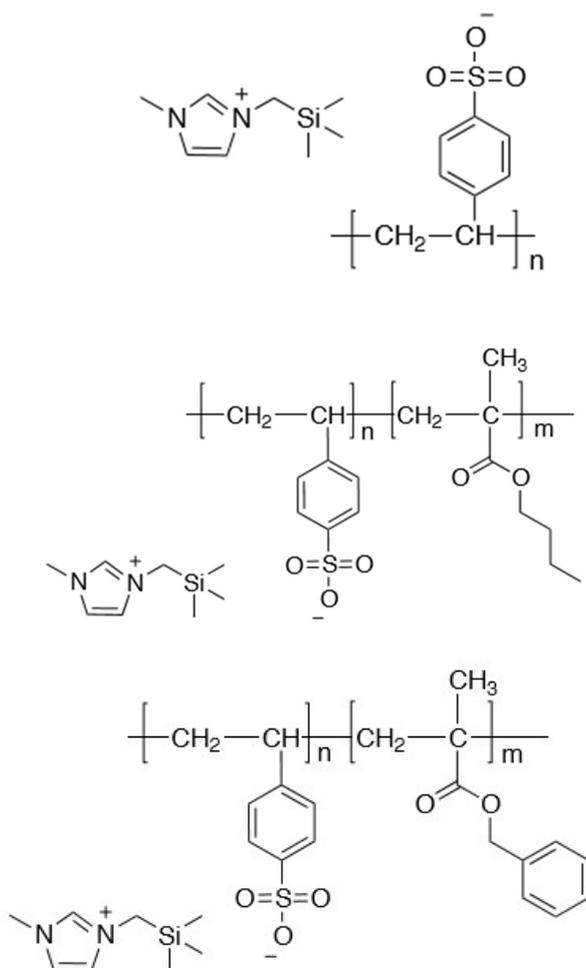


Abbildung 3-24: Chemische Strukturen des untersuchten Homopolymers Poly (TMSM MIm StySu) und der entsprechenden Copolymere mit Butyl- oder Benzylmethacrylat.

In diesem Fall bestand das Homopolymer aus Poly(1-Trimethylsilylmethyl-3-methylimidazolium Styrolsulfonat) und das Copolymer aus Poly(1-Trimethylsilylmethyl-3-methylimidazolium Styrolsulfonat) mit Benzyl- bzw. Butylmethacrylat. Die chemischen Strukturen sind in Abbildung 3-24 dargestellt. Gemessen wurden das Homopolymer und die Copolymere in einer Mischung aus DMSO und Wasser. Als Salz diente die ionische Flüssigkeit 1-Trimethylsilylmethyl-3-methylimidazoliumchlorid mit einer Konzentration von 0,05 Mol/L. ^[STR20]

Das Gegenion des negativ geladenen Polymers stellte das 1-Trimethylsilylmethyl-3-methylimidazolium dar. Die Trimethylsilylmethyl-Einheit war demnach nicht Teil des Polymerrückgrats, sondern fungierte als frei bewegliches Gegenion.

In Abbildung 3-25 und Abbildung 3-26 sind jeweils die Huggins-Auftragung und die Schulz-Blaschke-Auftragung dargestellt.

Ergebnisse und Diskussion

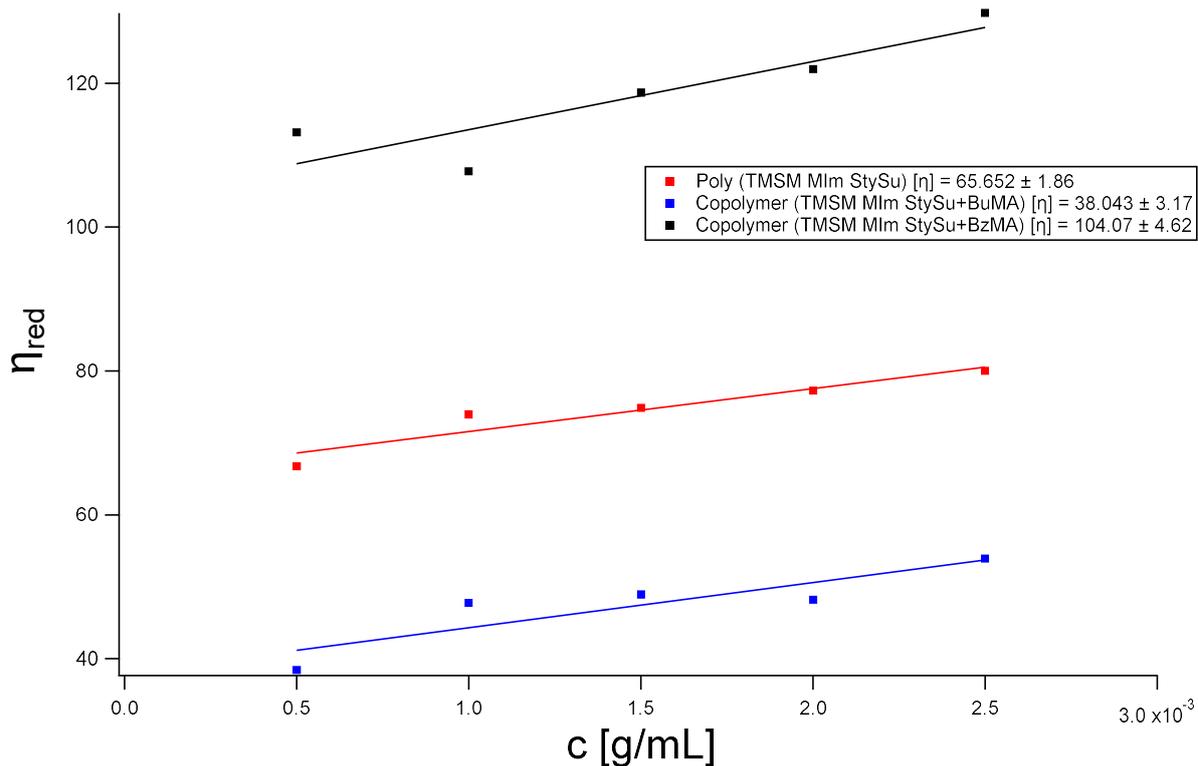


Abbildung 3-25: Huggins-Auftragung des Homopolymers Poly (TMSM MIm StySu) und der Copolymere mit Butyl- oder Benzylmethacrylat. In der Tabelle 3-8 sind die entsprechenden Salzkonzentrationen aufgelistet.

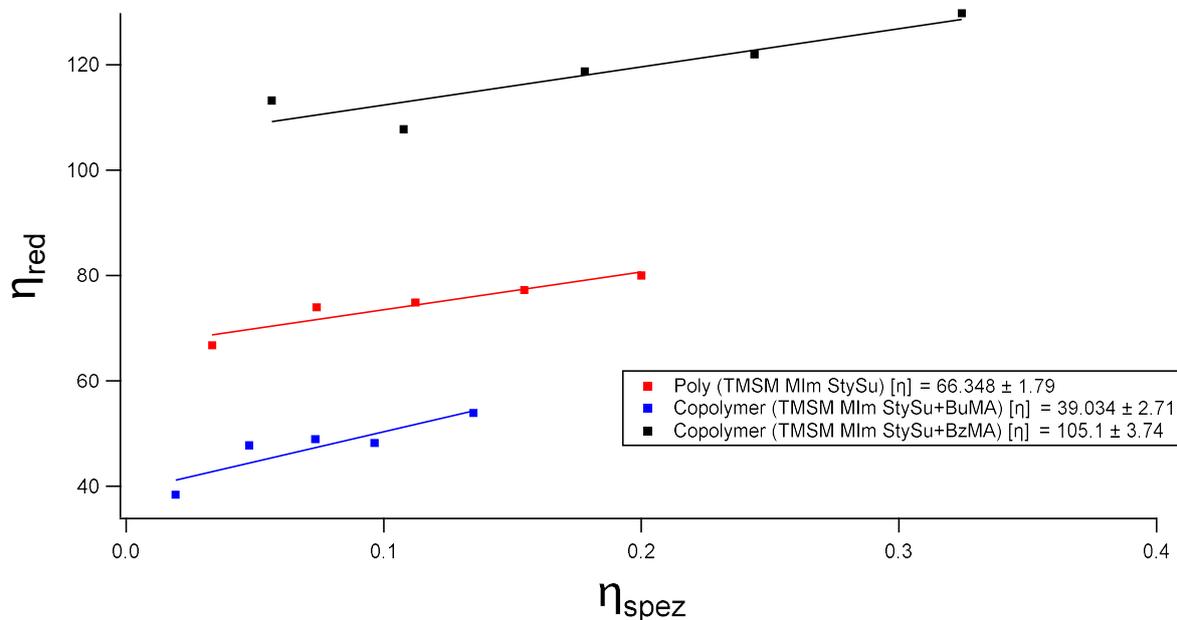


Abbildung 3-26: Schulz-Blaschke-Auftragung des Homopolymers Poly (TMSM MIm StySu) und der Copolymere mit Butyl- oder Benzylmethacrylat. In der Tabelle 3-8 sind die verwendeten Salz-Zusätze wiedergegeben.

Ergebnisse und Diskussion

Das Interessante ist, dass die Werte der Grenzviskosität des Homopolymers stark von den Werten der Copolymere abweichen. Die Streuung der Grenzviskosität könnte ihre Ursache darin haben, dass bei den Copolymeren in einem anderen Verhältnis von DMSO zu Wasser besser löslich waren.

In der Tabelle 3-8 sind die Messergebnisse zusammenfassend dargestellt. Bei dem Homopolymer Poly(BMIM StySu), welches eine vergleichbare Struktur zu dem Poly(TMSM MIm StySu) aufweist, lagen die Werte bei etwa 160 mL/g und 180 mL/g. Lediglich das Copolymer Copoly(TMSM MIm StySu + BzMA) zeigt mit $[\eta_{\text{Huggins}}]=104$ mL/g und $[\eta_{\text{Schulz-Blaschke}}]=105$ mL/g ein ähnliches Verhalten.

Tabelle 3-8: Zusammenfassung der Grenzviskositätsmessungen der Homopolymere und Copolymere basierend auf Styrolsulfonat mit einer Trimethylsilylmethyl-Einheit.

Polymerlösung	Lösungsmittel / Salz-Zusatz	Grenzviskosität [mL/g]	
		$[\eta_{\text{Huggins}}]$	$[\eta_{\text{Schulz-Blaschke}}]$
Poly(TMSM MIm StySu)	DMSO:Wasser (9:1 v:v) / [TMSM MIm] Cl	66	66
Copoly(TMSM MIm StySu + BuMA)	DMSO:Wasser (7:3 v:v) / [TMSM MIm] Cl	38	39
Copoly(TMSM MIm StySu + BzMA)	DMSO:Wasser (7:3 v:v) / [TMSM MIm] Cl	104	105

Zudem wurden Homo- und Copolymere hergestellt, bei denen die Trimethylsilylmethyl-Einheit Teil des Polymers war. Das Polymer basierte auf 1-Vinylimidazol und wurde mit 1-Trimethylsilylmethyl iodid quaternisiert, bevor die Anionenmetathese mit Lithium bis(trifluormethylsulfonyl)imid stattfand. In der Abbildung 3-27 sind die chemischen Strukturen des Homopolymers und der Copolymere abgebildet.

Ergebnisse und Diskussion

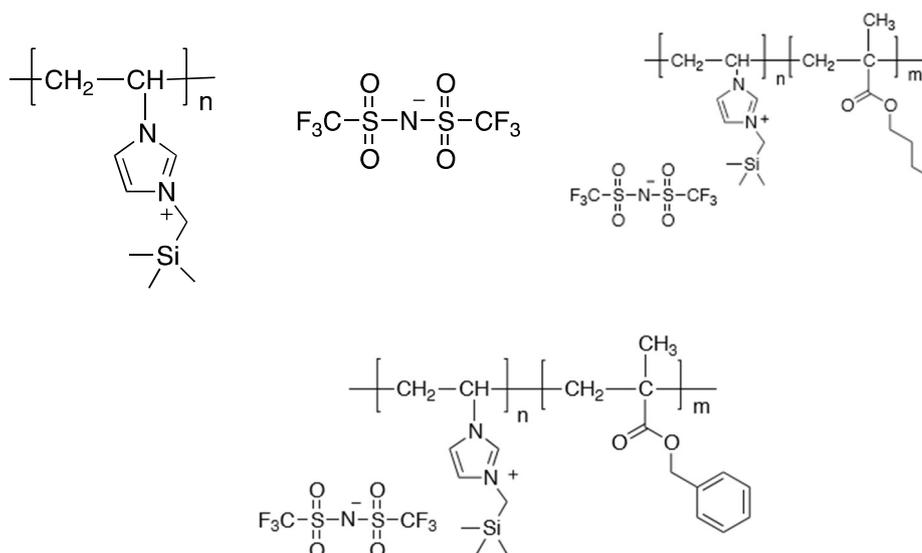


Abbildung 3-27: Chemische Strukturen des untersuchten Homopolymers Poly (TMSM ViIm NTf₂) und der entsprechenden Copolymere mit Butyl- oder Benzylmethacrylat.

Die Messbedingungen waren vergleichbar mit den Homo- und Copolymeren mit einer Styrolsulfonat-Einheit. Auch hier wurde eine Mischung aus DMSO und Wasser verwendet, allerdings mit Lithium bis(trifluormethylsulfonyl)imid als Salz, welches in einer Konzentration von 0,05 Mol/L vorlag.

In der Abbildung 3-28 und der Abbildung 3-29 sind die Huggins-Auftragungen und Schulz-Blaschke-Auftragungen dargestellt. Bei dem Poly(BuViIm NTf₂) sind die Werte mit ca. 30 mg/L vergleichbar mit den Werten des Copolymers Copoly(TMSM ViIm NTf₂+ BzMA). Wie in der Tabelle 3-9 zu sehen, weichen die Werte der Grenzviskosität sehr voneinander ab. Auch hier könnte das unterschiedliche Verhältnis von Wasser zu DMSO der Grund dafür sein.

Tabelle 3-9: Zusammenfassung der Grenzviskositätsmessungen der Homopolymere und Copolymere basierend auf 1-Vinylimidazol mit einer Trimethylsilylmethyl-Einheit.

Polymerlösung	Lösungsmittel / Salz-Zusatz	Grenzviskosität [mL/g]	
		$[\eta]_{Huggins}$	$[\eta]_{Schulz-Blaschke}$
Poly(TMSM ViIm NTf₂)	DMSO:Wasser (9:1 v:v) / LiNTf ₂	122	124
Copoly(TMSM ViIm NTf₂+ BuMA)	DMSO:Wasser (7:3 v:v) / LiNTf ₂	8	10
Copoly(TMSM ViIm NTf₂+ BzMA)	DMSO:Wasser (7:3 v:v) / LiNTf ₂	39	40

Ergebnisse und Diskussion

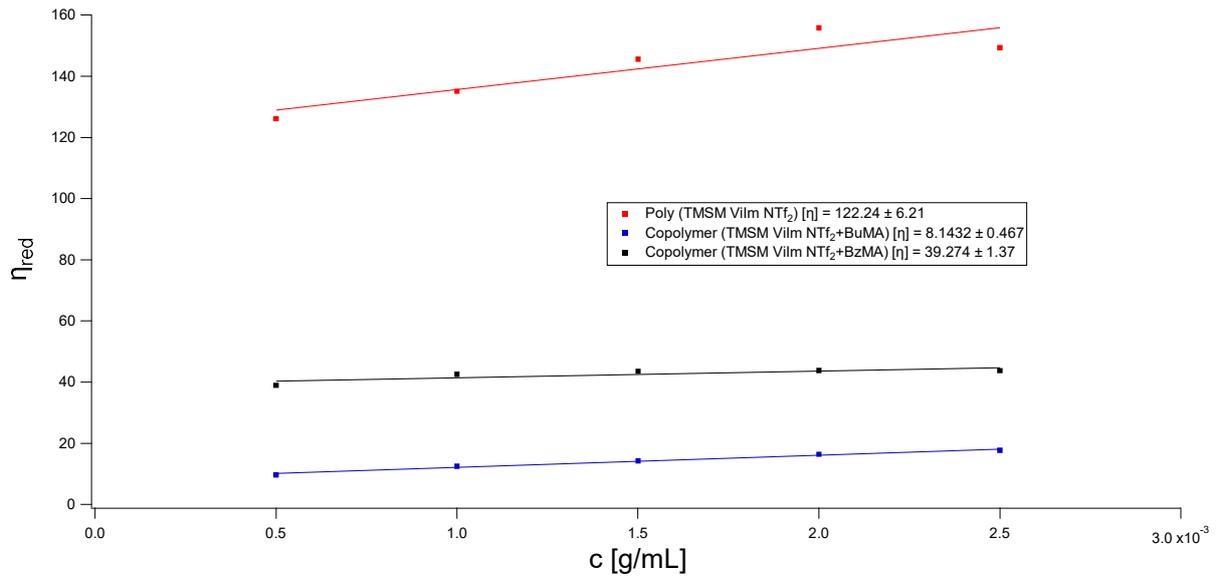


Abbildung 3-28: Huggins-Auftragung des Homopolymers (Poly TMSM Vilm NTf₂) und der Copolymerere mit Butyl- und Benzylmethacrylat. In der Tabelle 3-9 sind die verwendeten Salz-Zusätze aufgelistet.

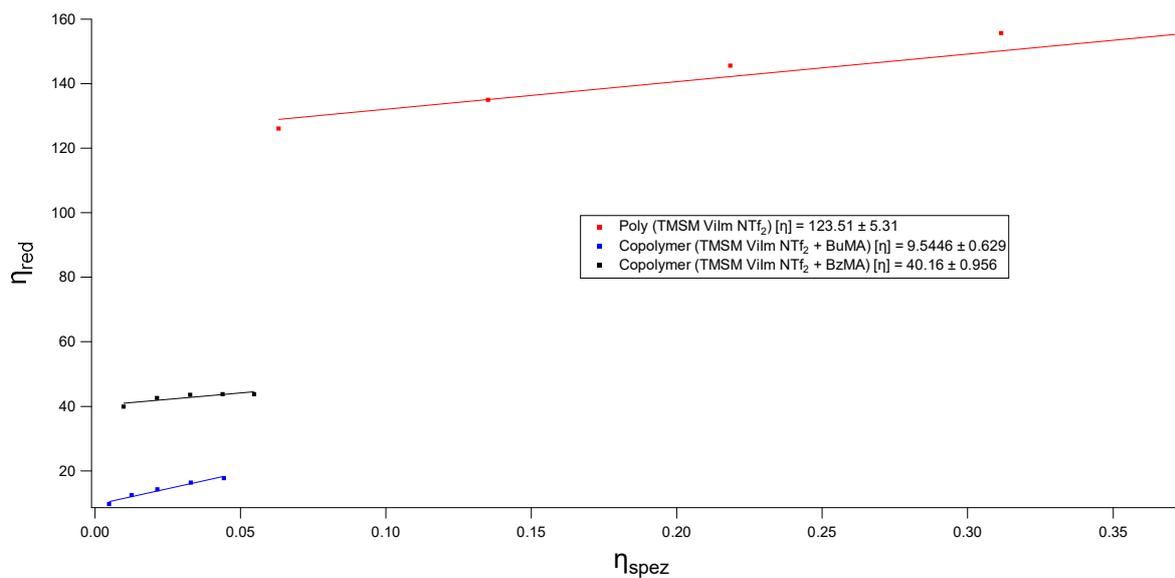


Abbildung 3-29: Schulz-Blaschke-Auftragung des Homopolymers (Poly TMSM Vilm NTf₂) und der Copolymerere mit Butyl- und Benzylmethacrylat. In der Tabelle 3-9 sind die verwendeten Salz-Zusätze wiedergegeben.

3.5 Synthese von bifunktionellen polymerisierbaren ionischen Flüssigkeiten als Ausgangsmaterialien für Netzwerke

Zur Synthese der ionischen Flüssigkeiten mit zwei polymerisierbaren funktionellen Gruppen wurde zunächst das Monomer 2-(Dimethylamino)ethylmethacrylat mit 1,4-Diiodbutan umgesetzt, bevor der Anionenaustausch mit (z.B.) Lithium bis(trifluormethylsulfonyl)imid erfolgen konnte (siehe Abbildung 3-30).

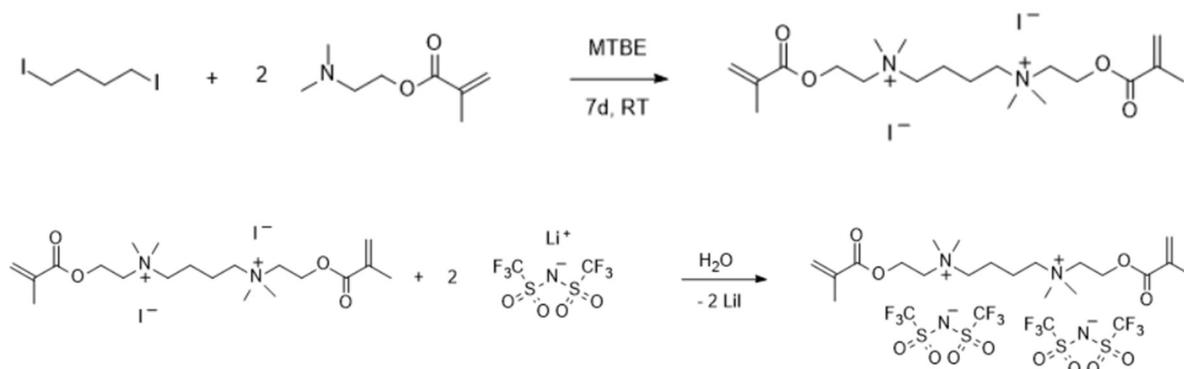


Abbildung 3-30: Quaternisierung des 2-(Dimethylamino)ethylmethacrylats mit 1,4-Diiodbutan und anschließende Anionenmetathese zur Synthese von ionischen Flüssigkeiten mit zwei polymerisierbaren Gruppen.

Dadurch, dass diese Monomere über zwei polymerisierbare Gruppen verfügten, bildeten diese bei der Polymerisation Netzwerke aus, welche anders als lösliche Polymere charakterisiert werden mussten. Dazu diente unter anderem die IR-Spektroskopie, die DSC und die DMA von Filmen (siehe Abschnitt 3.6). In der Tabelle 3-10 sind die Ausbeuten und die Ergebnisse der DSC Messungen zusammengefasst. Auffällig ist, dass sich die Ausbeuten bei dem FAP Anion und dem NTf₂ Anion stark ähneln. Bei beiden Synthesen wurde eine Ausbeute von 92% bzw. 94% erreicht. Bei der Anionenmetathese mit der Trifluormethansulfonsäure bzw. mit dem Trifluoracetat wurde eine geringere Ausbeute von 74% erzielt. Die Ursache dafür liegt in den unterschiedlichen Syntheseverfahren. Die Synthesen wurden analog zu Kap. 3.1 durchgeführt. Sowohl das Di-DMAEMA Butan FAP, das Di-DMAEMA Butan TfO und das Di-DMAEMA Butan TfAc lagen als Feststoffe vor; lediglich das Di-DMAEMA Butan NTf₂ war eine hochviskose Flüssigkeit.

Tabelle 3-10: Zusammenfassung der Ausbeuten und Glasübergangstemperaturen der bifunktionellen ILs.

Bifunktionelle IL	Ausbeute [%]	T _g / T _m [°C]
Di-DMAEMA Butan FAP	92	T _m : 69
Di-DMAEMA Butan TfO	74	T _g : -44 / T _m : 56
Di-DMAEMA Butan TfAc	74	T _g : -47 / T _m : 102
Di-DMAEMA Butan NTf ₂	94	T _g : -35

Ergebnisse und Diskussion

In der Abbildung 3-31 sind die IR Spektren der verschiedenen ionischen Flüssigkeiten mit zwei polymerisierbaren funktionellen Gruppen dargestellt. Als erstes fallen die Vergleichbarkeiten in den Spektren der unterschiedlichen Monomere auf, was auf die ähnlichen Strukturen zurückzuführen ist. Die Unterschiede sind in den Anionen gegeben. Charakteristisch für alle Verbindungen sind die ausgeprägten aliphatischen Banden bei 1150 bis 1060 cm^{-1} . Die ν C-F Schwingungen bei 1400 bis 1000 cm^{-1} und bei 650 bis 400 cm^{-1} sind ebenfalls bei allen ionischen Flüssigkeiten ausgeprägt. Die ν S=O Schwingung der Sulfonylgruppe bei 1370 bis 1075 cm^{-1} tritt hingegen nur bei der IL mit zwei polymerisierbaren funktionellen Gruppen mit NTf₂ als Gegenion und ein wenig schwächer bei der IL mit zwei polymerisierbaren funktionellen Gruppen mit TfO als Gegenion auf. Die ν O-H Bande bei 3500 bis 2500 cm^{-1} der Carbonsäure ist bei der bifunktionellen IL, welche das TfAc als Gegenion besitzt typisch.

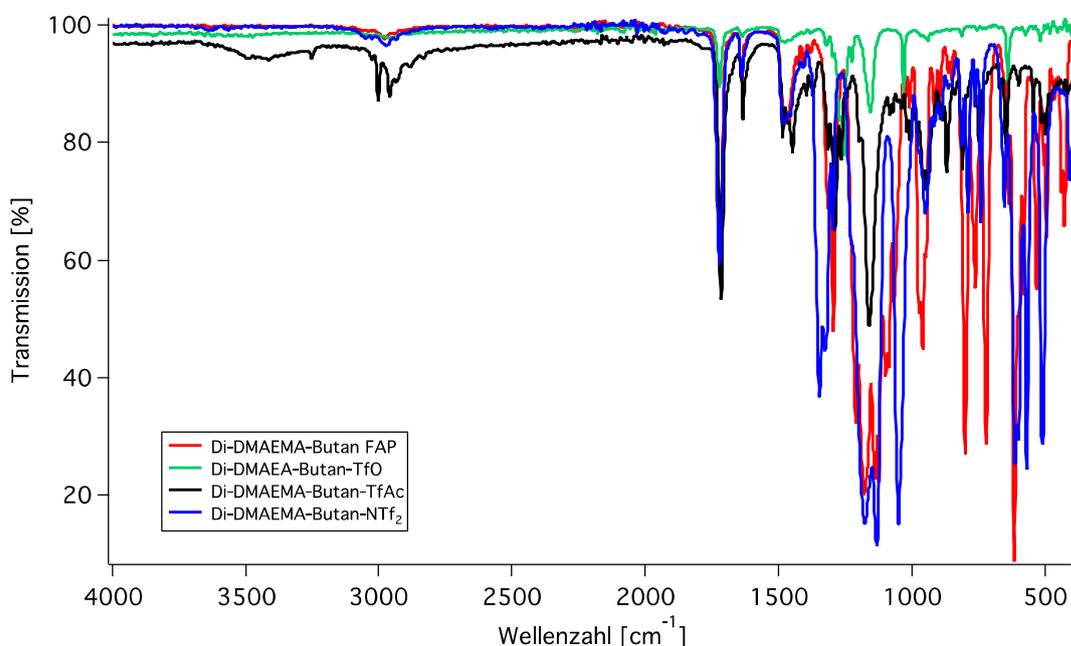


Abbildung 3-31: IR Spektren der bifunktionellen ionischen Flüssigkeiten.

Die Untersuchung an der Photo-DSC (siehe Abschnitt 3.6) konnte ebenfalls durchgeführt werden, allerdings unter der Prämisse, dass die Monomere mit zwei polymerisierbaren funktionellen Gruppen in den entsprechenden ionischen Flüssigkeiten gelöst vorlagen. Das Kation der entsprechenden ionischen Flüssigkeiten war das 1-Butyl-3-methylimidazolium. Das Anion war das gleiche wie bei den polymerisierbaren ionischen Flüssigkeiten mit zwei polymerisierbaren funktionellen Gruppen: Tris(pentafluorethyl)trifluorphosphat (FAP), Triflat (TfO), Trifluoracetat (TfAc), und das Bis(trifluormethylsulfonyl)imid (NTf₂).

3.6 Photoinduzierte Polymerisationen

Bei den Experimenten bezüglich der photochemisch initiierten Polymerisation ging es darum das Maximum der Polymerisationsgeschwindigkeit (R_p^{max}) herauszufinden und die Zeit (t_{max}), die es braucht, dieses Maximum zu erreichen. Untersucht wurden zum einen Monomere, deren Alkylkettenlänge variierte, zum anderen waren die Gegenionen der Monomere unterschiedlich. Der Photoinitiator war bei allen Experimenten das Bis-4-(methoxybenzoyl) diethylgermanium (Ivocerin®), welches mit 0,08 wt% eingesetzt wurde. Zudem wurde immer mit einer LED-Lichtquelle, welche eine Wellenlänge von 395 nm besaß, eingestrahlt.

In der Abbildung 3-33 sind die Polymerisationsgeschwindigkeiten der einzelnen Monomere mit den unterschiedlichen Alkylkettenlängen vergleichend dargestellt. Die Werte für die maximale Polymerisationsgeschwindigkeit (R_p^{max}) liegen mit 33 bis $42 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ nahe beieinander, was auf die ähnliche Struktur der Monomere zurückzuführen ist. Die Werte für die Zeit (t_{max}), in der dieses Maximum erreicht wurde liegen zwischen 10 und 21 Sekunden. Wobei das [2-(Methacryloyloxy)ethyl]dimethylethylammoniumbis(trifluormethylsulfonyl)imid mit 21 Sekunden am langsamsten und das [2-(Methacryloyloxy)ethyl]dimethylpentylammoniumbis(trifluormethylsulfonyl)imid mit 10 Sekunden am schnellsten polymerisiert. Die Alkylkettenlänge wurde variiert. Die Bestrahlungszeit von 10 Minuten, die Monomerkonzentration, die Konzentration des Photoinitiators und die Wellenlänge des eingestrahlt Lichts wurden nicht verändert. Die Temperatur während der Bestrahlung war konstant bei 40 °C.

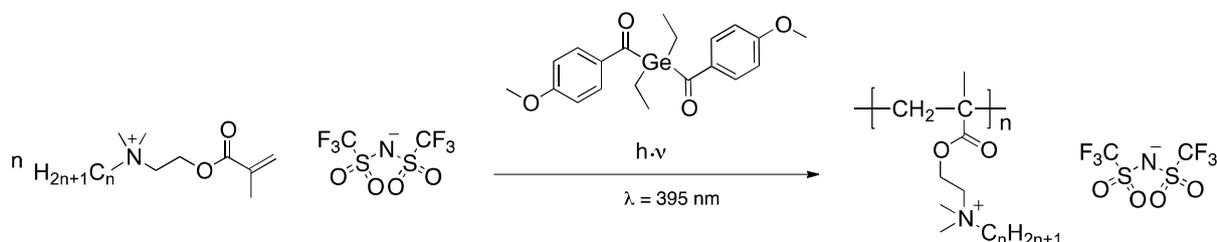


Abbildung 3-32: Photochemisch initiierte radikalische Polymerisation von [2-(Methacryloyloxy)ethyl]dimethylalkylammoniumbis(trifluormethylsulfonyl)imid.

Die Nichtflüchtigkeit der ionischen Flüssigkeiten mit einer polymerisierbaren funktionellen Gruppe war ein wesentlicher Vorteil, da die Photo-DSC Messungen in einem offenen System stattfanden.

Die Daten wurden erhalten aus dem Wärmefluss (\dot{Q} in Watt) multipliziert mit dem Molekulargewicht des gewählten Monomers in Relation zu der molare Polymerisationsenthalpie (ΔH_p) und der Masse (m) des Monomers (siehe Gleichung 25).^[STR 15]

$$R_p = \frac{\dot{Q}M}{\Delta H_p m} \quad (25)$$

Als Kompromiss wurde die aus der Literatur bekannte molare Polymerisationswärme einer Methacrylatgruppe genommen ($\Delta H_p = 54,3 \text{ kJ/Mol}$).^[TIM 87]

Ergebnisse und Diskussion

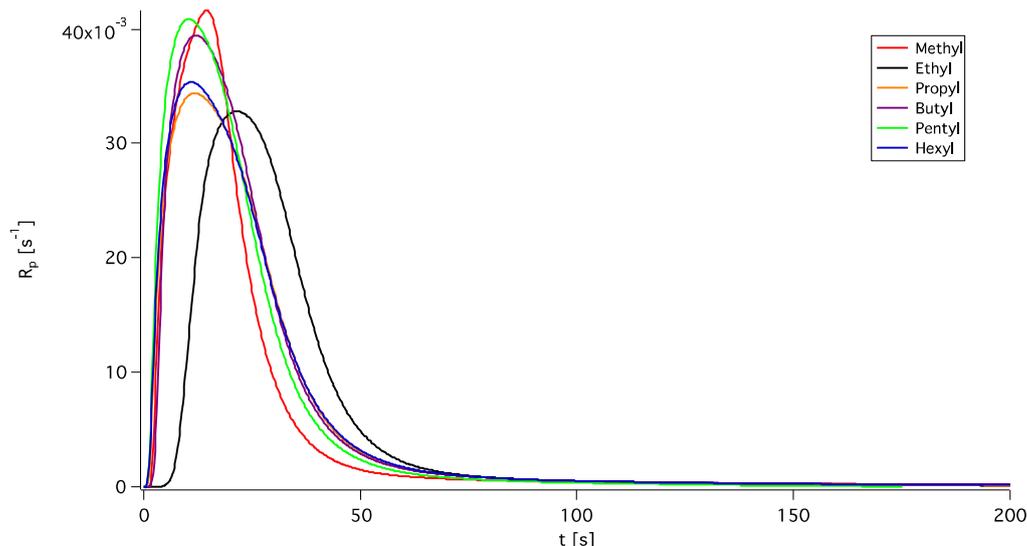


Abbildung 3-33: Polymerisationsgeschwindigkeit R_p in Abhängigkeit der Zeit t für die photoinduzierte Polymerisation von R_{Alkyl} DMAEMA NTf₂.

Die löslichen Homopolymere konnten im Anschluss an die Photo-DSC Messung anhand von ¹H NMR Spektren zusätzlich hinsichtlich des Umsatzes der Vinylprotonen untersucht werden. Zur Berechnung des Umsatzes wurde der Quotient aus der integrierten Fläche des Wärmeflusses und der jeweiligen Enthalpie des Monomers mit 100 multipliziert. Bei der Umsatzberechnung über das ¹H NMR Spektrum wurde das Signal des Monomers bei 6,0 ppm in Relation mit dem Methyl-Signal (bei 0,8 ppm) gesetzt, welches nicht Teil des Polymerrückgrates ist. Die Summe beider Integrale wurde auf 100 gesetzt und so konnte ermittelt werden, wie viel Restmonomer noch im Polymer enthalten war. Bei diesen Messungen mit den unterschiedlichen Alkylkettenlängen stimmen die errechneten Werte und die gemessenen Werte des Umsatzes innerhalb eines Fehlerbereichs von 10% überein (siehe Tabelle 3-11).

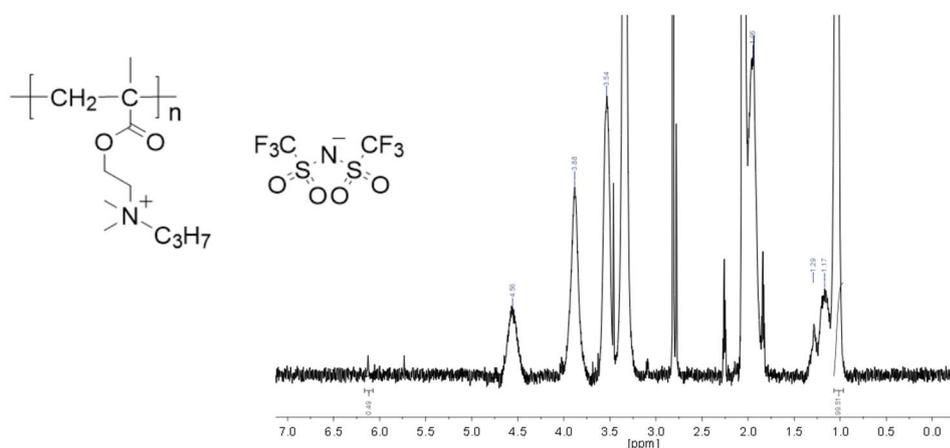


Abbildung 3-34: Vergrößerung des ¹H NMR Spektrums (in Aceton-d₆) von Poly(Propyl-DMAEMA NTf₂), um die Signale des restlichen Monomers hervorzuheben.

In der Abbildung 3-35 ist die DSC Kurve der Probe nach der photoinduzierten Polymerisation von (Propyl-DMAEMA NTf₂) zu sehen. Dadurch, dass sowohl die Photo-DSC als auch die DSC vom selben Hersteller (TA-Instruments) war, konnte derselbe Tiegel nach

Ergebnisse und Diskussion

der Bestrahlung an der Photo-DSC für die Messung der Glasübergangstemperatur mittels DSC verwendet werden. Der Temperaturbereich der DSC Messungen erstreckte sich von -70 °C bis +100 °C, wobei die Glasübergangstemperatur bei diesem Polymer bei 50 °C liegt. Die DSC Messungen liefen so ab, dass die Probe zunächst hochgeheizt wurde, damit sie sich besser am Boden des Tiegels verteilt, um eine höhere Wärmeübertragung zu gewährleisten. Im Anschluss daran wurde die Probe abgekühlt und die Kurve beim erneuten Aufheizen wurde dann ausgewertet.

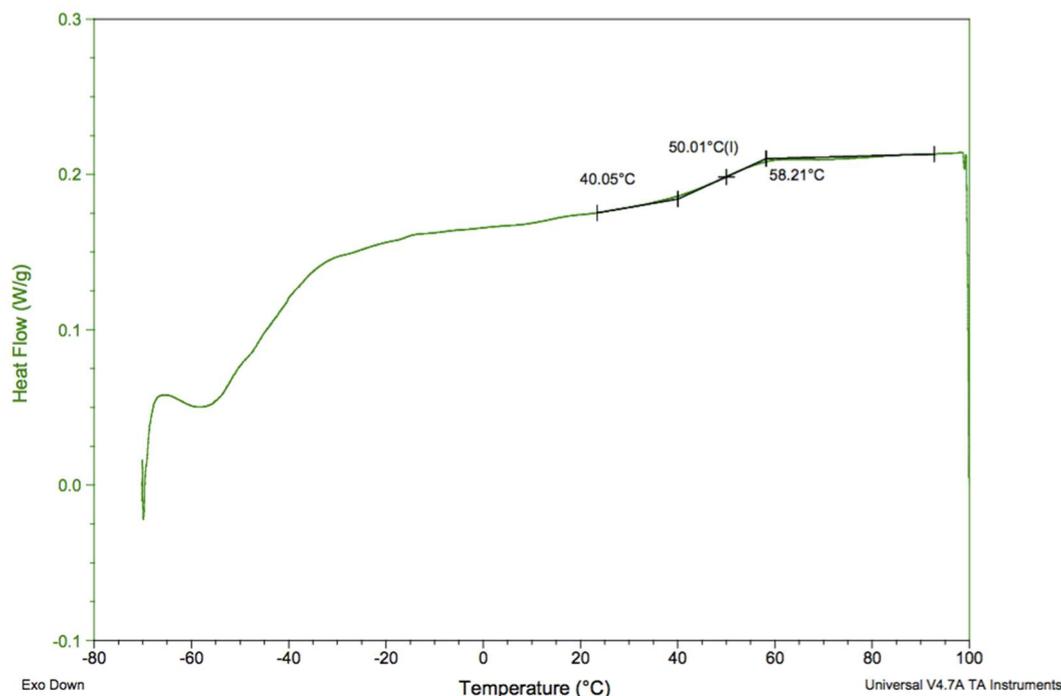


Abbildung 3-35: DSC Kurve des zweiten Heizlaufes von Poly(Propyl-DMAEMA NTf₂). Der Temperaturbereich bei der Messung betrug -70 °C bis +100 °C.

In der Tabelle 3-11 sind die Ergebnisse der Photo-DSC Messungen (R_p^{max} , t_{max} , des erzielten Endumsatzes) zusammengefasst. Die höchste Polymerisationsgeschwindigkeit erreichte das Methyl-substituierte Monomer, wobei die T_g des Polymers mit 44 °C am niedrigsten war. Eine Erklärung dafür könnte sein, dass sich noch 7% Restmonomer in dem Polymer befand, welches sich plastifizierend auswirkt und so die Glasübergangstemperatur herabsetzt. Die höchste Glasübergangstemperatur bei 50 °C besaß das Monomer mit einer Propyl-Einheit, wobei bei diesem Polymer alle Vinylgruppen im Zuge der photochemischen Polymerisation umgesetzt worden sind.

Tabelle 3-11: Zusammenfassung der Ergebnisse der photochemischen Polymerisation bei einer Temperatur von 40 °C der polymerisierbaren ionischen Flüssigkeiten R_{Alkyl} DMAEMA NTf₂.

Alkylrest	R_p^{max} [10^{-3} s^{-1}]	t_{max} [s]	Umsatz [%] Photo-DSC	Umsatz [%] via ¹ H-NMR	T_g [°C]
[1] Methyl	42	15	93	93	44
[2] Ethyl	33	21	97	97	47

Ergebnisse und Diskussion

[3] Propyl	34	12	103	99	50
[4] Butyl	39	12	108	100	45
[5] Pentyl	41	10	106	93	48
[6] Hexyl	35	11	106	98	45

Obwohl sich die Monomere strukturell in der Länge der Alkylkette unterscheiden, sind die Werte für die maximale Polymerisationsgeschwindigkeit und für t_{\max} sehr nah beieinander. Die Abbildung 3-36 verdeutlicht die geringe Differenz dieser Werte.

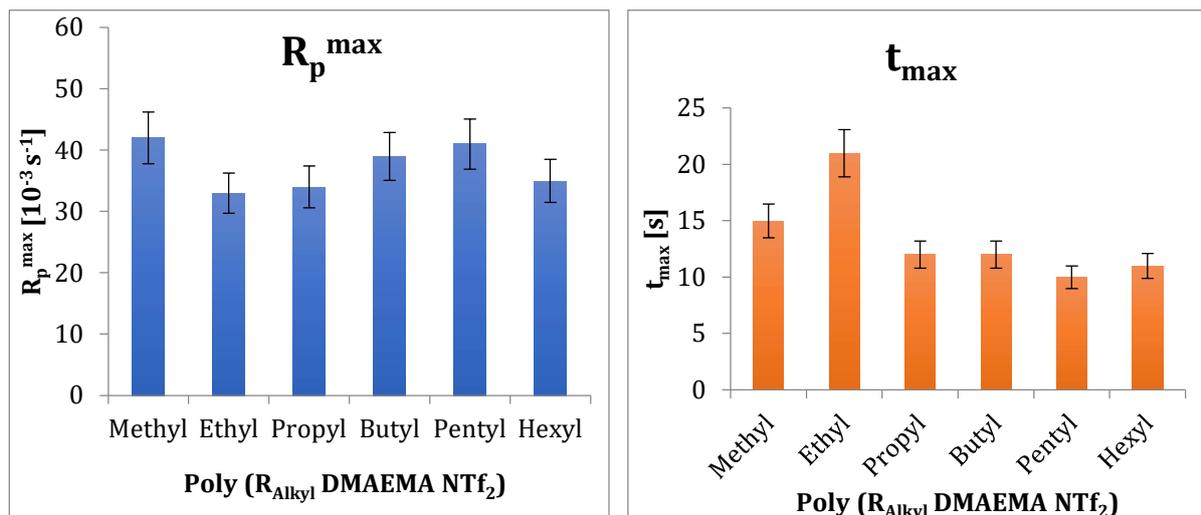


Abbildung 3-36: R_p^{\max} und t_{\max} Werte der photochemisch initiierten Polymerisation einzeln aufgetragen mit einem Fehlerbereich von 10%.

Auch die Monomere mit zwei polymerisierbaren funktionellen Gruppen wurden photochemisch polymerisiert. Zum einen allein und zum anderen in einer Mischung mit der polymerisierbaren ionischen Flüssigkeit, welche nur eine polymerisierbare Gruppe enthielt unter Einsatz von der jeweiligen imidazoliumbasierten ionischen Flüssigkeit (siehe Abbildung 3-37). Dabei wurden jeweils die gleichen Anionen ausgewählt.

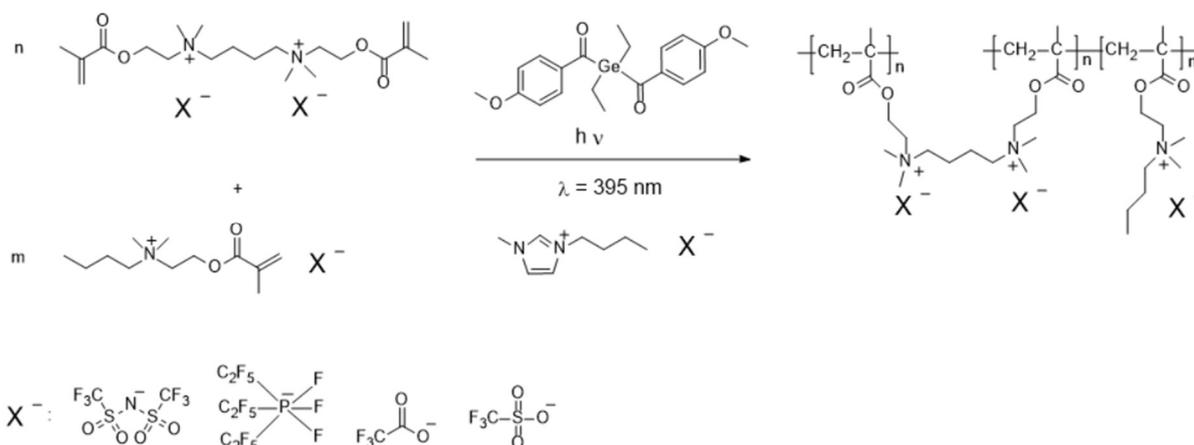


Abbildung 3-37: Übersicht über die unterschiedlichen ionischen Flüssigkeiten mit polymerisierbaren funktionellen Gruppen, welche durch photochemisch initiierte radikalische Polymerisation polymerisiert worden sind.

Ergebnisse und Diskussion

Die Struktur der Kationen blieb bei allen Messreihen identisch, das Anion hingegen wurde variiert. Die Anionen waren alle Fluorverbindungen und bestanden aus dem Bis(trifluormethylsulfonyl)imid-, Tris(pentafluorethyl)trifluorphosphat-, Triflat-, Trifluoracetat-Ion.

Bei dem Vergleich der maximalen Polymerisationsgeschwindigkeit fällt auf, dass die ionischen Flüssigkeiten mit dem NTf₂ als Gegenion am schnellsten polymerisieren, wenn die Polymerisation in Masse stattfand.

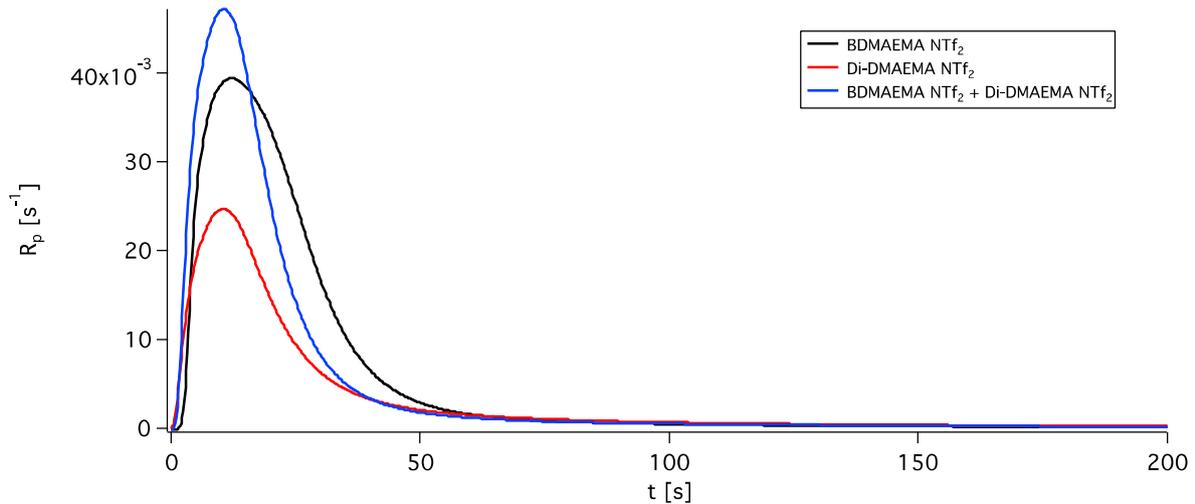


Abbildung 3-38: Polymerisationsgeschwindigkeit R_p in Abhängigkeit von der Zeit t für die photoinduzierte Polymerisation von BDMAEMA NTf₂, Di-DMAEMA-Butan NTf₂ und die Mischung aus diesen. Die Monomere konnten alle in **Masse** polymerisiert werden. Die entsprechende IL BMIm NTf₂ kam hier **nicht** zum Einsatz.

Um die Werte der Messreihen besser miteinander vergleichen zu können, wurden die Monomere mit dem Bis(trifluormethylsulfonyl)imid als Gegenion ebenfalls in BMIm NTf₂ gelöst. In Abbildung 3-39 sind die Photo-DSC Kurven der photochemisch induzierten Lösungspolymerisation in BMIm NTf₂ dargestellt. Die Konzentration der Verdünnung war bei allen Versuchsreihen identisch. Das Stoffmengenverhältnis von Monomer zu IL betrug jeweils 1:3. Auch bei diesen Messreihen wurde der Photoinitiator Ivocerin[®] zu einem hundertstel eingesetzt.

Ergebnisse und Diskussion

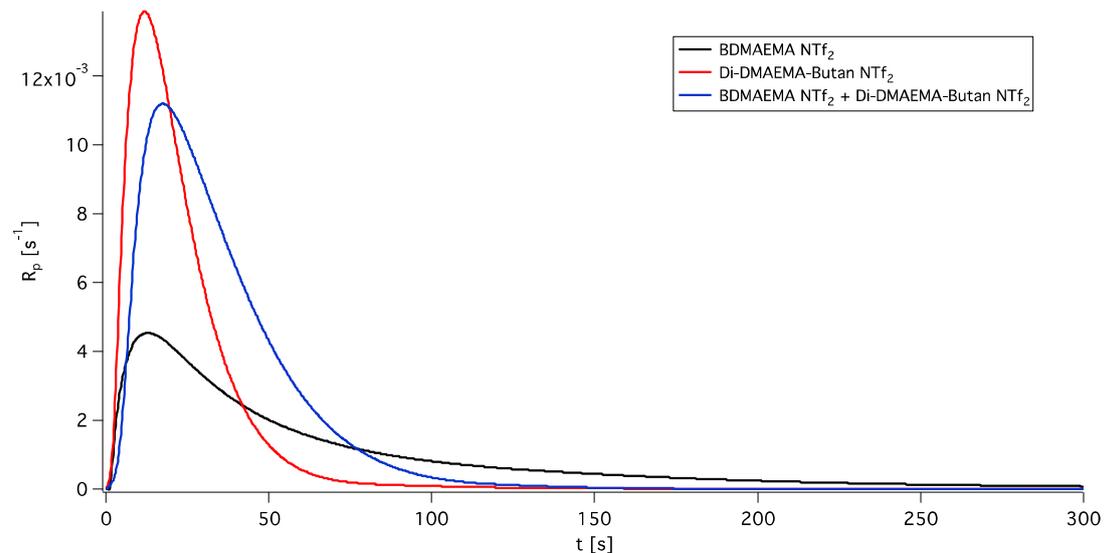


Abbildung 3-39: Polymerisationsgeschwindigkeit R_p in Abhängigkeit von der Zeit t für die photoinduzierte Polymerisation von BDMAEMA NTf_2 , Di-DMAEMA-Butan NTf_2 und die Mischung aus diesen. Bei diesen Messreihen wurde die IL BMIm NTf_2 als Lösungsmittel verwendet, um eine bessere Vergleichbarkeit mit den folgenden Monomeren zu gewährleisten.

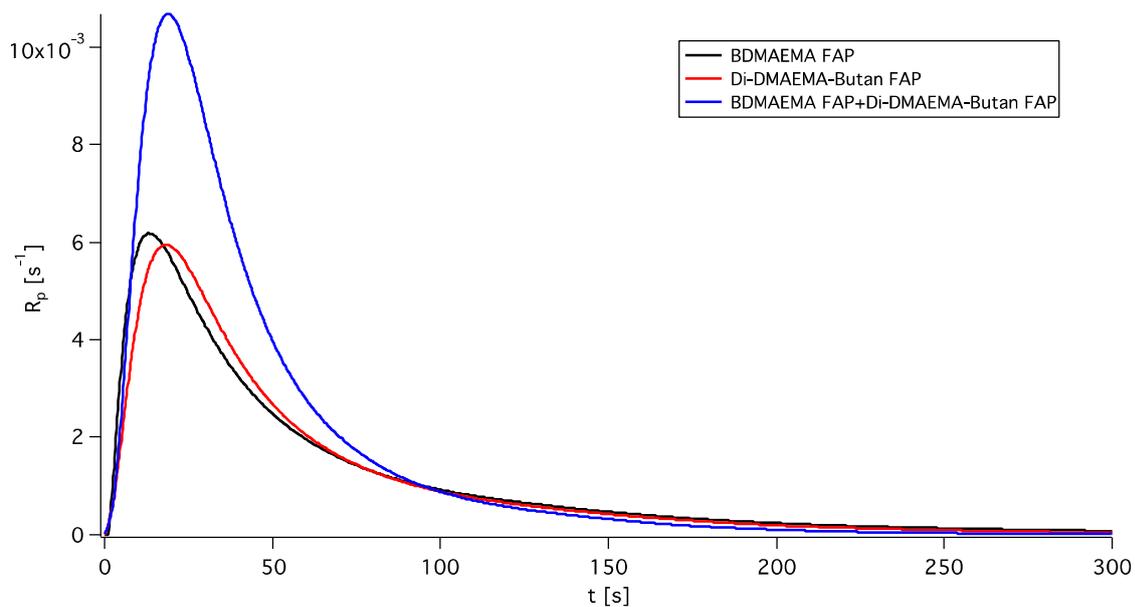


Abbildung 3-40: Polymerisationsgeschwindigkeit R_p in Abhängigkeit von der Zeit t für die photoinduzierte Polymerisation von BDMAEMA FAP, Di-DMAEMA-Butan FAP und die Mischung aus diesen. Auch diese Monomere mussten in der IL BMIm FAP gelöst werden, um Photo-DSC Messungen durchführen zu können.

Bei der photochemischen Polymerisation von Monomeren ionischer Flüssigkeiten und von bifunktionellen Ionischen Flüssigkeiten musste die entsprechende IL zum Einsatz kommen, um diese zu lösen, weil sie teilweise als Feststoff vorlagen. Die Verdünnung der Monomere erklärt die geringen Werte der maximalen Polymerisationsgeschwindigkeit.

Ergebnisse und Diskussion

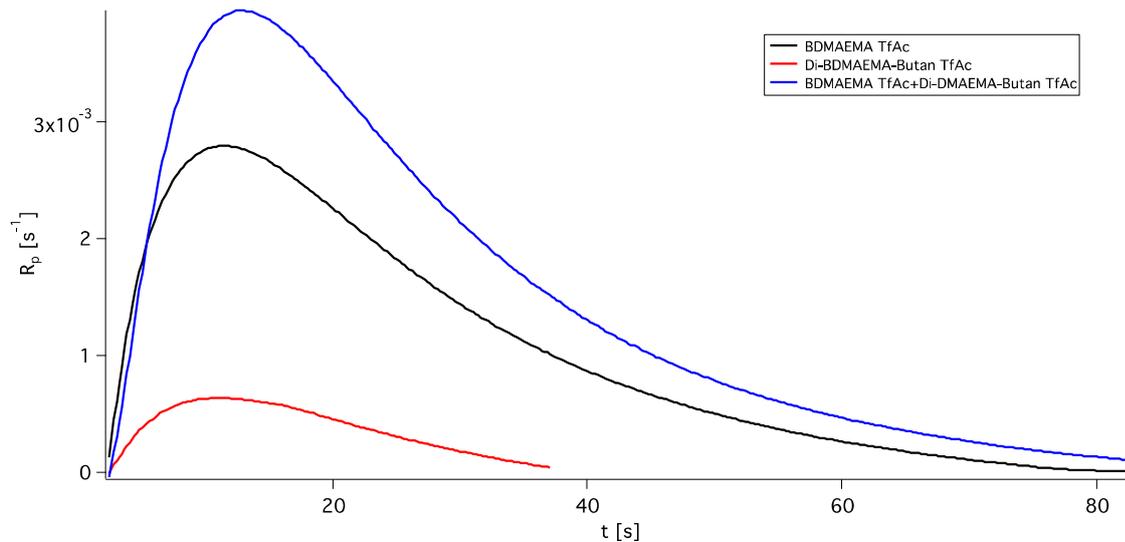


Abbildung 3-41: Polymerisationsgeschwindigkeit R_p in Abhängigkeit von der Zeit t für die photoinduzierte Polymerisation von BDMAEMA TfAc, Di-DMAEMA-Butan TfAc und die Mischung aus diesen Monomeren. Auch bei dieser Messreihe wurden die Monomere in der IL BMIm TfAc gelöst, bevor sie polymerisiert worden sind.

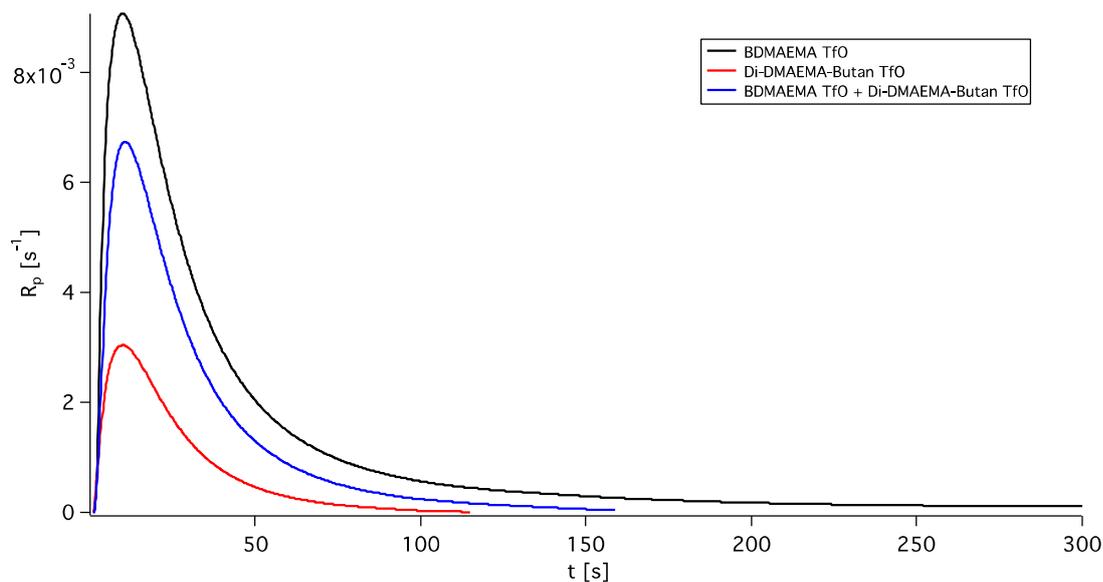


Abbildung 3-42: Polymerisationsgeschwindigkeit R_p in Abhängigkeit der Zeit t für die photoinduzierte Polymerisation von BDMAEMA TfO, Di-DMAEMA-Butan TfO und die Mischung aus diesen Monomeren. Dadurch, dass die Monomere als Feststoff vorlagen, wurden sie in der IL BMIm TfO gelöst.

In Tabelle 3-12 sind die Ergebnisse der photochemischen Untersuchung bezüglich der Polymerisationsgeschwindigkeit dargestellt. Die Photopolymerisation verlief am schnellsten, wenn diese in Masse stattfinden konnte. So liegt der Wert von BDMAEMA NTf₂ bei der photochemischen Massepolymerisation um ein 10-faches höher als bei der Lösungspolymerisation. Erstaunlich ist allerdings, dass die Zeit, um die maximale Polymerisationsgeschwindigkeit zu erreichen, bei allen untersuchten Monomeren ähnlich ist. Die Werte von t_{max} reichen von 10 bis 20 Sekunden. Am langsamsten polymerisiert die

Ergebnisse und Diskussion

Mischung aus BDMAEMA FAP+Di-DMAEMA-Butan FAP. Am schnellsten mit 10 Sekunden polymerisiert z.B. das BDMAEMA TfO. Allerdings blieb der zu erwartende Trend, dass die photochemische Polymerisation am schnellsten verläuft, je mehr Vinyleinheiten das Monomer besitzt, aus. Lediglich bei den Monomeren, die das Tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat als Gegenion besaßen, liegt dieser Trend vor. Wobei auch hier die Werte von BDMAEMA FAP und Di-DMAEMA-Butan FAP sehr dicht beieinander liegen. Mögliche Ursachen könnten in den unterschiedlichen Strukturen der Gegenionen liegen. Das FAP-Anion besitzt den größten Ionenradius, welches das Diffundieren des Benzoylradikals erleichtert.

Tabelle 3-12: Übersicht der maximalen Polymerisationsgeschwindigkeiten (R_p^{max}) und der t_{max} Werte der unterschiedlichen ionischen Flüssigkeiten während der photochemischen Polymerisation.

Monomer	Lösungsmittel	R_p^{max} [10^{-3} s^{-1}]	t_{max} [s]
<i>BDMAEMA NTf₂</i>	---	39	12
<i>Di-DMAEMA-Butan NTf₂</i>	---	25	10
<i>Mischung NTf₂</i>	---	47	11
BDMAEMA NTf₂	BMIm NTf ₂	4,5	13
Di-DMAEMA-Butan NTf₂	BMIm NTf ₂	14	12
Mischung NTf₂	BMIm NTf ₂	11	18
BDMAEMA FAP	BMIm FAP	6	13
Di-DMAEMA-Butan FAP	BMIm FAP	5,9	18
Mischung FAP	BMIm FAP	11	20
BDMAEMA TfAc	BMIm TfAc	3	11
Di-DMAEMA-Butan TfAc	BMIm TfAc	0,6	10
Mischung TfAc	BMIm TfAc	4	13
BDMAEMA TfO	BMIm TfO	9	10
Di-DMAEMA-Butan TfO	BMIm TfO	3	10
Mischung TfO	BMIm TfO	7	11

Monomere in kursiv geschrieben wurden in Masse polymerisiert.

Das Monomer 1-Trimethylsilylmethyl-3-methyl imidazolium styrolsulfonat wurde ebenfalls photochemisch untersucht. Da es als Feststoff vorlag, wurde es in der ionischen Flüssigkeit 1-Trimethylsilylmethyl-3-methyl imidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imid gelöst.

Ergebnisse und Diskussion

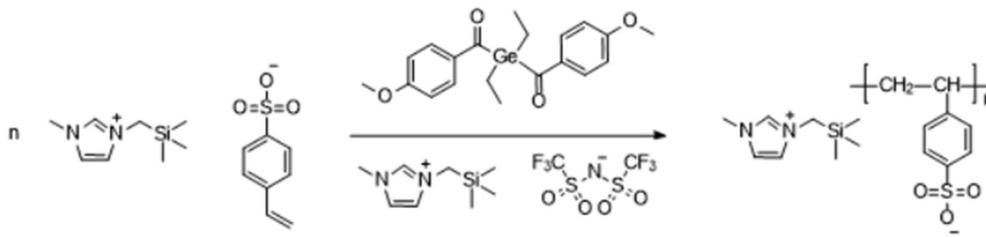


Abbildung 3-43: Photochemisch initiierte radikalische Polymerisation von 1-Trimethylsilylmethyl-3-methylimidazoliumstyrolsulfonat. Als Lösungsmittel diente die ionische Flüssigkeit 1-Trimethylsilylmethyl-3-methylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imid.

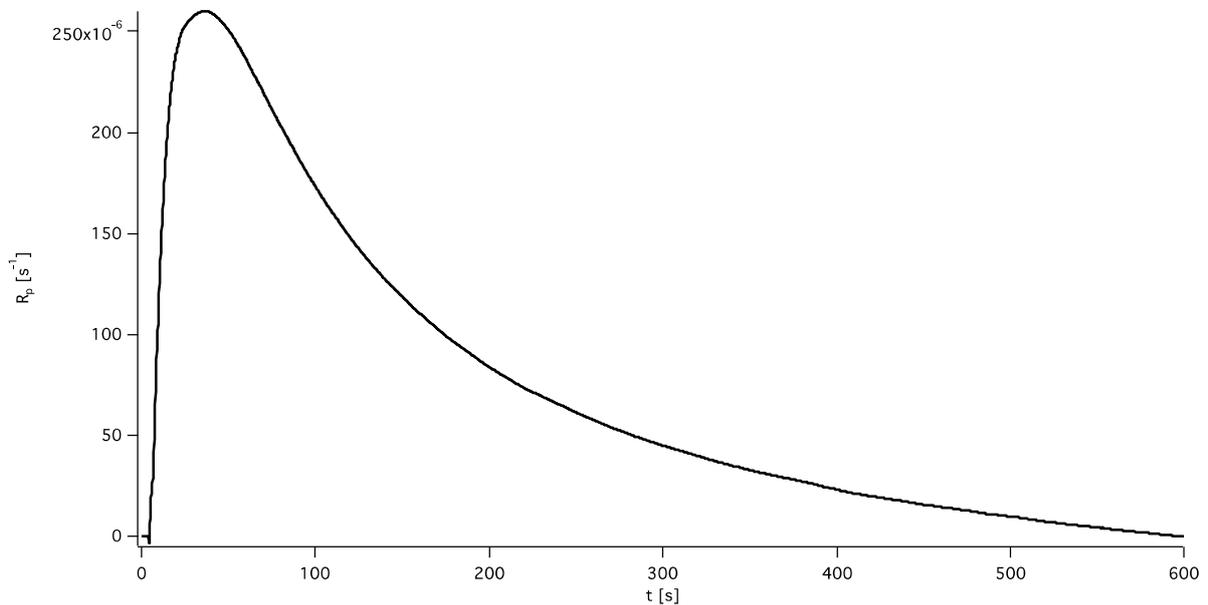


Abbildung 3-44: Polymerisationsgeschwindigkeit R_p in Abhängigkeit der Zeit t für die photoinduzierte Polymerisation von 1-Trimethylsilylmethyl-3-methylimidazoliumstyrolsulfonat.

Die NMR Spektren in Abbildung 3-45 und Abbildung 3-46 verdeutlichen, wie viel Monomer noch nach der photochemisch initiierten Polymerisation vorhanden ist.

Ergebnisse und Diskussion

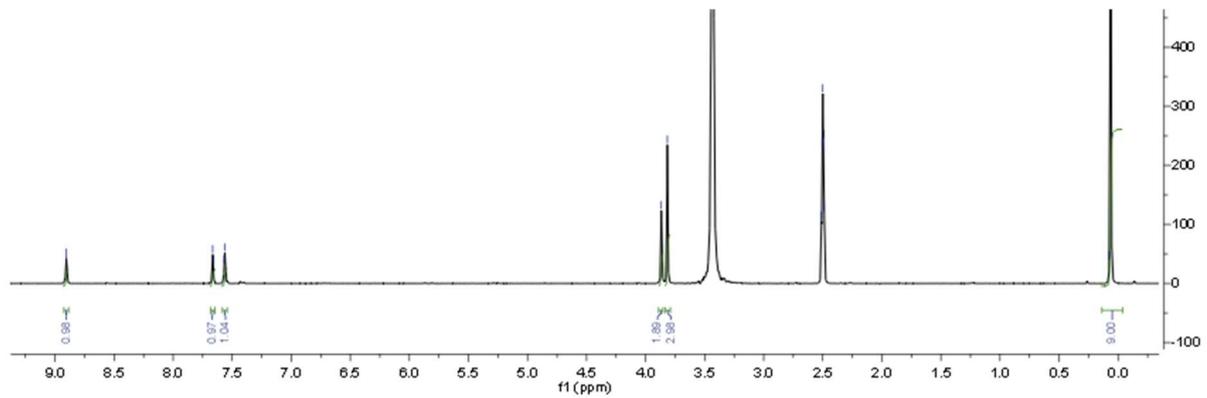


Abbildung 3-45: ^1H NMR Spektrum in DMSO-d_6 von $\text{Poly}(\text{TMSM MIm StySu})$. Die Signale stammen von der ionischen Flüssigkeit 1-Trimethylsilylmethyl-3-methyl imidazoliumbis(trifluormethylsulfon)imid.

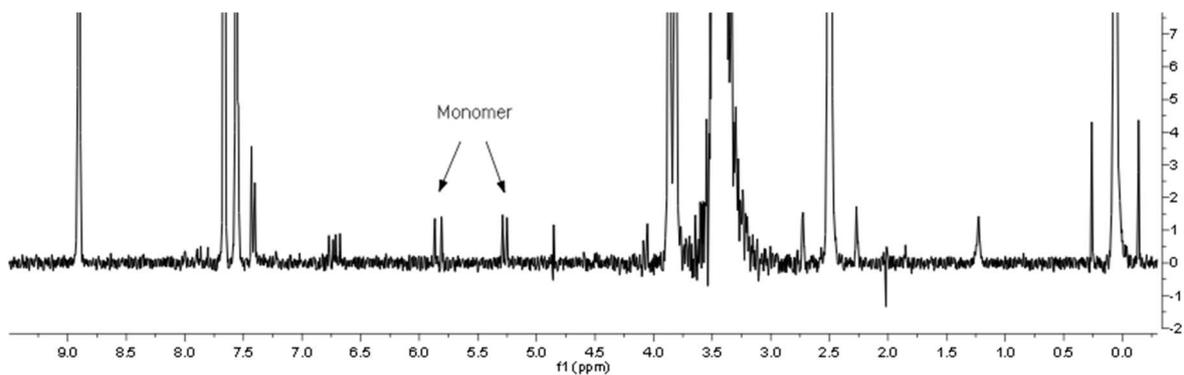


Abbildung 3-46: Vergrößerung des NMR Spektrums von Abbildung 3-45. Die Monomersignale bei 5,5 und 5,7 ppm sind deutlich zu erkennen.

Eine Expositionszeit von 10 Minuten reichte nicht aus, um eine vollständige Umwandlung der Doppelbindungsäquivalente zu erreichen; die Umwandlung von Doppelbindungen betrug nur 5%. Außerdem betrug die Zeit bis zum Erreichen von R_p^{max} , t_{max} , einem zusätzlichen Parameter, der die Reaktivität des untersuchten Systems beschreibt, 37 Sekunden. Darüber hinaus zeigt die NMR-spektroskopische Analyse in Abbildung 3-46 des Polymerisationsgemischs nach kinetischen Experimenten die Konzentration der verbleibenden Doppelbindungen nach photoinitierter Polymerisation.

Ergebnisse und Diskussion

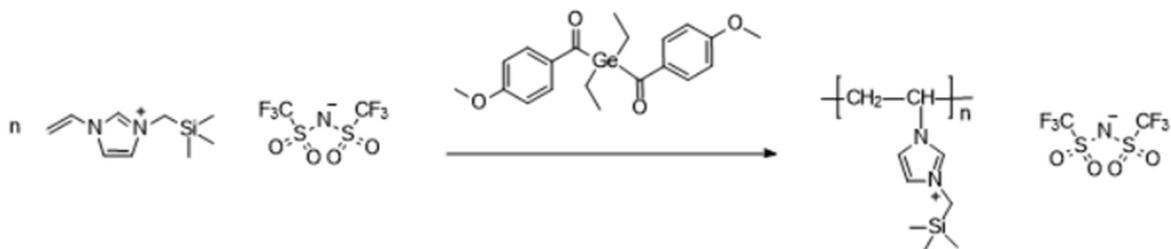


Abbildung 3-47: Photochemisch initiierte radikalische Polymerisation von 1-Trimethylsilylmethyl-3-vinyl imidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imid. Da es als Flüssigkeit vorlag, konnte die ionische Flüssigkeit mit einer polymerisierbaren funktionellen Gruppe in Masse polymerisiert werden.

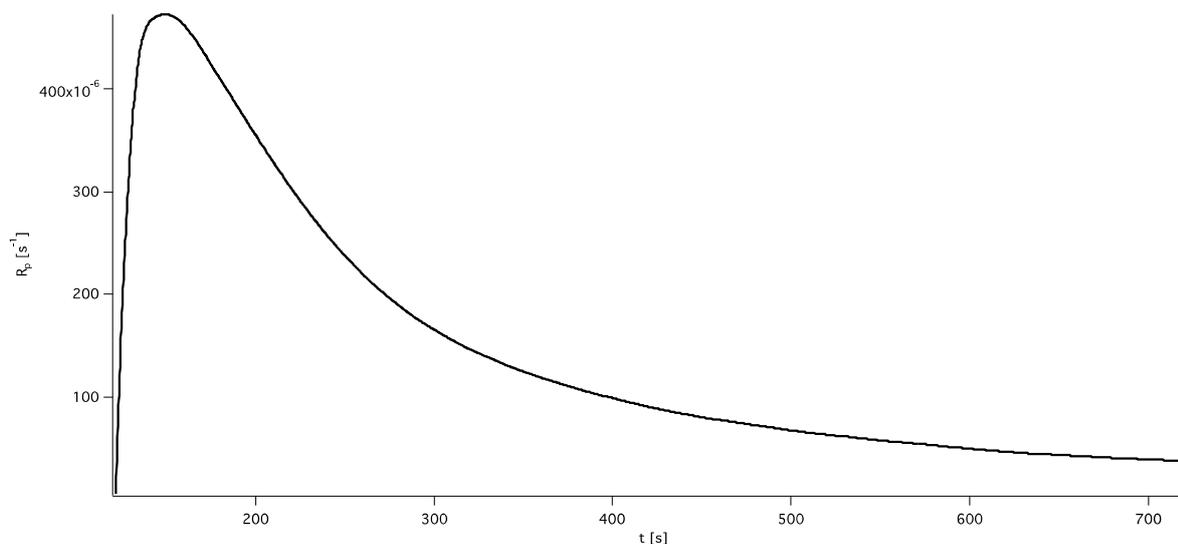


Abbildung 3-48: Polymerisationsgeschwindigkeit R_p in Abhängigkeit der Zeit t für die photoinduzierte Polymerisation von 1-Trimethylsilylmethyl-3-vinylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imid.

Da das Monomer 1-Trimethylsilylmethyl-3-vinyl imidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imid flüssig war, war es in der Massenpolymerisation einsetzbar. Auch in diesem Fall reichte eine Bestrahlung von 10 Minuten nicht für eine vollständige Umwandlung aus. In diesem System betrug die Zeit bis zum Erreichen von R_p^{max} , t_{max} , 150 Sekunden und R_p^{max} $0,47 \cdot 10^{-3} s^{-1}$. Abbildung 3-48 zeigt den Wärmefluss als Funktion der Zeit während der photoinduzierten Polymerisation und zeigt auch nach 10 Minuten Bestrahlung mit UV-Licht nur eine geringe Umwandlung.

Um die maximale Polymerisationsgeschwindigkeit des Monomers 1-Trimethylsilylmethyl-3-vinyl imidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imid und des Monomers 1-Butyl-3-methyl vinylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imid (R_p^{max}) zu ermitteln, wurde die molare Polymerisationswärme von Vinylacetat ($\Delta H_p = -87,9$ kJ/Mol) verwendet, weil Vinylacetat ebenfalls ein polares Monomer darstellt. [OS⁶²]

Ergebnisse und Diskussion

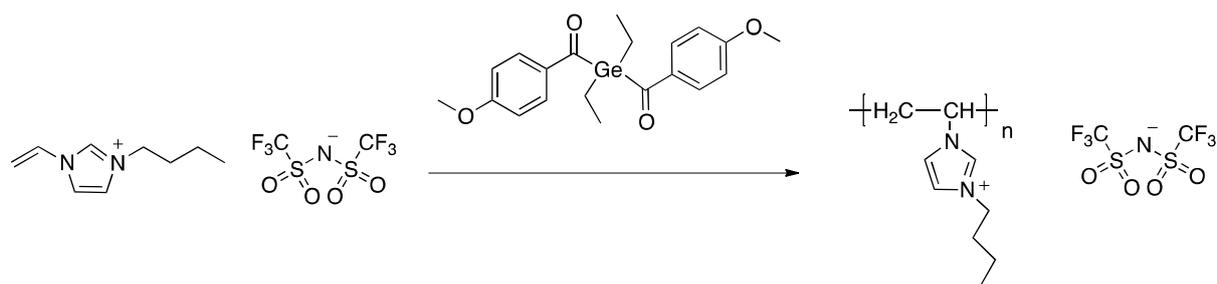


Abbildung 3-49: Photochemisch initiierte radikalische Polymerisation von 1-Butyl-3-methyl vinylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imid mit Bis-4-(methoxybenzoyl) diethylgermanium (Ivocerin®) als Photoinitiator.

Die Photo-DSC Versuche mit 1-Butyl-3-methyl vinylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imid als Monomer wurden durchgeführt, um die Photo-DSC Ergebnisse von 1-Trimethylsilylmethyl-3-vinylbis(trifluormethylsulfonyl)imid in Relation stellen zu können. Die Bedingungen waren bei allen Messreihen identisch.

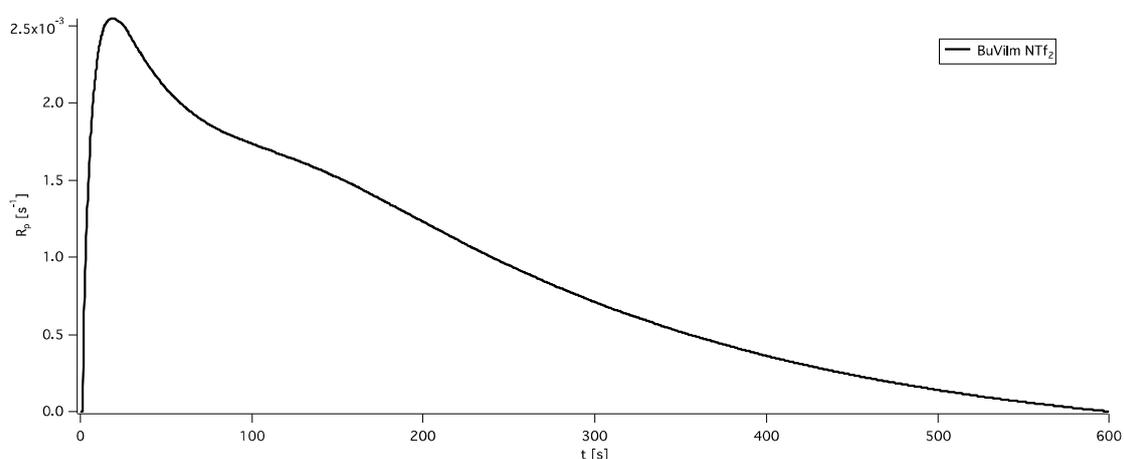


Abbildung 3-50: Polymerisationsgeschwindigkeit R_p in Abhängigkeit von der Zeit t für die photoinduzierte Polymerisation von 1-Butyl-3-methyl vinylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imid.

Die NMR spektroskopische Untersuchung nach der photochemisch initiierten Polymerisation zeigen, dass mehr Doppelbindungsäquivalente umgesetzt wurden verglichen mit 1-Trimethylsilylmethyl-3-vinylbis(trifluormethylsulfonyl)imid.

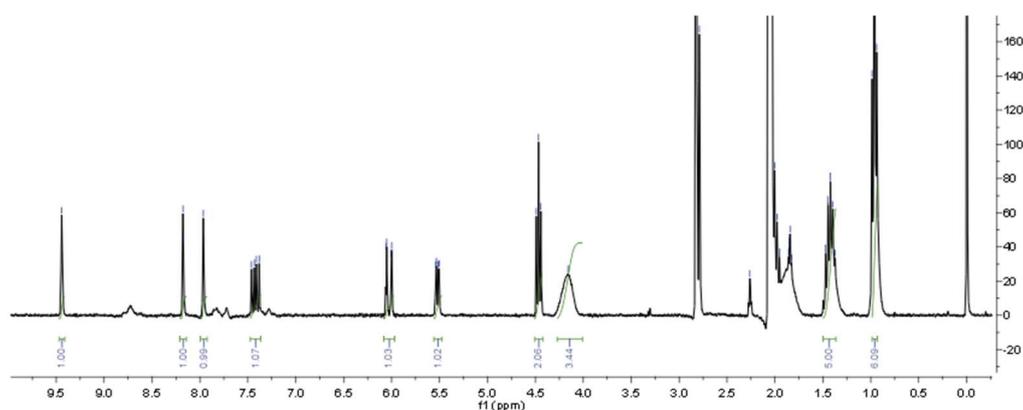


Abbildung 3-51: ^1H NMR Spektrum in Aceton d_6 von BuVilm NTf_2 nach photochemischer Polymerisation.

Ergebnisse und Diskussion

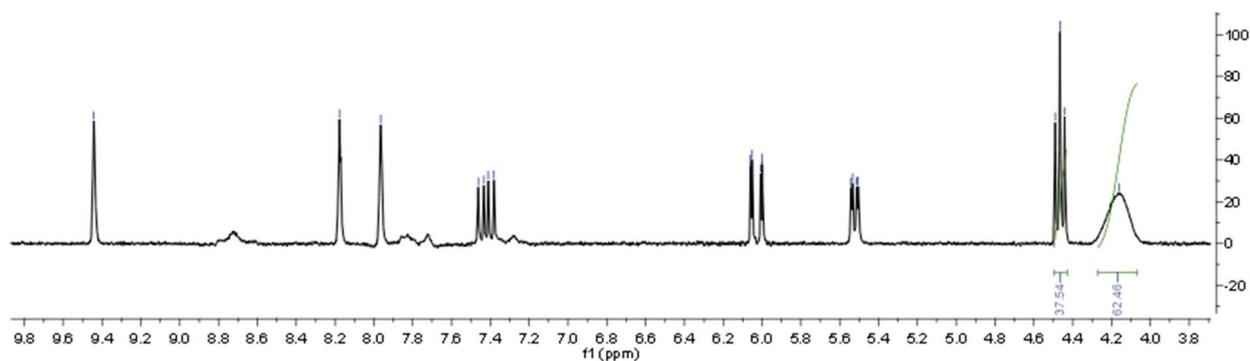


Abbildung 3-52: Vergrößerung von Abbildung 3-51, um die Polymersignale besser zu veranschaulichen.

Die maximale Polymerisationsgeschwindigkeit R_p^{max} ist bei den Monomeren mit einer Trimethylsilylmethyl-Einheit deutlich niedriger verglichen mit 1-Butyl-3-methylvinylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imid. Das 1-Butyl-3-vinylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imid polymerisiert mit einem Wert von $R_p^{max} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ein 10-faches schneller als das 1-Trimethylsilylmethyl-3-methylimidazolium styrolsulfonat, welches einen R_p^{max} Wert von $0,26 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ besitzt. Das strukturell ähnlich aufgebaute 1-Trimethylsilylmethyl-3-vinylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imid hat ebenfalls einen sehr geringen R_p^{max} Wert von $0,47 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Beide Monomere mit einer Vinylimidazol Einheit konnten in Masse polymerisiert werden. Die ionische Flüssigkeit mit einer Styrolsulfonat Gruppe musste in einer ionischen Flüssigkeit ohne polymerisierbare funktionelle Gruppe gelöst werden. Die Verdünnung trägt dazu bei, dass die photochemisch induzierte Polymerisation langsamer verläuft. Dennoch sind auch die Trimethylsilylmethyl-Einheiten für eine langsame Polymerisation mitverantwortlich.

Tabelle 3-13: Übersicht der Ergebnisse der photoinduzierten Polymerisation.

Substanz	$R_p^{max} [10^{-3} \text{ s}^{-1}]$	$t_{max} [s]$	Umsatz [%]	
TMSM MIm StySu	0,26	37	---	5*
TMSM ViIm NTf ₂	0,47	150	---	---
BuViIm NTf ₂	2,5	19	54	60*

* via ¹H NMR

3.7 Polymerfilme durch photoinduzierte Polymerisation

Dünne Polymerfilme besitzen eindrucksvolle dynamische Eigenschaften, welche sie deutlich von den Massenpolymeren unterscheiden und haben daher praktische Auswirkungen auf Faktoren wie Beschichtungen, Haftung und Reibung. [RUS 17] [CHA 14], [CA 16], [MAT 18, [SCH 19], [WU 20]

Um die Monomerfilme herzustellen, wurden 2 mMol des jeweiligen Monomers eingewogen und mittels eines Kastenrakels auf einem Polyethylen Substrat (Polypropylen Substrat und Glas Substrat) mit einer Schichtdicke von 180 μm gerakelt. Der so erhaltene Monomerfilm wurde anschließend in einer abgeschlossenen Box so lange mit Stickstoff gespült, dass der Sauerstoffgehalt weniger als 0,2 Vol% betrug. Dies wurde über eine abgeschlossene Sauerstoffmesszelle überprüft. Die Geschwindigkeit der Bandanlage wurde auf 10 m/s eingestellt und der Monomerfilm jeweils fünf Mal mit der UV LED ($\lambda = 395 \text{ nm}$) bestrahlt. Im Anschluss wurde die Oberfläche des Polymerfilms mit drei mL Methanol gewaschen, um die Adhäsion herabzusetzen und restliches Monomer zu entfernen. Der Restmonomergehalt wurde zudem über die Protonen-NMR Spektroskopie bestimmt.

Nachdem die Polymerfilme an der Bandanlage in Masse photochemisch polymerisiert worden sind, wurden sie mittels NMR und DSC untersucht. Anhand der NMR Spektroskopie wurde der Umsatz der Vinylprotonen bestimmt und mittels DSC die Glasübergangstemperatur (siehe Tabelle 3-14). Bei dem Poly (Butyl-DMAEMA FAP) konnte keine eindeutige T_g ermittelt werden; dies könnte an dem vergleichsweise hohen Restmonomergehalts von 18% liegen. Da das polymere Netzwerk Poly (Di-DMAEMA-Butan NTf₂) unlöslich war, konnte keine Protonen-NMR Untersuchung durchgeführt werden.

Tabelle 3-14: Übersicht über die Glasübergangstemperaturen und Restmonomergehalt der mittels photoinduzierter Polymerisation hergestellten Polymerfilme.

Polymerfilm	T_g [°C]	Umsatz [%] via ¹ H-NMR
Poly (Butyl-DMAEMA NTf₂)	26	98
Poly(Pentyl-DMAEMA NTf₂)	37	99
Poly (Hexyl-DMAEMA NTf₂)	38	96
Poly (Butyl-DMAEMA FAP)	---	82
Poly (Di-DMAEMA-Butan NTf₂)	52	---

Von dem Monomer mit zwei polymerisierbaren funktionellen Gruppen wurde ein vernetzter Polymerfilm hergestellt. Von diesem Polymerfilm wurde im Anschluss eine Sol-Gel Analyse durchgeführt, indem aus dem durch photoinduzierte Polymerisation vernetzten Polymerfilm die löslichen Bestandteile mittels Soxhlet Extraktion herausgelöst wurden: 50 mg des photoinduziert vernetzten Polymerfilms wurden mit ca. 60 mL Acetonitril für 10 Stunden extrahiert. Das Acetonitril wurde unter vermindertem Druck entfernt und von den löslichen Bestandteilen ein ¹H NMR Spektrum aufgenommen.

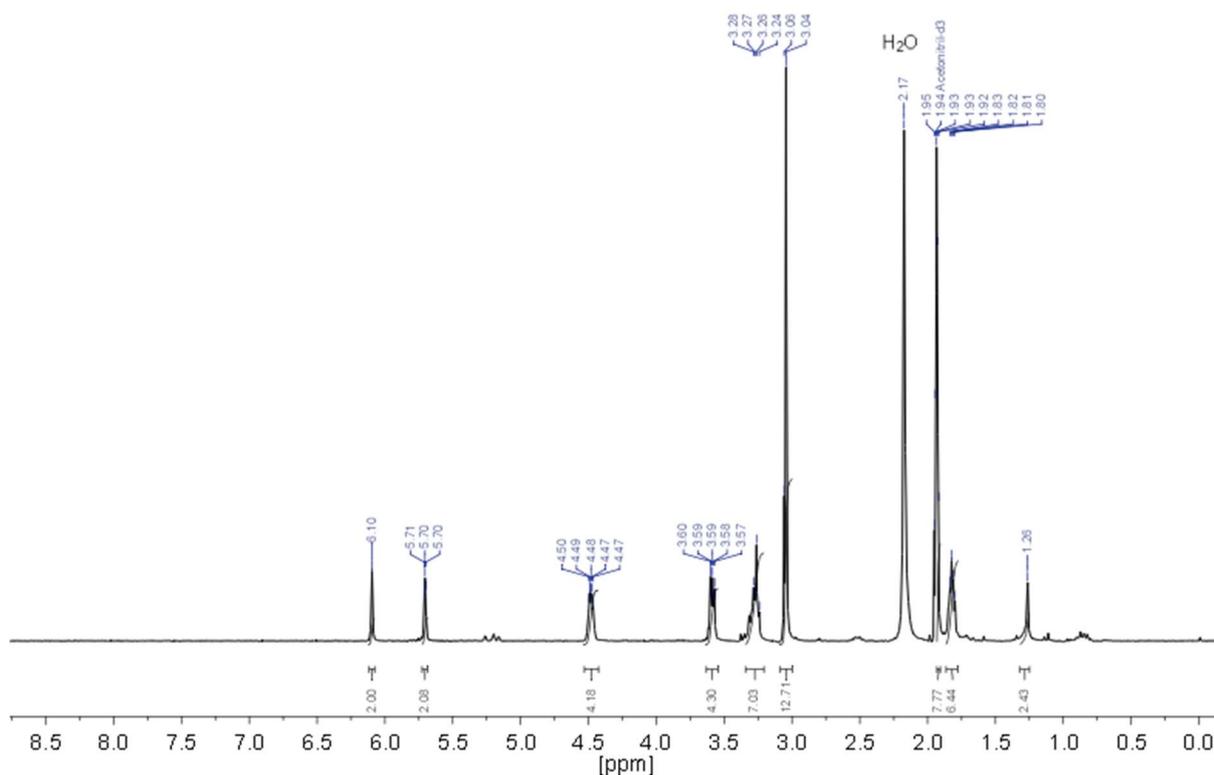


Abbildung 3-53: ^1H NMR Spektrum in CD_3CN des löslichen Bestandteils des vernetzten Poly(Di-DMA-EMA-Butan NTf_2) nach der Soxhlet-Extraktion.

Nach der Soxhlet Extraktion betrug der vernetzte Polymerfilm eine Masse von ca. 33 mg und die löslichen Bestandteile eine Masse von ca. 15 mg.

$$\text{Anteil vernetztes Polymer: } \frac{33 \text{ mg}}{50 \text{ mg}} \times 100\% = 66\%$$

Die Bestandteile des photoinduziert vernetzten Polymerfilms, welche sich nicht in Acetonitril gelöst haben, wurden mittels IR Spektroskopie und DSC untersucht. Die DSC Untersuchung ergab eine Glasübergangstemperatur von $52\text{ }^\circ\text{C}$ (siehe Tabelle 3-14). Bei den Infrarotspektren in der Abbildung 3-54 und Abbildung 3-55 fällt auf, dass der Gel-Anteil dem Monomer – mit einigen Ausnahmen – sehr ähnlich ist. Die größte Ausnahme betrifft die Schwingung bei 1700 cm^{-1} , welche von der Carbonylgruppe des Monomers herrührt. Aufgrund der strukturellen Gemeinsamkeiten sind die Alkyl-Halogenid Schwingungen ($\nu\text{ C-F}$) des Anions bei $1365 - 1120\text{ cm}^{-1}$ sehr auffällig. Die Carbonylbande des Methacrylats bei 1730 cm^{-1} ist ebenfalls beim Netzwerk und beim Monomer vorhanden. Zwischen 1180 und 1030 cm^{-1} sind die Sulfongruppen des Anions bei beiden Spektren deutlich ausgeprägt. Schwach zu erkennen sind die $\nu\text{ C-H}$ Valenzschwingungen der Alkane bei ca. 2890 cm^{-1} .

Ergebnisse und Diskussion

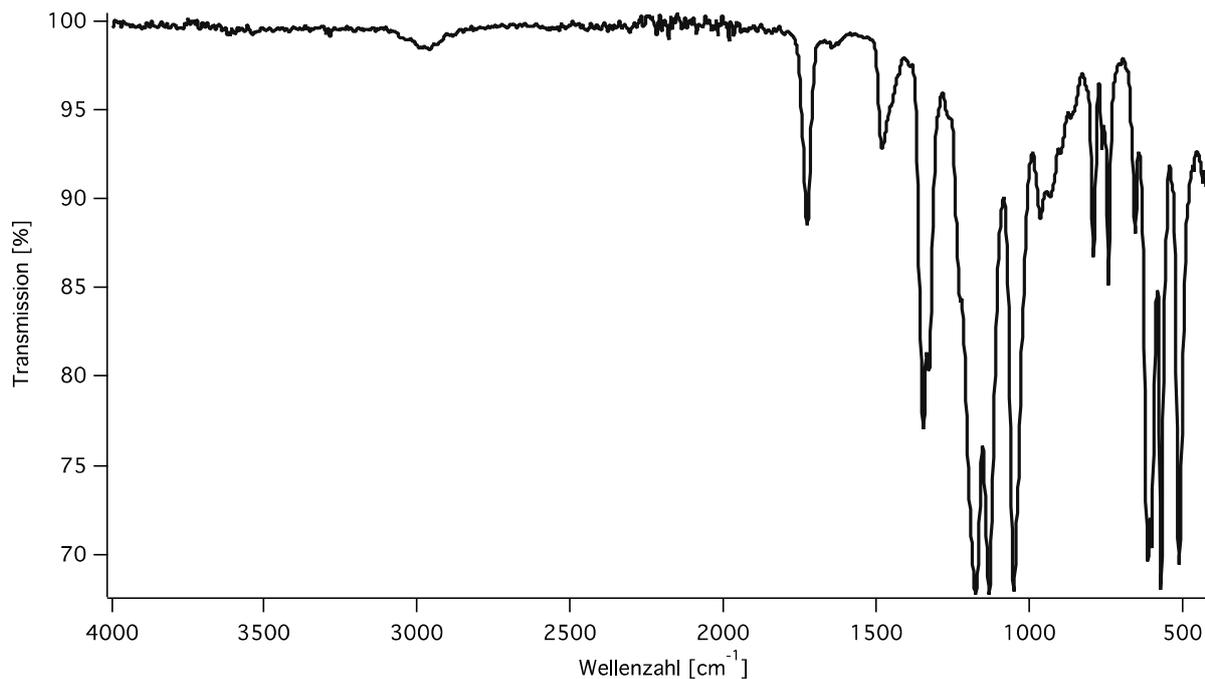


Abbildung 3-54: IR Spektrum des unlöslichen Bestandteils des Netzwerkes.

Zum Vergleich ist in Abbildung 3-55 das IR Spektrum der bifunktionellen ionischen Flüssigkeit Di-DMAEMA-Butan NTf₂ dargestellt:

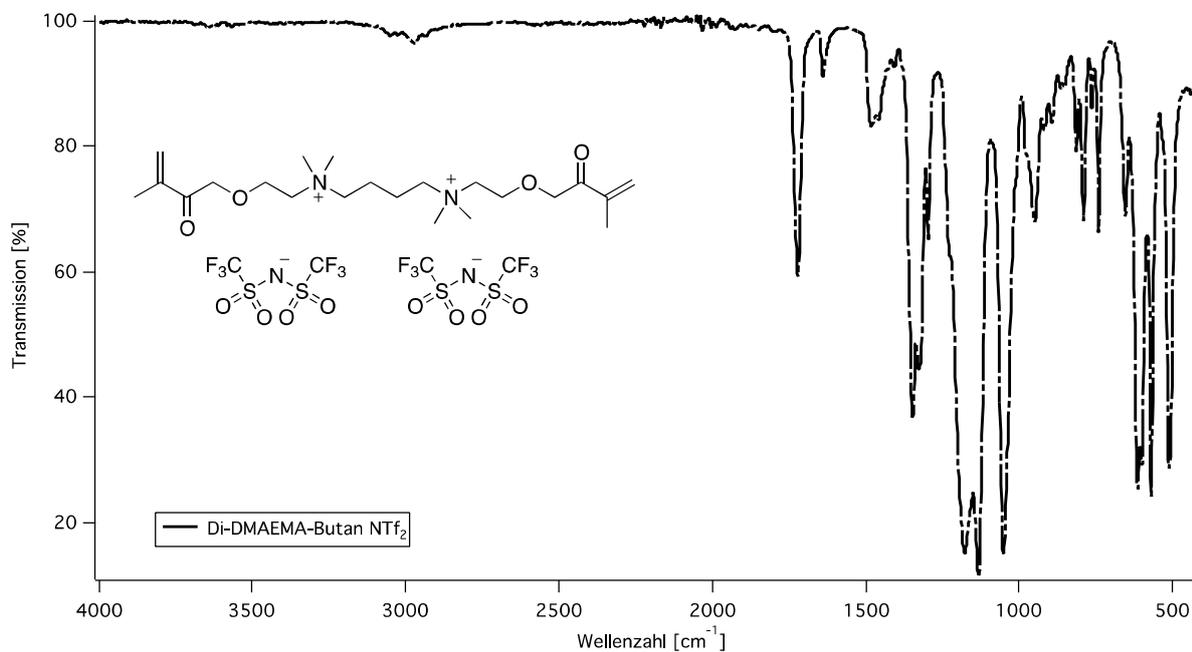


Abbildung 3-55: IR Spektrum der bifunktionellen ionischen Flüssigkeit Di-DMAEMA-Butan NTf₂.

3.8 DMA: Untersuchungen an ausgewählten Polymerfilmen

Wirkt eine Kraft auf einen Festkörper ein (in diesem Fall ein Homopolymer), verändert dieser seine Gestalt. Durch eine Scherkraft wird ein Festkörper geschert, durch eine Zugkraft gedehnt und durch eine Druckkraft komprimiert. [LEC 10] Das Maß der Deformierbarkeit hängt ab von der inneren Struktur des Festkörpers, der Deformationsgeschwindigkeit und der Temperatur. [LEC 10] Bei kleinen Dehnungen unterliegen Metalle und keramische Materialien, welche elastische Festkörper sind, dem *Hookeschen* Gesetz. Die Dehnung ist proportional zu der Zugkraft und nicht abhängig von der Deformationsgeschwindigkeit. Wohingegen die mechanischen Eigenschaften von Flüssigkeiten zeitabhängig sind; bei kleinen Dehnungsraten gilt hier das *Newtonsche* Gesetz. [LEC 10] Die Scherspannung hingegen verhält sich proportional zur Dehnungsrate und ist unabhängig zur Dehnung. [LEC 10] Die mechanischen Eigenschaften der Homopolymere liegen zwischen denen von elastischen Festkörpern und Flüssigkeiten. Bei hohen Dehnungsraten und niedrigen Temperaturen agieren Polymere wie elastische Festkörper. Ist dagegen die Temperatur hoch und die Dehnungsrate klein, so verhalten sie sich wie viskose Flüssigkeiten. [LEC 10], [TIE 05], [ELI 99]

Während der dynamisch-mechanischen Analyse wurde der Polymerfilm, welcher eine definierte Geometrie besaß, einer periodisch wechselnden Belastung ausgesetzt. In der Abbildung 3-56 sind die Messkurven des Speichermoduls, des Verlustmoduls und $\tan \delta$ des Polymerfilms Poly(Hexyl-DMAEMA NTf₂) zu sehen. Das Maximum des Verlustmoduls gibt die Glasübergangstemperatur des Polymerfilms wieder. Der Wendepunkt des Speichermoduls und das Maximum des $\tan \delta$ ergeben ebenfalls die T_g .

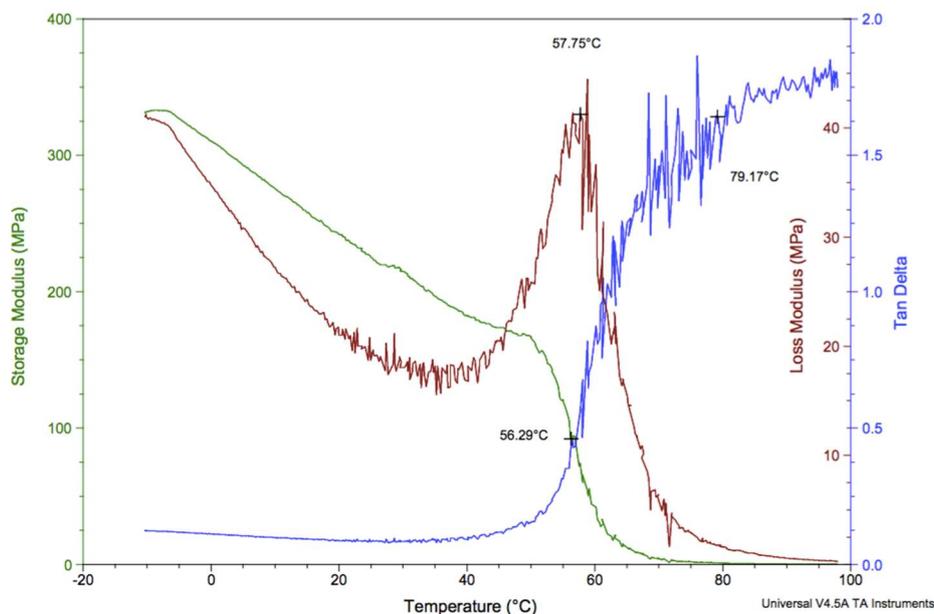


Abbildung 3-56: Exemplarische DMA Messung von dem Polymerfilm Poly(Hexyl-DMAEMA NTf₂).

Mittels dynamisch-mechanischer Analyse wurden folgende Polymerfilme untersucht: Das Anion war jeweils das Bis(trifluormethylsulfonyl)imid; das Kation hat sich nur in der Länge der Alkylkette verändert.

Ergebnisse und Diskussion

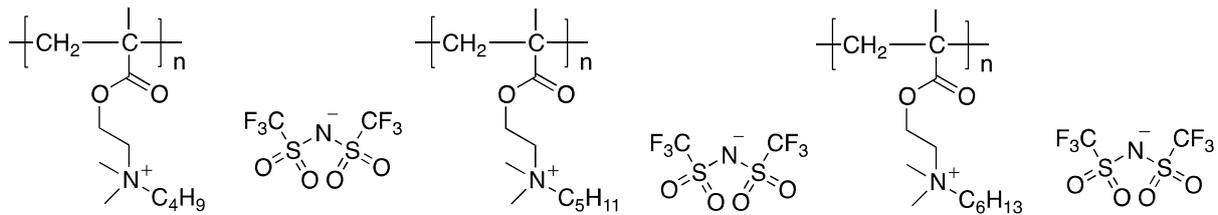


Abbildung 3-57: Strukturen der Polymerfilme, hergestellt durch photochemisch initiierte Polymerisation.

In der Tabelle 3-15 sind die Ergebnisse der Messreihen zusammengefasst. Gemessen wurden zwei unterschiedliche Proben desselben Polymerfilms mit der gleichen Heizrate und der gleichen Schwingungsfrequenz. Auffallend ist der Trend, dass mit längerer Alkylkette die Glasübergangstemperatur zunimmt. Von 40 °C bei dem Speichermodul des Homopolymerfilms mit einer Butylkette, 46 °C bei dem Homopolymerfilm mit einem Pentylrest und 56 °C bei dem Homopolymerfilm mit einer Hexylkette. Dies könnte der Tatsache attribuiert werden, dass das Anion zwar identisch ist, aber das Kation in seiner Größe variiert. So zeigt die Größe des Gegenions einen Einfluss auf die Materialeigenschaften des Homopolymers. [MAT 18]

Tabelle 3-15: Übersicht der Glasübergangstemperaturen bestimmt durch die dynamisch-mechanische Analyse der photoinduzierten Polymerfilme von $R_{\text{Alkyl}}\text{-DMAEMA NTf}_2$.

Polymerfilm		T_g [°C]		
Alkylrest		Speichermodul	Verlustmodul	$\tan \delta$
Butyl	1. Messung	40	35	65
	2. Messung	37	32	64
Pentyl	1. Messung	56	44	78
	2. Messung	46	46	71
Hexyl	1. Messung	-	33	62
	2. Messung	56	58	79

3.9 AFM: Untersuchungen an ausgewählten Polymerfilmen

Um die Topographie der photochemisch hergestellten Polymerfilme zu untersuchen, wurde die Rasterkraftmikroskopie verwendet. Die Höhenunterschiede auf den Oberflächen werden jeweils durch die negativ-Farbskalen widerspiegelt, wobei hellgelb eine Höhe von maximal 10 nm und dunkelbraun dem tiefsten Punkt entspricht. Alle Messungen fanden unter normalen atmosphärischen Bedingungen statt.

Die AFM Methode misst die Wechselwirkungen zwischen der Spitze des Cantilevers und der Oberfläche [RUS 17]¹ (in diesem Fall Homopolymerfilme). Dabei wird eine 2D-Abbildung im Nanometerbereich (und in einigen Fällen im Atommaßstab) erstellt die mechanischen, elektrischen, magnetischen oder topografischen Eigenschaften der Oberfläche analysiert.

[RUS 17]¹

Ergebnisse und Diskussion

Das Kation der untersuchten Polymerfilme war bei diesen Messungen ähnlich: [2-(Methacryloyloxy)ethyl]dimethylalkylammonium. Das Anion war das Bis(trifluormethylsulfonyl)imid und das Tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat. Trotz der vergleichbaren Strukturen der Polymerfilme sind die Oberflächen unterschiedlich. Für ein leichteres Verständnis ist jeweils die chemische Struktur der verschiedenen Polymere mit angegeben.

In der Abbildung 3-58 ist ein Ausschnitt der Oberfläche von Poly (Butyl-DMAEMA NTf₂) zu sehen.

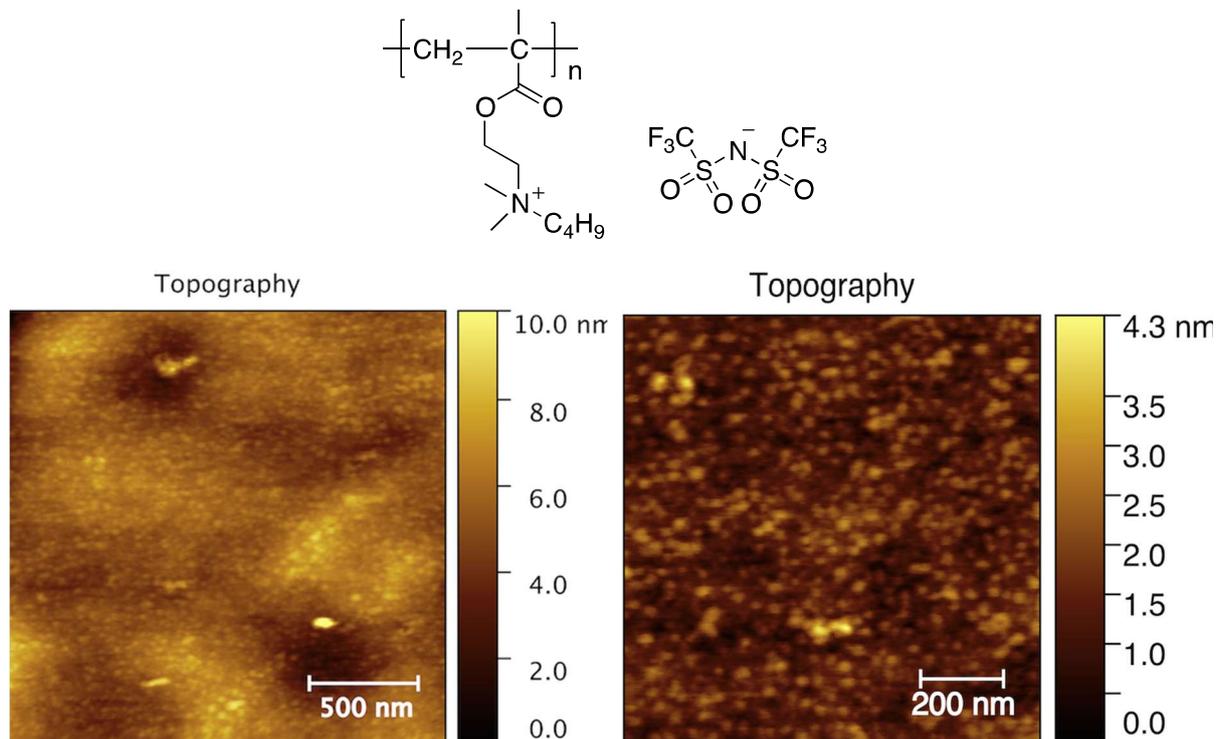


Abbildung 3-58: Ausschnitt der AFM-Messung bezüglich der Oberflächentopographie des Poly(Butyl-DMAEMA NTf₂). Die AFM Messungen wurden durchgeführt von Herrn Dr. Wael Ali der Universität Duisburg-Essen (Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Gutmann).

Zunächst wurde ein Ausschnitt mit einer Breite von 2000 nm gewählt und im Anschluss auf 800 nm verkleinert. Bei dem kleineren Ausschnitt rechts in Abbildung 3-58 sind die Höhendifferenzen auf der Oberfläche des Polymerfilms deutlicher zu erkennen. Die Höhendifferenzen der Oberfläche könnten daraus resultieren, dass sich das Anion alternierend zur positiv geladenen Polymerkette anordnet und als Abstandshalter zwischen dem positiv geladenen Teil der Alkylkette des Polymers liegt. Eine Verlängerung der Alkylkette um eine Methyleneinheit hat keinen starken Einfluss auf die Oberflächenmorphologie des Polymerfilms.

Ergebnisse und Diskussion

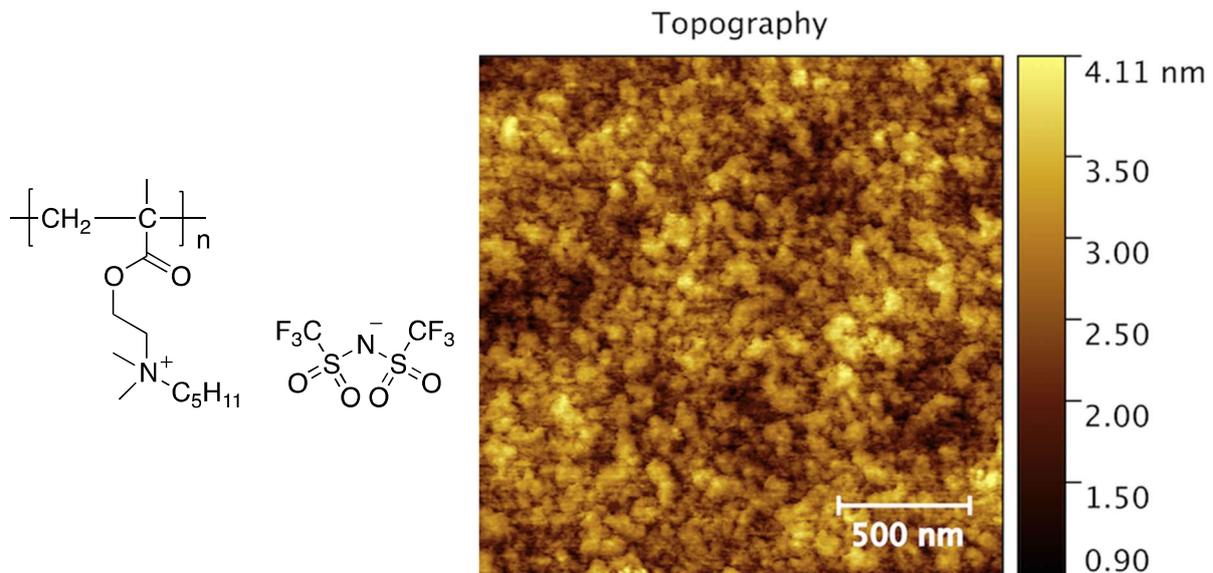


Abbildung 3-59: Ausschnitt der AFM-Messung bezüglich der Oberflächentopographie des Poly(Pentyl-DMAEMA NTf₂) mit einer maximalen Höhe von 4,11 nm.

Dadurch, dass beim vernetzten Polymer der positive Teil über eine Butylkette miteinander verbunden ist, kann sich das Bis(trifluormethylsulfonyl)imid nicht direkt zwischen den Alkylketten anordnen, sondern lediglich am Ende bei dem quaternären Amin.

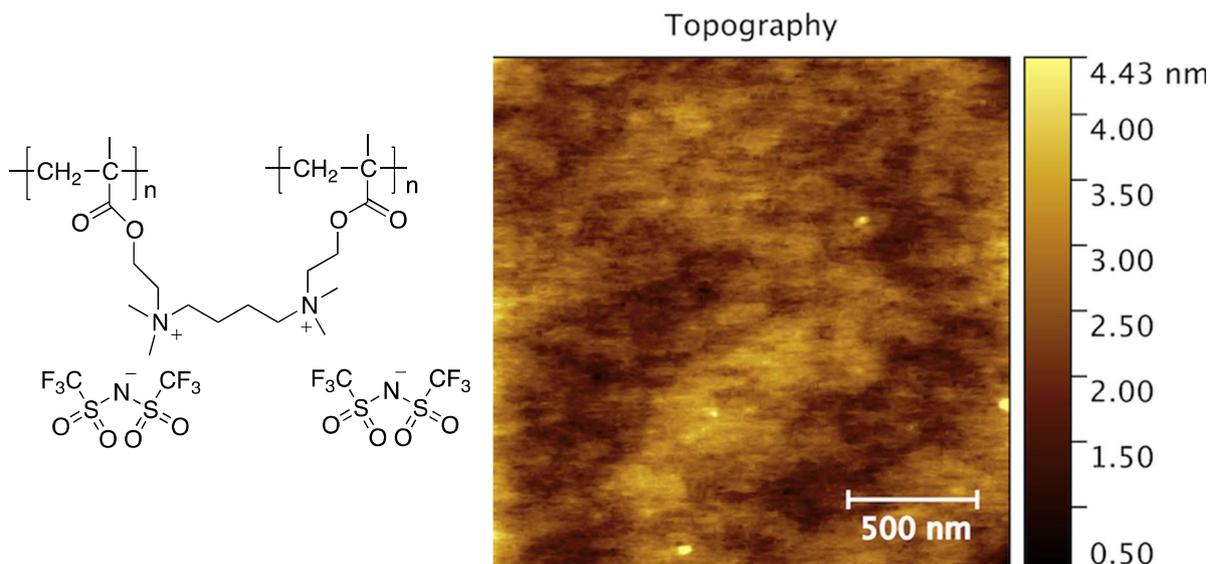


Abbildung 3-60: Ausschnitt der AFM-Messung bezüglich der Oberflächentopographie des Netzwerks Di-DMAEMA-Butyl-NTf₂ mit einer maximalen Höhe von 4,43 nm.

In Abbildung 3-60 sind die Höhendifferenzen des polymeren Netzwerks zwar erkennbar, allerdings nicht einzeln verteilt, sondern ziehen sich über breitere Flächen. Grund dafür ist die chemische Struktur des Netzwerks. Der positiv geladene Polymerteil ist bei dem Netzwerk deutlich größer als beim butyl-substituierten Homopolymer (siehe Abbildung 3-58).

In Abbildung 3-61 ist die Oberflächentopographie des Polymerfilms Poly(Butyl-DMAEMA FAP) dargestellt.

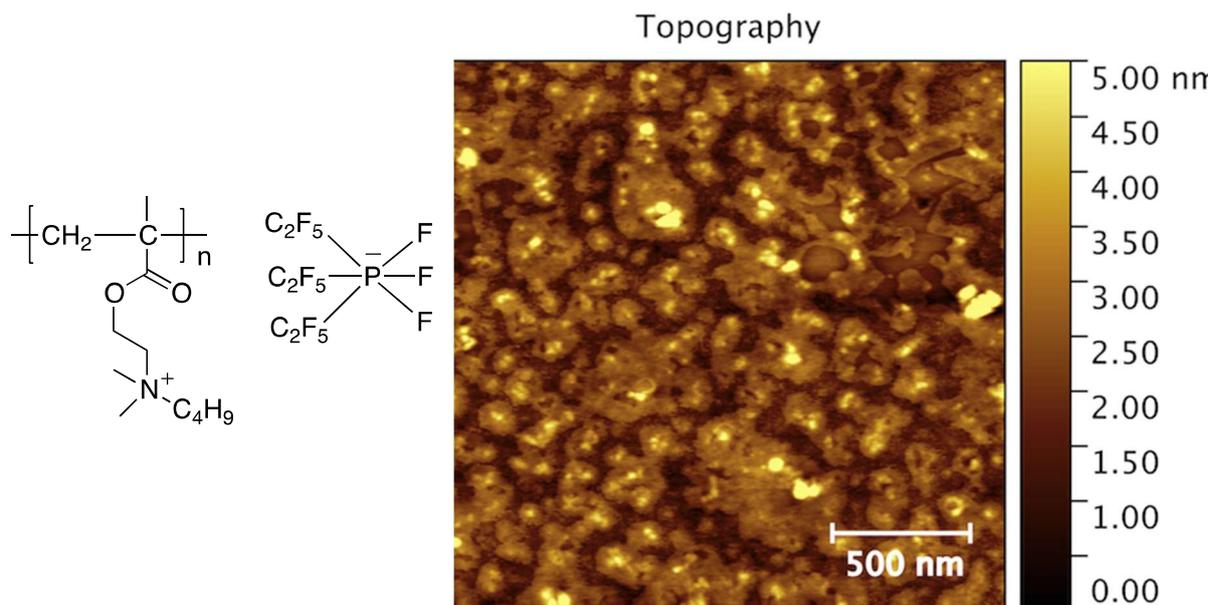


Abbildung 3-61: Ausschnitt der AFM-Messung bezüglich der Oberflächentopographie des Poly(Butyl-DMAEMA FAP) mit einer maximalen Höhe von 5,0 nm.

Bei dem Homopolymerfilm, welches das Tris(pentafluorethyl)trifluorphosphat als Gegenion integriert hatte, fällt eine Domänenbildung auf. Eine Domänenstruktur könnte dadurch entstehen, dass sich das FAP-Anion ebenfalls alternierend zur positiv geladenen Polymerkette angeordnet hat, sodass sich die Höhenunterschiede ergeben.

Vergleichend dazu ist in Abbildung 3-62 eine aus der Literatur bekannte AFM Aufnahme einer *Nafion* Membran dargestellt. ^[McL 00] Bei *Nafion* handelt es sich um ein perfluoriertes Copolymer, welches als ionische Gruppe eine Sulfongruppe besitzt. ^[McL 00]

Ein weiterer Unterschied ist die Größe des Gegenions: Der Molekülradius des Tris(pentafluorethyl)trifluorphosphats ist wesentlich größer im Vergleich zum Bis(trifluormethylsulfonyl)imid. ^[BUC 15] Der Größenunterschied ist gegeben durch die Mehrzahl an Kohlenstoff-Fluor Gruppen und durch das Phosphoranion, welches nochmal einen größeren Ionenradius besitzt als das Stickstoffanion.

In Abbildung 3-62 ist eine AFM Aufnahme im Phasenmodus von einer mit Umgebungsfeuchtigkeit konditionierte *Nafion* 117 (K^+) Membran dargestellt. In regelmäßigen Abständen befinden sich die ionischen Einheiten bzw. die Klumpen mehrerer (nicht auflösbarer) ionischer Domänen mit einer Klumpengröße von etwa 4 – 10 nm Durchmesser. Aufgrund des Kontrasts in diesem AFM Modus sind die ionischen Spezies in den hellen Farbregionen enthalten.

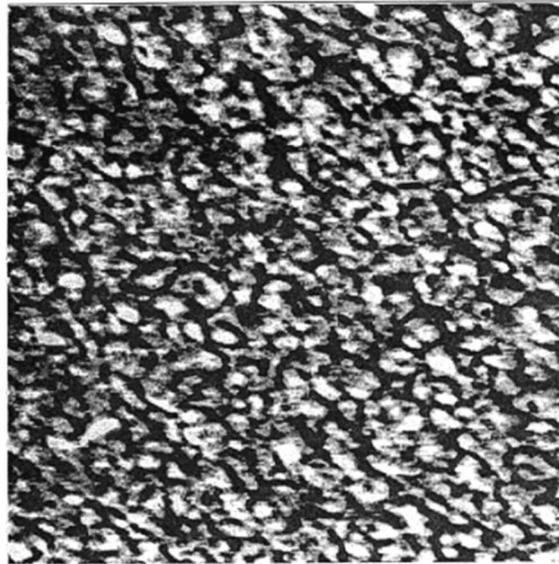


Abbildung 3-62: AFM Höhenaufnahme von einer Nafion 117 (K^+) Ionomer Membran. [McL 00]

Zwar ist die chemische Struktur der Nafion Membran im Vergleich zum Poly(Butyl-DMA-EMA FAP) Film verschieden, dennoch zeigen die AFM Aufnahmen Gemeinsamkeiten der Oberflächenmorphologie.

3.10 Einfluss der Probengeometrie auf die Glasübergangstemperatur der Homopolymere

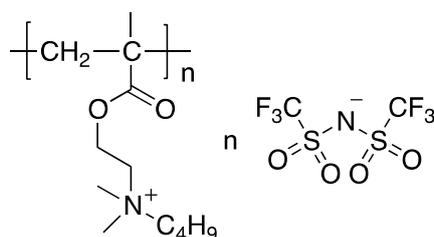
Die Glasübergangstemperatur ist eine Größe, die beschreibt bei welcher Temperatur ein Polymer vom flexiblen, elastischen Zustand in einen spröden, glasartigen Zustand während eines Polymerbildungsprozesses übergeht. [VOG 09], [RUS 17] Außerdem spielt die Flexibilität der Polymerhauptkette eine Rolle, was die Höhe der Glasübergangstemperatur T_g angeht. [McK 17] Die Glasübergangstemperatur (T_g) wird üblicherweise als Referenzbedingung verwendet, da das viskoelastische Verhalten des Polymers gegenüber einer Temperatur nahe T_g empfindlich ist. [VOG 09] Eines der Grundprinzipien für das Verständnis der viskoelastischen Eigenschaften von Polymeren ist die Zeit-Temperatur-Überlagerung, die es ermöglicht, die Temperatur- und Geschwindigkeitsabhängigkeiten des komplexen Moduls auf eine einzige Kurve zu reduzieren. [VOG 09]

Je mehr Flexibilität schon bei Raumtemperatur vorhanden ist, desto niedriger ist die T_g (Beispiel PDMS: T_g : -123 °C). [LEC 10] Zudem beeinflussen unterschiedlich lange Seitenketten die Glasübergangstemperatur. So wird die T_g erniedrigt, je größer der Alkylsubstituent ist; PMMA hat eine T_g von 105 °C , Poly(*n*-propyl methacrylat) hingegen besitzt eine T_g von 36 °C . [LEC 10]

Bei den Untersuchungen an der DSC spielt die Struktur der Polymerprobe eine entscheidende Rolle. So besitzt die photochemisch polymerisierte Probe eine wesentlich bessere Wärmeübertragung, da ein glatter Polymerfilm auf dem Boden des DSC-Tiegels

Ergebnisse und Diskussion

entstanden ist. Das Homopolymer Poly(BDMAEMA NTf₂) war auf verschiedenen Syntheserouten zugänglich:



Zum einen wurde die ionische Flüssigkeit thermisch und photochemisch polymerisiert (als Polymerfilm an der Bandanlage und an der Photo-DSC), zum anderen wurde zunächst das Polymerrückgrat Poly(DMAEMA) hergestellt und dieses dann polymeranalog modifiziert. Der Polymerfilm wurde sowohl mittels DSC als auch mittels DMA untersucht. Somit wirken sich die Initiierung der Polymerisation, die Morphologie und die Analysetechniken auf die Werte der Glasübergangstemperatur des Polymeren aus. In der Tabelle 3-16 sind die unterschiedlichen Polymerproben, die Messmethoden und die daraus resultierenden Glasübergangstemperaturen vergleichend dargestellt. Die höchste T_g von 51 °C besitzt das Homopolymer, welches aus der polymerisierbaren ionischen Flüssigkeit in Masse hergestellt worden ist. Mit einer T_g von 26 °C hat der Polymerfilm, welcher mit einer DSC Methode untersucht worden ist, die niedrigste Glasübergangstemperatur.

Tabelle 3-16: Vergleich der verschiedenen Glasübergangstemperaturen der gleichen Polymerprobe, welche auf unterschiedliche Art vermessen wurde

Probe	Initiator	Messmethode	T _g [°C]
Poly(BDMAEMA NTf₂) als Polymerfilm (Bandanlage)	Ivocerin®	DSC	26
Poly(BDMAEMA NTf₂) als Polymerfilm (Bandanlage)	Ivocerin®	DMA	ca. 40 (siehe Tabelle 3-15)
Poly(BDMAEMA NTf₂) nach Bestrahlung an der Photo-DSC	Ivocerin®	DSC	45
Poly(BDMAEMA NTf₂) polymeranalog hergestellt	AIBN	DSC	38
Poly(BDMAEMA NTf₂) direkt hergestellt durch FRP der ionischen Flüssigkeit	AIBN	DSC	51

Ergebnisse und Diskussion

Sowohl das durch FRP hergestellte Homopolymer als auch das polymeranalog hergestellte Homopolymer waren hingegen sehr spröde und wurden zunächst aufgeschmolzen, bevor die Temperatur auf $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt wurde. Auf diese Weise sollte vermieden werden, dass sich Hohlräume zwischen dem Polymer und dem Boden des DSC-Tiegels bilden konnten. Obwohl beide Monomere mit demselben Initiator Azobis(isobutyronitril) polymerisiert worden sind, weicht die Glasübergangstemperatur um $13\text{ }^{\circ}\text{C}$ ab. Durch strukturelle Differenzen kann diese Diskrepanz nicht erklärt werden. Der Unterschied kann bei diesen Proben in der Reihenfolge der Polymerisation liegen. So hat Poly(DMAEMA) eine verhältnismäßig niedrige T_g von $19\text{ }^{\circ}\text{C}$. Durch die Quaternisierung und die anschließende Anionenmetathese wird die Struktur des Polymers verändert und demnach auch die Glasübergangstemperatur. Die DSC-Untersuchung des Poly(BDMAEMA Iodids) zeigt einen Schmelzpunkt bei $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ und eine Kristallisationstemperatur von $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ (siehe Anhang). Demnach besitzt das Polymer unterschiedliche thermische Eigenschaften – je nach Modifikation. Außerdem hat die Molmasse des Homopolymers einen Einfluss auf die Glasübergangstemperatur; ist diese niedrig, so sinkt auch die T_g . In Abschnitt 3.4 wurde die Grenzviskosität der des direkt hergestellten Homopolymers und des polymeranalog synthetisierten Homopolymers verglichen. Die des polymeranalog hergestellten Poly(BDMAEMA NTf₂) ist mit $[\eta_{Huggins}] = 40\text{ mL/g}$ etwa halb so groß wie die des direkt hergestellten Homopolymers. Die Glasübergangstemperaturen spiegeln diesen Trend wider.

Restliches Monomer verringert ebenfalls die Glasübergangstemperatur. Um den Restgehalt an Monomer zu quantifizieren, wurden NMR Messungen durchgeführt. In Abbildung 3-63 ist das ¹H NMR Spektrum des durch FRP hergestellten Homopolymers dargestellt. Das Fehlen der Vinylprotonen zwischen 5 und 6 ppm zeigt die vollständige Umsetzung.

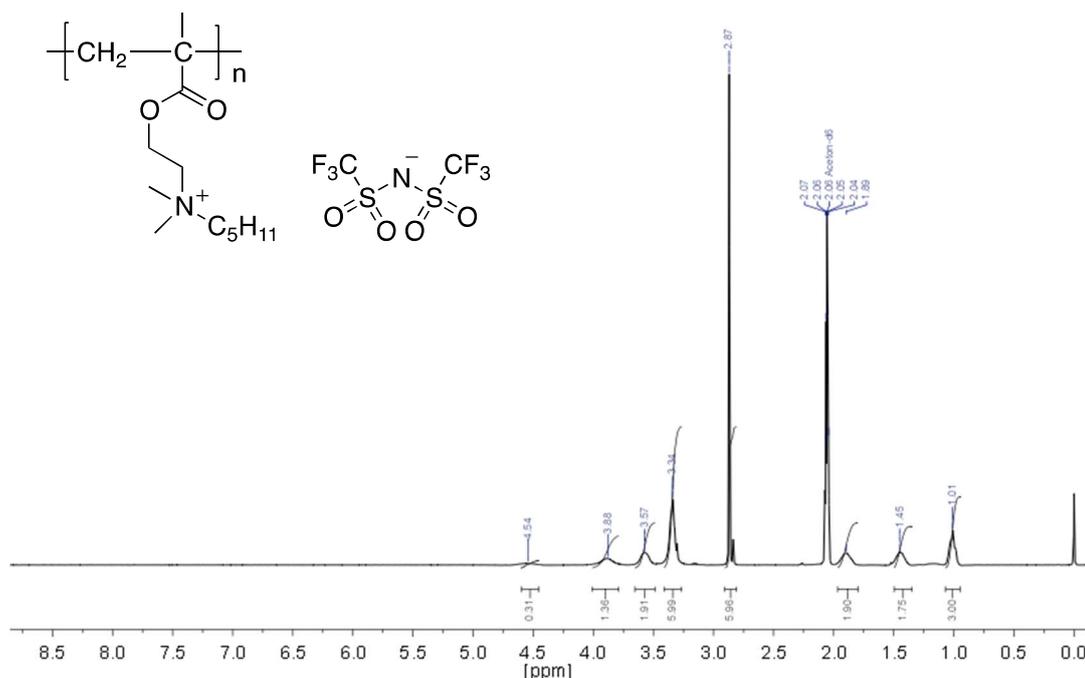


Abbildung 3-63: ¹H NMR Spektrum in Aceton-d₆ des durch FRP hergestellte Poly(Butyl-DMAEMA NTf₂).

4 Zusammenfassung und Ausblick

Aufgrund ihrer vielfältigen Eigenschaften waren imidazoliumbasierte ionische Flüssigkeiten (ILs) in den letzten Jahren von großem Forschungsinteresse im Bereich der ionischen Flüssigkeiten. [BUC 15], [DUT 14], [STR 15] Um die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen genauer zu untersuchen, wurden in dieser Arbeit verschiedene polymerisierbare ionische Flüssigkeiten mit unterschiedlichen Anionen und Kationen hergestellt. Als polymerisierbares Kation wurde z.B. 1-Butyl-3-vinylimidazolium und *N*-[2-(methacryloyloxy)ethyl]-*N*-alkyl-*N,N*-dimethyl-ammonium mit unterschiedlichen Alkylkettenlängen synthetisiert. Als Monomer mit einem polymerisierbaren Anion wurden das Silber-Styrolsulfonat hergestellt. Weitere Anionen waren Bis(trifluormethylsulfonyl)imid, Tris(pentafluorethyl)trifluorphosphat, Triflat, Trifluoracetat, Acesulfamat und Tosylat. Die Glasübergangstemperatur reichte von -37 °C für Poly(BMIm StySu) über 19 °C für das Poly(BDMAEMA TOS) bis 57 °C für das Polymer mit dem Acesulfamat als Gegenion. Die Ausbeuten lagen dabei zwischen 76% und 92%. Bei den alternierenden Copolymeren bestehend aus Copolymer (BMIm StySu + BuViIm NTf₂) und Copolymer (BMIm StySu + BDMAEMA NTf₂) lagen die Glasübergangstemperaturen mit 35 °C und 37 °C sehr nah beieinander, obwohl das Kation des Polymerrückgrats verschieden war.

Darüber hinaus wurden insbesondere Homopolymere aus unterschiedlichen polymerisierbaren ionischen Flüssigkeiten synthetisiert und hinsichtlich ihrer Grenzviskosität, Glasübergangstemperatur und Polymerisationsgeschwindigkeit untersucht. Die Polymerisationsgeschwindigkeiten und die Zeit, um diese zu erreichen, wurden mit Photo-DSC Messungen ermittelt. Im Anschluss an die Photo-DSC Messungen wurden im selben Tiegel DSC Messungen durchgeführt, um die T_g des photochemisch hergestellten Homopolymers zu bestimmen. Zudem wurde mit der ¹H-NMR Spektroskopie der Umsatz der Vinylprotonen gemessen. Der Umsatz an Doppelbindungsäquivalenten des methyl- bis hexylsubstituierten [2-(Methacryloyloxy)ethyl]dimethylalkylammoniumbis(trifluormethylsulfonyl)imids verlief mit 93% bis 100% vollständig. Obwohl sich die Monomere strukturell in der Länge der Alkylkette unterschieden, lagen die Werte für die maximale Polymerisationsgeschwindigkeit mit 33 bis 42 [10^{-3} s^{-1}] und für t_{max} mit 10 bis 21 Sekunden nah beieinander. Die Glasübergangstemperatur der Polymerfilme betrug 44 bis 50 °C.

Die Homopolymere wurden mittels freier radikalischer Polymerisation – sowohl thermisch als auch photochemisch initiiert – hergestellt. Zum einen wurden polymerisierbare ionische Flüssigkeiten direkt mittels Azobis(isobutyronitril) als Initiator thermisch polymerisiert, zum anderen wurde das Monomer 2-(Dimethylamino)ethylmethacrylat polymerisiert und im Anschluss polymeranalog mit 1-Iodbutan quaternisiert und mit dem jeweiligen Salz die Anionenmetathese durchgeführt. Durch wiederholte GPC-Messungen mit PMMA als Standard wurde von dem Poly (2-(Dimethylamino)ethylmethacrylat) ein Polydispersitätsindex von 2,3 ermittelt. Die Messungen bezüglich der Grenzviskosität nach der Quaternisierung haben ergeben, dass die Molmasse bei polymeranalog hergestellten Homopolymeren kleiner ist als bei dem Homopolymer, welches direkt aus der polymerisierbaren ionischen Flüssigkeit hergestellt worden ist. Dies spiegelt sich in der

Zusammenfassung und Ausblick

wesentlich geringeren Grenzviskosität wider. Bei der direkten Polymerisation von Poly(BDMAEMA NTf₂) war $[\eta_{Huggins}] = 100 \text{ mL/g}$ und bei der polymeranalog hergestellten Poly(BDMAEMA NTf₂) betrug $[\eta_{Huggins}] = 40 \text{ mL/g}$.

Außerdem wurden Polymerfilme unter Einsatz einer Bandanlage, welche mit einer LED ausgestattet war, hergestellt. Die Polymerfilme wurden im Anschluss ebenfalls mittels DSC und NMR untersucht, um die T_g und den Restmonomergehalt zu untersuchen. Die höchste T_g von 51 °C besaß das Homopolymer, welches aus der polymerisierbaren ionischen Flüssigkeit in Masse hergestellt worden ist (Poly(BDMAEMA NTf₂)). Mit einer T_g von 26 °C hatte das gleiche Polymer als Polymerfilm, welches mit einer DSC Methode untersucht worden ist, die niedrigste Glasübergangstemperatur. Zudem wurden die Filme an der DMA untersucht, um mit einer Temperaturrampe bei einer definierten Schwingungsfrequenz den Speicher-, Verlustmodul und tan δ zu analysieren. Die Oberflächentopographien der Polymerfilme wurden anhand der Rasterkraftmikroskopie untersucht. Bei dem Homopolymerfilm, welches das Tris(pentafluorethyl)trifluorphosphat als Gegenion integriert hatte, fiel eine Domänenbildung auf. Eine Domänenstruktur könnte dadurch entstanden sein, dass sich das FAP-Anion alternierend zur positiv geladenen Polymerkette angeordnet hat, sodass sich die Höhenunterschiede ergaben.

Im Zuge der AFM Untersuchungen hat sich herausgestellt, dass weitere AFM Messungen an der Luft-Wasser Grenzfläche noch besseren Aufschluss über die Oberflächenmorphologie geben könnten. Zudem wäre die Gaspermeabilität der photochemisch hergestellten Filme mit Hinblick auf ihre Anwendung als Membranen eine wichtige Eigenschaft, die es zu untersuchen gilt. Außerdem wären Leitfähigkeitsmessungen interessant, da ionische Flüssigkeiten ebenfalls in der Elektrochemie breite Anwendung finden.

5 Experimenteller Teil

5.1 Analytische Methoden

NMR Spektroskopie

Die NMR Spektren wurden mittels eines Fourier 300 der Firma Bruker bei 289 K aufgenommen; wobei die ^1H -NMR-Spektren bei 300 MHz und die ^{13}C -NMR-Spektren bei 75 MHz durchgeführt worden sind. Als deuterierte Lösungsmittel standen Aceton- d_6 ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$), Acetonitril- d_3 (CD_3CN), Chloroform- d_3 (CDCl_3), Deuteriumoxid (D_2O), Dichlormethan- d_2 (CD_2Cl_2), Dimethyl- d_6 sulfoxid ($\text{DMSO-}\text{d}_6$), und Methylalkohol- d (MeOD) der Firma ARMAR zur Verfügung und wurden ohne weitere Aufarbeitung verwendet. Als interner Standard diente jeweils Tetramethylsilan (TMS). Die chemischen Verschiebungen sind relativ zu dem TMS-Signal (oder dem Lösungsmittel-Signal) als dimensionslose δ -Werte in ppm angegeben. Die Signalmultiplizitäten sind folgendermaßen gekennzeichnet: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett), dd (Dublett vom Dublett), m (Multiplett), br (breites Signal). Im Fall der Protonen-Spektren sind die Signalmultiplizitäten, die Kopplungskonstanten J (in Hz), und die anhand von Integration ermittelten Protonenzahlen in Klammern angegeben. Bei den Polymeren sind die Protonenzahlen eines Signals als Segment in der Polymerkette zu verstehen.

Infrarotspektroskopie

Die IR-Spektren wurden mithilfe eines FT-IR ALPHA Gerätes der Firma Bruker aufgenommen. Die Proben dafür waren entweder Festkörper oder Flüssigkeiten, die auf den Diamanten aufgetragen worden sind. Die Absorptionsbanden sind in Wellenzahlen (cm^{-1}) angegeben und die Intensitäten der Banden als s (stark), m (mittel), w (schwach), und br (breit).

Dynamische Differenzkalorimetrie

Die DSC-Messungen erfolgten sowohl an einer PhoenixDSC204 der Firma Netzsch, als auch an einer DSC Q200 der Firma TA Instruments. Die Kalibrierung der DSC von Netzsch erfolgte über die Schmelzpunkte der Metalle Indium ($164,5\text{ }^\circ\text{C}$), Zinn ($231,9\text{ }^\circ\text{C}$), Bismut ($271,6\text{ }^\circ\text{C}$) und Zink ($419,7\text{ }^\circ\text{C}$). Die Kalibrierung der DSC von TA Instruments hingegen wurde mit Indium durchgeführt. Die Proben (10 mg bei Netzsch und 5 mg bei TA Instruments) wurden in einem Aluminiumtiegel im Temperaturbereich von $-120\text{ }^\circ\text{C}$ bis $+120\text{ }^\circ\text{C}$ bei einer Heiz- und Kühlrate von 5 K/Min für Monomere, bzw. 10 K/Min für Polymere gemessen.

Experimenteller Teil

Schmelzpunktbestimmung

Der Punkt des Aufschmelzens in einem Schmelzpunktröhrchen einer kristallinen Probe wurde visuell anhand eines Melting-Point M-565 der Firma Büchi bestimmt.

Grenzviskositätsbestimmung

Die Grenzviskosität der löslichen Homopolymere wurde mithilfe eines Ubbelohde Viskosimeters der Firma LAUDA bestimmt. Das Glaskapillarviskosimeter besaß eine Konstante von $0,009339256 \text{ mm}^2/\text{s}^2$. Die Messungen wurden mit einem LAUDA iVisk durchgeführt (per Lichtschranke wurde die Durchflusszeit der einzelnen Polymerlösungen automatisch ermittelt). Mit dem Viscocool 6 wurden die Polymerlösungen bei einer konstanten Temperatur von $25 \text{ }^\circ\text{C}$ gehalten. Vor der Messung der Verdünnungsreihen der Polymerlösungen wurde zunächst das reine Lösungsmittel mit dem entsprechenden Salz gemessen. Als Beispiel dient hier das Polymer [2-(Methacryloyloxy)ethyl]-dimethylbutylammoniumbis(trifluormethylsulfonyl)imid: Von diesem Polymer wurden 500 mg in 100 mL in einer Mischung aus 2-Butanon und Lithium bis(trifluormethylsulfonyl)imid ($c = 0,15 \text{ Mol/L}$) gelöst und eine Verdünnungsreihe erstellt ($1\text{-}5 \text{ mg/mL}$). So wurden pro Polymerlösung insgesamt sechs Messungen durchgeführt.

Gelpermeationschromatographie

Die Bestimmung der Molmassen des Polydimethylaminoethylmethacrylates erfolgte über eine GPC-max270 der Firma Malvern Instruments unter Verwendung von Tetrahydrofuran als Elutionsmittel. Die Trennung der in Tetrahydrofuran gelösten Proben erfolgte über zwei T600M-Säulen (General-Mix, Org $300 \times 8,0 \text{ mm}$, Viscotek) bei einer Temperatur von $30 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Signale des RI-Detektors (Viscotek) wurden zur Molmassencharakterisierung herangezogen. Die Bestimmung des Gewichts- und Zahlenmittels der Molmasse erfolgte über eine Kalibrierung anhand eines Polymethylmethacrylatstandards (Shodex STANDARD Typ M-75, Lot No. 90101) in einem Molmassenbereich von $1850\text{-}1,05 \cdot 10^6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ der Firma Shodex.

Karl-Fischer-Titration

Der Wassergehalt der ionischen Flüssigkeiten wurde mithilfe eines Coulometers der Firma Metrohm bestimmt, welches mit einem Ofen (Thermoprep) ausgestattet war. Zur Kalibrierung dienten die HYDRANAL® Coulomat-AG Wasserstandards der Firma Riedel-de Haën.

Experimenteller Teil

Elementaranalyse

Die Elementaranalyse von kristallinen Proben ohne Fluor erfolgte mittels des Elementaranalysators vario micro cube der Firma Elementar Analysensysteme GmbH. Gemessen wurde im CHNS-Modus und als Standard wurde Sulfanilamid ($C_6H_8N_2O_2S$) derselben Firma verwendet. Die Bestimmung des Blindwertes, des Tagesfaktors und die Kalibrierung des Gerätes fanden vor jeder Messung statt. Um einheitliche und vergleichbare Werte zu messen, wurden von jeder Probe fünf Messungen durchgeführt und jeweils 2 mg eingewogen.

Photo-DSC

Die Photo-DSC-Messungen erfolgten über das dynamische Differenzkalorimeter DSC TA Q300 von TA Instruments, welches mit einer monochromatischen LED-Lichtquelle ($\lambda = 395 \text{ nm}$) synchronisiert wurde. Die Energie des eingestrahnten Lichts wurde auf einen Wert von 14 mW/cm^2 auf beide Sensoren in der Messzelle eingestellt. Zur Gewährleistung der Vergleichbarkeit wurde auf eine möglichst genaue Einwaage der Messlösungen von 5 mg geachtet. Die Proben wurden vor der Bestrahlung für 10 Minuten unter einem Stickstoffstrom von $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ auf $25 \text{ }^\circ\text{C}$ vorgeheizt. Während der zehninütigen Bestrahlung wurde die Zelle ebenfalls mit einem Stickstoffstrom von $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ gespült.

Dynamisch-mechanische Analyse

Eine DMA Q900 der Firma TA Instruments wurde für die Dynamisch-mechanische Analyse verwendet. Für die Analyse wurde eine Film-Klemme verwendet, die vor jeder Messung neu kalibriert wurde; dabei wurden die Position und der Abstand kalibriert. Gekühlt wurde mit flüssigem Stickstoff mittels eines LCNS-Systems der Firma TA Instruments.

Rasterkraftmikroskopie

Die Oberflächentopographie der photochemisch hergestellten Polymerfilme wurden mithilfe eines strahl-ablenkungs AFMs Model 5500 von Agilent Technologies gemessen. Die Cantilever im *tapping* Modus mit einer Silikon Spitze hatten folgende Eckdaten: AC Frequenz 146-236 kHz, Federkonstante 21-98 N/m, Länge $225 \pm 10 \text{ }\mu\text{m}$. Die Auflösung der Bilder betrug 1024 Datenpunkte mit einer Scan-Geschwindigkeit von 0,5 Linien pro Sekunde. Alle Bilder wurden folgendermaßen mit der Software *Gwyddion* verarbeitet: Nach dem Datenabgleich wurde der polynomische Hintergrund subtrahiert, um die Krümmung mithilfe des Polynoms zweiter Ordnung (sowohl für die horizontale als auch vertikale Krümmung) zu entfernen. Die Rauheitsparameter R_q (RMS) wurden durch den Durchschnitt der Reihen- / Spaltenrauheitsstatistiken des gesamten Bildes bei maximaler Auflösung erhalten.

Experimenteller Teil

5.2 Chemikalien

Die in dieser Arbeit verwendeten Substanzen sind in folgender Tabelle aufgelistet. Um Lösungsmittel wie Aceton zu trocknen, wurde dieses über Calciumchlorid destilliert und über Molsieb, welches eine Porengröße von 3 Å hatte, gelagert. Falls in den Synthesen, bzw. Aufreinigungen Wasser verwendet worden ist, so wurde VE Wasser destilliert. Das Kalium Acesulfamat wurde als kostenlose Probe der Firma RFI Food Ingredients Handelsgesellschaft mbH bereitgestellt.

Tabelle 5-1: Auflistung der verwendeten Chemikalien, der Lieferanten und der Reinigung. Bezüglich der Vakuumdestillation ist die Kopftemperatur und der entsprechende Druck angegeben. Bei den Monomeren wurde der Inhibitor (4-Methoxyphenol) durch Säulen über basisches Aluminiumoxid entfernt.

Substanz	Fabrikant	Reinigung
1-Chlorbutan, 99%	Sigma-Aldrich	Destillation unter Normaldruck; 78 °C
1-Iodbutan, 99%	abcr	Destillation bei 50 °C; 70 mbar
1-Iodpentan, 98%	Sigma-Aldrich	Destillation bei 60 °C; 50 mbar
1-Iodhexan, 99%	Sigma-Aldrich	Destillation bei 75 °C; 30 mbar
1,4-Diiodbutan, 99%	abcr	Destillation bei 150 °C; 35 mbar
1-Methylimidazol, 99%	Carl Roth	Destillation bei 95 °C; 30 mbar
1-Vinylimidazol, 99%	Sigma-Aldrich	Destillation bei 65 °C; 10 mbar
2-(Dimethylamino)ethyl-methacrylat, 98%	Sigma-Aldrich	Destillation bei 90 °C; 20 mbar
Natrium-4-vinylbenzol sulfonat, ≥90%	Sigma-Aldrich	verwendet wie erhalten
Silbernitrat, 99,5%	VWR	verwendet wie erhalten
p-Toluolsulfonylchlorid, 98%	abcr	verwendet wie erhalten
Lithium bis(trifluormethylsulfon)imid, 99%	IoliTec	verwendet wie erhalten
Kalium tris(pentafluorethyl)-trifluorphosphat, 99%	Merck	verwendet wie erhalten

Experimenteller Teil

Kalium Acesulfamat, k.A.	RFI Food Ingredients Handelsgesellschaft mbH	verwendet wie erhalten
Trifluormethansulfonsäure, 98%	abcr	verwendet wie erhalten
Trifluoressigsäure, 99,5%	abcr	verwendet wie erhalten
Salzsäure, 37%	Carl Roth	verwendet wie erhalten
Pyridin, 99%	abcr	verwendet wie erhalten
Natriumhydroxid, 99%	Carl Roth	verwendet wie erhalten
Chloroform, 99%	Carl Roth	Destillation bei 62 °C
Dichlormethan, 99,5%	Carl Roth	Destillation bei 40 °C
Acetonitril, 99,5%	Carl Roth	Destillation bei 82 °C
Aceton, 99,5%	Carl Roth	Destillation bei 57 °C
Ethylacetat, 99,5%	Carl Roth	Destillation bei 77 °C
Dimethylsulfoxid, 99,8%	Carl Roth	verwendet wie erhalten
<i>tert.</i>-Butylmethylether, 99,5%	Carl Roth	Destillation bei 55 °C
Methanol, 99,9%	Carl Roth	verwendet wie erhalten
1-Propanol, 99,5%	Carl Roth	Destillation bei 97 °C
1-Butanol, trocken 99,9%	abcr	verwendet wie erhalten
Azobis(isobutyronitril), 98%	Sigma-Aldrich	verwendet wie erhalten
Bis-4-(methoxybenzoyl) diethyl- germanium, k.A.	Ivoclar Vivadent	verwendet wie erhalten

5.3 Vorschriften zur Synthese von (polymerisierbaren) ionischen Flüssigkeiten

Die Syntheserouten fanden im Allgemeinen unter Ausschluss von Licht und in den meisten Fällen unter Schutzatmosphäre (Argon oder Stickstoff) statt. Die Reinigung der ersten Synthesestufe der ionischen Flüssigkeiten – der Quaternisierung – erfolgte durch Lösen in Acetonitril und Ausfällen in Ethylacetat. So wurden weiße Kristalle des 1-Butyl-3-methylimidazolium chlorids, des [2-(Methacryloyloxy)ethyl]dimethylalkylammonium idids und des [2-(Methacryloyloxy)ethyl]dimethylbutylammoniumtosylats erhalten. Wenn die Anionenmetathese mit Lithium bis(trifluormethylsulfonyl)imid oder Kalium tris(pentafluorethyl)trifluorphosphat durchgeführt worden ist, so wurde zur Kontrolle des Resthalogenidgehaltes das Waschwasser mit einer Silbernitratlösung versetzt. Die ionische Flüssigkeit wurde so lange mit Wasser gewaschen, bis kein Silberhalogenid als Niederschlag mehr ausfiel. Die Anionenmetathese mit Kalium Acesulfamat wurde in trockenem Aceton durchgeführt, da Kaliumiodid in trockenem Aceton sehr schwer löslich ist, und so abfiltriert werden konnte.

Bei der Anionenmetathese mit Trifluormethansulfonsäure wurde so lange mit destilliertem Wasser gewaschen, bis der pH-Wert des Waschwassers neutral war. Bei der Anionenmetathese mit Trifluoressigsäure wurde der entstandene Iodwasserstoff bzw. Chlorwasserstoff mit Natriumhydroxid neutralisiert und das Natriumiodid bzw. Natriumchlorid abfiltriert und gewogen, sodass sichergestellt werden konnte, dass die Umsetzung nahezu vollständig abgelaufen ist. Generell wurde bei der Anionenmetathese ein 5%iger Überschuss des Salzes (LiNTf_2 , KFAP, KAc), bzw. der Säure (TfOH, TfAcH) verwendet. Die Synthese der bifunktionellen polymerisierbaren ionischen Flüssigkeiten verlief analog zu der Synthese von [2-(Methacryloyloxy)ethyl]dimethylalkylammonium iodid; mit dem Unterschied, dass für die Quaternisierung das 1,4-Diiodbutan verwendet worden ist. Die unterschiedlichen Anionenmetathesen verliefen ebenfalls übereinstimmend mit den zuvor genannten monofunktionellen polymerisierbaren ionischen Flüssigkeiten.

1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid

In dem Rundkolben wurden 82 g (1 Mol, 1 äq) 1-Methylimidazol vorgelegt und 102 g (1,1 Mol, 1,1 äq) 1-Chlorbutan unter Rühren langsam bei Raumtemperatur hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf 70 °C erwärmt und insgesamt für 14 Tage gerührt. Das erhaltene 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid wurde drei Mal mit je 50 mL Ethylacetat gewaschen, dieses wurde im Anschluss unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt unter Vakuum getrocknet. Nach der Trocknung wurde das 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid in Form weißer Kristalle isoliert.

Ausbeute: 86% (150,2 g, 860 mMol)

DSC: $T_m = 70 \text{ °C}$

Experimenteller Teil

¹H NMR (300 MHz, D₂O): δ (ppm) = 8.76 (s, 1H, N=CH-N), 7.51 (t, J = 1.7 Hz, 1H, N-CH=C), 7.46 (t, J = 1.7 Hz, 1H, C=CH-N), 4.22 (t, J = 7.1 Hz, 2H, N-CH₂-C_{Alkyl}), 3.92 (s, 3H, N-CH₃), 1.87 (dt, J = 20.2, 7.3 Hz, 2H, CH₂-CH₂-CH₂), 1.41 – 1.27 (m, 2H, CH₂-CH₂-CH₃), 0.93 (t, J = 7.4 Hz, 3H, C_{Alkyl}-CH₃)

¹³C NMR (75 MHz, D₂O): δ (ppm) = 135.86 (N=CH-N), 123.51 (N-C=C), 122.26 (C=C-N), 49.31 (N-CH₂-C_{Alkyl}), 35.71 (N-CH₃), 31.31 (CH₂-CH₂-CH₂), 18.79 (CH₂-CH₂-CH₃), 12.71 (C_{Alkyl}-CH₃)

1-Butyl-3-methylimidazoliumacesulfamat

In einem 250 mL Braunglaskolben wurden 21,66 g (0,124 Mol, 1,0 äq) 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid in 80 mL dest. Wasser gelöst. Das Kalium Acesulfamat (25,0 g, 0,124 Mol) wurde in einem Becherglas in 20 mL dest. Wasser gelöst und in einen Tropftrichter überführt. Nachdem das Kalium Acesulfamat langsam zum gelösten [BMIm]Cl hinzugetropft wurde, wurde für 24 Stunden bei einer Temperatur von 80 °C gerührt. Die Edukte waren komplett gelöst und es entstand eine homogene Phase. Nach der Reaktionszeit wurde das Wasser unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand mit 75 mL trockenem Aceton gewaschen und das Kaliumiodid abfiltriert (Masse des Kaliumchlorids: 9,0 g; n=0,121 Mol). Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht in den Gefrierschrank gestellt, doch weiteres Kaliumchlorid fiel nicht aus. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das [BMIm]Ace für weitere drei Tage unter Feinvakuum getrocknet (p=0,036 mbar).

Ausbeute: 74% (27,9 g, 92 mMol)

Wassergehalt: 0,06%

DSC: T_m = 77 °C

¹H NMR (300 MHz, CD₃CN): δ (ppm) = 8.94 (s, 1H, N=CH-N), 7.44 (t, J = 1.8 Hz, 1H, N-CH=C), 7.39 (t, J = 1.7 Hz, 1H, C=CH-N), 5.32 (d, J = 1.0 Hz, 1H, C_q-CH), 4.15 (t, J = 7.3 Hz, 2H, N-CH₂-C_{Alkyl}), 3.84 (s, 3H, N-CH₃), 1.93 (d, J = 1.0 Hz, 3H, C_q-CH₃), 1.78 (ddd, J = 15.0, 11.2, 7.5 Hz, 2H, CH₂-CH₂-CH₂), 1.28 (dd, J = 15.2, 7.5 Hz, 2H, CH₂-CH₂-CH₃), 0.89 (t, J = 7.3 Hz, 3H, C_{Alkyl}-CH₃)

¹³C NMR (75 MHz, CD₃CN): δ (ppm) = 169.77 (C=O), 161.43 (C_q-O), 137.47 (N=CH-N), 124.38 (N-C=C), 123.03 (C=C-N), 102.83 (C_q-H), 49.96 (N-CH₂-C_{Alkyl}), 36.58 (N-CH₃), 32.48 (CH₂-CH₂-CH₂), 19.83 (CH₂-CH₂-CH₃), 19.78 (C_q-CH₃), 13.55 (C_{Alkyl}-CH₃)

1-Butyl-3-methylimidazoliumtrifluoracetat

In einem 250 mL Braunglaskolben wurden 20,09 g (0,115 Mol, 1,0 äq) 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid in 100 mL dest. Wasser gelöst. Die Trifluoressigsäure (13,11 g, 0,115 Mol, 1,0 äq) wurde langsam hinzugetropft und das Reaktionsgemisch für 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurden 4,60 g Natriumhydroxid (0,115 Mol, 1,0 äq) zugegeben und weitere 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Wasser wurde im Anschluss am Rotationsverdampfer entfernt und die organische Phase in 100 mL destilliertem Dichlormethan aufgenommen. Das Reaktionsgemisch wurde eine Stunde über

Experimenteller Teil

Magnesiumsulfat getrocknet, bevor das restliche Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt wurde. Das 1-Butyl-3-methylimidazoliumtrifluoracetat wurde als leicht gelbliche, viskose Flüssigkeit isoliert.

Ausbeute: 86% (25,0 g, 99 mMol)

Wassergehalt: 0,04%

DSC: $T_m = 49\text{ °C}$

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CD_3CN): δ (ppm) = 9.28 (s, 1H, N=CH-N), 7.51 (s, 1H, N-CH=C), 7.47 (s, 1H, C=CH-N), 4.16 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H, N-CH₂-C_{Alkyl}), 3.85 (s, 3H, N-CH₃), 1.86 – 1.71 (m, 2H, CH₂-CH₂-CH₂), 1.36 – 1.20 (m, 2H, CH₂-CH₂-CH₃), 0.89 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H, C_{Alkyl}-CH₃)

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CD_3CN): δ (ppm) = 137.90 (N=CH-N), 124.40 (N-C=C), 123.06 (C=C-N), 120.53 (CF₃), 116.57 (C_{Carbonyl}), 49.88 (N-CH₂-C_{Alkyl}), 36.44 (N-CH₃), 32.46 (CH₂-CH₂-CH₂), 19.75 (CH₂-CH₂-CH₃), 13.47 (C_{Alkyl}-CH₃)

1-Butyl-3-methylimidazoliumtriflat

In einem 250 mL Braunglaskolben wurden 33,48 g (0,1917 Mol, 1,0 äq) 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid in 100 mL dest. Wasser gelöst. Die Trifluormethansulfonsäure (28,77 g, 0,1917 Mol, 1,0 äq) wurde langsam hinzugegeben und das Reaktionsgemisch für 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde die organische Phase mit 100 mL destilliertem Dichlormethan extrahiert und mit Wasser gewaschen, bis der pH-Wert des Waschwassers neutral war. Das restliche Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das 1-Butyl-3-methylimidazoliumtriflat für drei Tage unter Vakuum getrocknet. Es wurde eine farblose, leichtviskose ionische Flüssigkeit isoliert.

Ausbeute: 82% (45,2 g, 157 mMol)

Wassergehalt: 0,05%

DSC: $T_m = 3\text{ °C}$

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, Aceton- d_6): δ (ppm) = 9.10 (s, 1H, N=CH-N), 7.79 (t, $J = 1.7$ Hz, 1H, N-CH=C), 7.72 (t, $J = 1.7$ Hz, 1H, C=CH-N), 4.35 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H, N-CH₂-C_{Alkyl}), 4.04 (s, 3H, N-CH₃), 1.92 (ddd, $J = 15.0, 11.2, 7.5$ Hz, 2H, CH₂-CH₂-CH₂), 1.38 (dq, $J = 14.7, 7.4$ Hz, 2H, CH₂-CH₂-CH₃), 0.94 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H, C_{Alkyl}-CH₃)

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, Aceton- d_6): δ (ppm) = 137.28 (N=CH-N), 124.31 (N-C=C), 122.99 (C=C-N), 119.64 (CF₃), 49.71 (N-CH₂-C_{Alkyl}), 36.16 (N-CH₃), 32.35 (CH₂-CH₂-CH₂), 19.54 (CH₂-CH₂-CH₃), 13.28 (C_{Alkyl}-CH₃)

1-Butyl-3-methylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imid

In einem 250 mL Braunglaskolben wurden 10 g (57,3 mMol, 1,0 äq) 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid in 50 mL dest. Wasser gelöst. Nach Zugabe von 17,26 g (60,1 mMol, 1,05 äq) gelöstem Lithium bis(trifluormethylsulfonyl)imid, wurde für 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Am Ende der Reaktionszeit konnte eine Phasenseparation beobachtet werden und das Wasser wurde aus dem Rundkolben abpipettiert und das Produkt mit 20 mL

Experimenteller Teil

sauberem dest. Wasser versetzt und wieder bei Raumtemperatur gerührt. Diese Prozedur wurde fünf Mal wiederholt, bevor das Wasser unter vermindertem Druck entfernt wurde. Mit einer Silbernitratlösung wurde das Waschwasser auf Silberiodid überprüft. Erst als im Waschwasser kein Silberiodid mehr ausfiel, wurde das Produkt für zwei Tage bei 50 °C unter Vakuum getrocknet. Das 1-Butyl-3-methylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonfyl)imid wurde als klare, durchsichtige, farblose, leichtviskose Flüssigkeit isoliert.

Ausbeute: 92% (24,8 g, 53 mMol)

Wassergehalt: 0,03%

DSC: $T_g = -50\text{ °C}$

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, Aceton- d_6): δ (ppm) = 9.00 (s, 1H, N=CH-N), 7.75 (t, $J = 1.7$ Hz, 1H, N-CH=C), 7.69 (t, $J = 1.7$ Hz, 1H, C=CH-N), 4.35 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H, N-CH₂-C_{Alkyl}), 4.05 (s, 3H, N-CH₃), 1.92 (ddd, $J = 15.0, 11.2, 7.5$ Hz, 2H, CH₂-CH₂-CH₂), 1.38 (dq, $J = 14.7, 7.4$ Hz, 2H, CH₂-CH₂-CH₃), 0.94 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H, C_{Alkyl}-CH₃)

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, Aceton- d_6): δ (ppm) = 136.51 (N=CH-N), 123.94 (N-C=C), 122.55 (C=C-N), 122.24 (CF₃), 117.99 (CF₃), 49.38 (N-CH₂-C_{Alkyl}), 35.78 (N-CH₃), 31.85 (CH₂-CH₂-CH₂), 19.08 (CH₂-CH₂-CH₃), 12.75 (C_{Alkyl}-CH₃)

1-Butyl-3-methylimidazoliumtris(pentafluorethyl)trifluorophosphat

In einem 100 mL Braunglaskolben wurden 2,0 g (11,45 mMol, 1,0 äq) 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid in 25 mL dest. Wasser gelöst. 5,54 g (11,45 mMol, 1,0 äq) von dem Kalium tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat wurden in einem Becherglas in 25 mL dest. Wasser gelöst und zu dem gelösten 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid hinzugegeben. Nach der Reaktionszeit von 12 Stunden konnte eine Phasenseparation beobachtet werden; das Wasser wurde aus dem Rundkolben abpipettiert und das Produkt mit 10 mL sauberem dest. Wasser versetzt und wieder bei Raumtemperatur gerührt. Diese Prozedur wurde fünf Mal wiederholt, bevor das Wasser unter vermindertem Druck entfernt wurde. Mit einer Silbernitratlösung wurde das Waschwasser auf Silberchlorid überprüft. Erst als im Waschwasser kein Silberchlorid mehr ausfiel, wurde das Produkt für zwei Tage bei 50 °C unter Vakuum getrocknet. Das 1-Butyl-3-methylimidazoliumtris(pentafluorethyl)trifluorophosphat wurde als eine klare, farblose, leichtviskose Flüssigkeit isoliert.

Ausbeute: 84% (5,6 g, 10 mMol)

Wassergehalt: 0,03%

DSC: $T_m = 3\text{ °C}$

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CD₃CN): δ (ppm) = 8.37 (s, 1H, N=CH-N), 7.35 (t, $J = 1.7$ Hz, 1H, N-CH=C), 7.31 (t, $J = 1.7$ Hz, 1H, C=CH-N), 4.11 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H, N-CH₂-C_{Alkyl}), 3.81 (s, 3H, N-CH₃), 1.80 (ddd, $J = 15.0, 11.2, 7.5$ Hz, 2H, CH₂-CH₂-CH₂), 1.32 (dq, $J = 14.6, 7.3$ Hz, 2H, CH₂-CH₂-CH₃), 0.94 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H, C_{Alkyl}-CH₃)

Experimenteller Teil

¹³C NMR (75 MHz, CD₃CN): δ (ppm) = 136.70 (N=CH-N), 124.60 (N-C=C, CF₃), 123.22 (C=C-N, CF₃), 50.25 (N-CH₂-C_{Alkyl}), 36.75 (N-CH₃), 32.50 (CH₂-CH₂-CH₂), 19.88 (CH₂-CH₂-CH₃), 13.52 (C_{Alkyl}-CH₃)

Ag-4-Styrolsulfonat

In einem 500 mL Braunglaskolben wurden 40,0 g (0,194 Mol, 1,0 äq) Natrium-4-styrolsulfonat in 200 mL destilliertem Wasser gelöst. 33 g (0,194 Mol, 1,0 äq) Silbernitrat wurden in 33 mL destilliertem Wasser gelöst und langsam zu dem gelösten Natrium-4-styrolsulfonat hinzuge tropft. Es fiel sofort das Silber-4-styrolsulfonat aus und das Reaktionsgemisch wurde für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der Feststoff wurde abgesaugt und drei Mal mit je 50 mL dest. Wasser gewaschen, bevor das Produkt drei Tage bei 40 °C unter Vakuum getrocknet wurde.

Ausbeute: 84% (47,4 g, 0,168 Mol)

T_m: 305 - 310 °C

1-Butyl-3-methylimidazoliumstyrolsulfonat

In einem 250 mL Braunglaskolben wurden 15,01 g (0,052 Mol, 1,05 äq) Ag-4-styrolsulfonat in 50 mL Methanol aufgeschlämmt, da es sich nicht gelöst hat. Es wurde 30 Minuten mit Stickstoff gespült, um den Sauerstoff aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen. Die Apparatur stand nach dem Entfernen von Sauerstoff unter Argon. Parallel dazu wurden in einem Becherglas 8,65 g (0,05 Mol, 1,0 äq) 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid in 20 mL Methanol gelöst und langsam über ein Septum mit einer Spritze zum aufgeschlämmten Ag-4-styrolsulfonat gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Schon beim Zutropfen des 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorids konnte ein Niederschlag von Silberchlorid beobachtet werden. Nach 2 Stunden wurde das Silberchlorid abgesaugt und das im Methanol gelöste Produkt in einen Kolben überführt und das Methanol unter vermindertem Druck entfernt. Das restliche Lösungsmittel wurde unter Feinvakuum entfernt. Es bildete sich ein weißer Feststoff. Der Rundkolben wurde mit Argon gespült und im Gefrierschrank aufbewahrt.

Ausbeute: 89% (10,4 g, 32 mMol)

Wassergehalt: 0,1%

DSC: T_m = 57 °C

¹H NMR (300 MHz, MeOD): δ (ppm) = 8.91 (s, 1H, N=CH-N), 7.78 (d, J = 8.3 Hz, 2H, 2×CH_{Aromat}), 7.58 (t, J = 1.6 Hz, 1H, N-CH=C), 7.51 (s, 2H, 2×CH_{Aromat}), 7.48 (s, 1H, C=CH-N), 6.77 (dd, J = 17.6, 11.0 Hz, 1H, CH_{Vinyl}), 5.87 (dd, J = 17.6, 0.5 Hz, 1H, CH_{Vinyl}), 5.32 (d, J = 11.0 Hz, 1H, CH_{Vinyl}), 4.15 (t, J = 7.3 Hz, 2H, N-CH₂-C_{Alkyl}), 3.88 (s, 3H, N-CH₃), 1.86 – 1.74 (m, 2H, CH₂-CH₂-CH₂), 1.39 – 1.24 (m, 2H, CH₂-CH₂-CH₃), 0.94 (t, J = 7.4 Hz, 3H, C_{Alkyl}-CH₃)

¹³C NMR (75 MHz, MeOD): δ (ppm) = 144.45 (N=CH-N), 139.45 (R_{Benzol}-C-C_{Vinyl}), 136.45 (C_{Vinyl}), 135.82 (C_{Aromat}), 125.90 (N-CH=C), 125,76 (C_{Benol}-C-SO₄⁻) 123.56 (C_{Aromat}), 122.26

Experimenteller Teil

(C=CH-N), 114.71 (C_{Vinyl}), 49.17 (N-CH₂-C_{Alkyl}), 35.17 (N-CH₃), 31.72 (CH₂-CH₂-CH₂), 19.07 (CH₂-CH₂-CH₃), 12.48 (C_{Alkyl}-CH₃)

1-Butyl-3-vinylimidazoliumiodid

In einem 500 mL Braunglaskolben wurden 72,73 g (0,773 Mol) 1-Vinylimidazol mit 50 mL *tert*-Butylmethylether vorgelegt. Das 1-Iodbutan (142,25 g, 0,773 Mol) wurde mit 50 mL *tert*-Butylmethylether versetzt und über einen Tropftrichter zu dem 1-Vinylimidazol hinzugegossen. Das Reaktionsgemisch rührte für sieben Tage bei Raumtemperatur. Im Anschluss wurde das 1-Butyl-3-vinylimidazoliumiodid drei Mal mit je 50 mL Ethylacetat gewaschen. Das restliche Ethylacetat wurde am Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt danach unter Feinvakuum getrocknet. Es entstand eine farblose, hoch viskose Flüssigkeit.

Ausbeute: 85% (183,4 g, 659 mMol)

Wassergehalt: 0,09%

¹H NMR (300 MHz, Aceton-d₆): δ (ppm) = 10.33 (s, 1H, N=CH-N), 8.38 (t, J = 1.8 Hz, 1H, N-CH=C), 8.15 (t, J = 1.7 Hz, 1H, C=CH-N), 7.61 (dd, J = 15.7, 8.8 Hz, 1H, CH_{Vinyl}), 6.23 (dd, J = 15.7, 2.6 Hz, 1H, CH_{Vinyl}), 5.47 (dd, J = 8.8, 2.6 Hz, 1H, CH_{Vinyl}), 4.55 (t, J = 7.3 Hz, 2H, N-CH₂-C_{Alkyl}), 2.05 – 1.96 (m, 2H, CH₂-CH₂-CH₂), 1.51 – 1.35 (m, 2H, CH₂-CH₂-CH₃), 0.96 (t, J = 7.4 Hz, 3H, C_{Alkyl}-CH₃)

¹³C NMR (75 MHz, Aceton-d₆) δ (ppm) = 136.14 (N=CH-N), 129.55 (N-C=C), 124.08 (C=C-N), 120.43 (C_{Vinyl}), 109.56 (C_{Vinyl}), 50.28 (N-CH₂-C_{Alkyl}), 32.46 (CH₂-CH₂-CH₂), 19.79 (CH₂-CH₂-CH₃), 13.67 (C_{Alkyl}-CH₃)

1-Butyl-3-vinylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imid

In einem 500 mL Braunglaskolben wurden 183,35 g (0,659 Mol, 1,0 äq) 1-Butyl-3-vinylimidazoliumiodid in 50 mL dest. Wasser gelöst. Das Lithium bis(trifluormethylsulfonyl)imid wurde in einem Becherglas in 50 mL dest. Wasser gelöst und in einen Tropftrichter überführt. Nachdem das Lithium bis(trifluormethylsulfonyl)imid langsam hinzugegossen wurde, wurde für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Am Ende der Reaktionszeit konnte eine Phasenseparation beobachtet werden, da die Edukte zwar wasserlöslich waren, das Produkt jedoch nicht. Nach der Reaktionszeit wurde das Wasser aus dem Rundkolben abdekantiert und das Produkt mit sauberem dest. Wasser versetzt und wieder bei Raumtemperatur gerührt. Diese Prozedur wurde mehrere Male wiederholt, bevor das Wasser unter vermindertem Druck entfernt wurde. Es wurde eine klare, durchsichtige, farblose, leicht viskose Flüssigkeit isoliert.

Ausbeute: 94% (268,4 g, 622 mMol)

Wassergehalt: 0,06%

DSC: T_g = -14 °C; T_m = 19 °C

¹H NMR (300 MHz, CD₃CN): δ (ppm) = 8.72 (s, 1H, N=CH-N), 7.69 (t, J = 1.8 Hz, 1H, N-CH=C), 7.49 (t, J = 1.7 Hz, 1H, C=CH-N), 7.10 (dd, J = 15.6, 8.7 Hz, 1H, CH_{Vinyl}), 5.79 (dd, J =

Experimenteller Teil

15.6, 2.8 Hz, 1H, CH_{Vinyl}), 5.41 (dd, $J = 8.7, 2.7$ Hz, 1H, CH_{Vinyl}), 4.17 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H, N- CH_2 - C_{Alkyl}), 1.85 (dq, $J = 12.7, 7.5$ Hz, 2H, CH_2 - CH_2 - CH_2), 1.36 (dq, $J = 14.7, 7.4$ Hz, 2H, CH_2 - CH_2 - CH_3), 0.95 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H, $C_{\text{Alkyl}}-CH_3$)

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CD_3CN): δ (ppm) = 135.23 (N=CH-N), 129.34 (N-C=C), 124.01 (C=C-N), 122.94 (CF_3), 120.36 (C_{Vinyl}), 118.69 (CF_3), 110.09 (C_{Vinyl}), 50.62 (N- CH_2 - C_{Alkyl}), 32.22 (CH_2 - CH_2 - CH_2), 19.86 (CH_2 - CH_2 - CH_3), 13.52 ($C_{\text{Alkyl}}-CH_3$)

[2-(Methacryloyloxy)ethyl]dimethylbutylammoniumiodid

In einem 500 mL Braunglaskolben wurden unter Argonatmosphäre 110,56 g (0,703 Mol, 1 äq) 2-(Dimethylamino)ethylmethacrylat in 100 mL *tert*-Butylmethylether vorgelegt. Eine Lösung aus 129,41 g (0,703 Mol, 1 äq) 1-Iodbutan in 100 mL *tert*-Butylmethylether wurde langsam unter Argonatmosphäre hinzuge tropft. Nachdem die Lösung vollständig hinzuge tropft worden ist, fiel sofort ein Feststoff aus. Die Lösung wurde bei Raumtemperatur für sieben Tage gerührt. Das [2-(Methacryloyloxy)ethyl]dimethylbutylammoniumiodid wurde zwei Mal umkristallisiert. Dazu wurde das Produkt in 50 Massenteilen destilliertem Acetonitril bei einer Temperatur von 40 °C gelöst und dann in der Wärme 80 Massenteile destilliertes Ethylacetat hinzuge tropft. Der Überstand wurde abdekantiert und das Lösungsmittelgemisch unter vermindertem Druck entfernt. Der so erhaltene Feststoff wurde wieder auf die gleiche Weise wie zuvor umkristallisiert. So wurde ein weißer, kristalliner Feststoff isoliert.

Ausbeute: 81% (194,2 g, 570 mMol)

DSC: $T_m = 116$ °C

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CD_3CN) δ (ppm) = 6.12 (s, 1H, CH_{Vinyl}), 5.72 – 5.69 (m, 1H, CH_{Vinyl}), 4.56 – 4.49 (m, 2H, O- CH_2 - CH_2), 3.77 – 3.71 (m, 2H, CH_2 - CH_2 -N), 3.47 – 3.38 (m, 2H, N- CH_2 - CH_2), 3.15 (s, 6H, N-(CH_3) $_2$), 1.95 – 1.93 (m, 3H, C_q - CH_3), 1.80 – 1.68 (m, 2H, CH_2 - CH_2 - CH_2), 1.43 – 1.30 (m, 2H, CH_2 - CH_2 - CH_3), 0.97 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H, $C_{\text{Alkyl}}-CH_3$)

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CD_3CN): δ (ppm) = 166.39 (C=O), 136.04 (C_q -vinyl), 126.47 (CH_{Vinyl}), 65.15 (O- CH_2 - CH_2), 62.71 (CH_2 - CH_2 -N), 58.28 (N- CH_2 - CH_2), 51.87 – 51.32 (N-(CH_3) $_2$), 24.41 (C_q - CH_3), 19.45 (CH_2 - CH_2 - CH_2), 17.71 (CH_2 - CH_2 - CH_3), 13.17 ($C_{\text{Alkyl}}-CH_3$)

[2-(Methacryloyloxy)ethyl]dimethylpentylammoniumiodid

Analog zu dieser Durchführung wurden [2-(Methacryloyloxy)ethyl] dimethylalkylammonium Verbindungen mit unterschiedlichen Kettenlängen synthetisiert.

Ausbeute: 94% (64,1 g, 181 mMol)

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CD_3CN): δ (ppm) = 6.10 (s, 1H, CH_{Vinyl}), 5.71 – 5.67 (m, 1H, CH_{Vinyl}), 4.54 – 4.46 (m, 2H, O- CH_2 - CH_2), 3.73 – 3.66 (m, 2H, CH_2 - CH_2 -N), 3.42 – 3.32 (m, 2H, N- CH_2 - CH_2), 3.12 (s, 6H, N-(CH_3) $_2$), 1.92 (s, 3H, C_q - CH_3), 1.79 – 1.66 (m, 2H, CH_2 - CH_2 - CH_2), 1.44 – 1.22 (m, 4H, CH_{Alkyl}), 0.91 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H, $C_{\text{Alkyl}}-CH_3$)

Experimenteller Teil

[2-(Methacryloyloxy)ethyl]dimethylhexylammoniumiodid

Analog zu dieser Durchführung wurden [2-(Methacryloyloxy)ethyl]dimethylalkylammonium Verbindungen mit unterschiedlichen Kettenlängen synthetisiert

Ausbeute: 92% (75,5 g, 205 mMol)

¹H NMR (300 MHz, CD₃CN): δ (ppm) = 6.09 (s, 1H, CH_{Vinyl}), 5.69 (dd, J = 3.0, 1.5 Hz, 1H, CH_{Vinyl}), 4.53 – 4.46 (m, 2H, O-CH₂-CH₂), 3.73 – 3.68 (m, 2H, CH₂-CH₂-N), 3.42 – 3.34 (m, 2H, N-CH₂-CH₂), 3.12 (s, 6H, N-(CH₃)₂), 1.92 (s, 3H, Cq-CH₃), 1.78 – 1.66 (m, 2H, CH₂-CH₂-CH₂), 1.31 (s, 6H CH_{Alkyl}), 0.88 (t, J = 6.8 Hz, 3H, C_{Alkyl}-CH₃)

[2-(Methacryloyloxy)ethyl]dimethylbutylammoniumacesulfamat

In einem 250 mL Braunglaskolben wurden 18,89 g (0,055 Mol, 1,0 äq) [2-(Methacryloyloxy)ethyl]dimethylbutylammoniumiodid in 80 mL dest. Wasser gelöst. Das Kalium Acesulfamat wurde in einem Becherglas in 20 mL dest. Wasser gelöst und in einen Tropftrichter überführt. Nachdem das Kalium Acesulfamat langsam zu dem [2-(Methacryloyloxy)ethyl]dimethylbutylammoniumiodid hinzuge tropft worden ist, wurde für sechs Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Edukte waren komplett gelöst und es entstand eine homogene Phase. Im Anschluss wurde das Wasser unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand mit 75 mL trockenem Aceton gewaschen und das Kaliumiodid abfiltriert. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht in den Gefrierschrank gestellt und es entstanden weiße Kristalle. Das Lösungsmittel wurde abdekantiert und unter vermindertem Druck entfernt. Das entstandene [2-(Methacryloyloxy)ethyl]dimethylbutylammoniumacesulfamat wurde im Anschluss unter Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 48% (10,9 g, 30 mMol)

Wassergehalt: 0,0023%

DSC: T_m = 118 °C

¹H NMR (300 MHz, CD₃CN): δ (ppm) = 6.13 – 6.09 (m, 1H, CH_{Vinyl}), 5.73 – 5.69 (m, 1H, CH_{Vinyl}), 5.36 (s, 1H, R=C-H) 4.56 – 4.48 (m, 2H, O-CH₂-CH₂), 3.74 – 3.70 (m, 2H, CH₂-CH₂-N), 3.44 – 3.36 (m, 2H, N-CH₂-CH₂), 3.14 (s, 6H, N-(CH₃)₂), 1.94 (dd, J = 1.5, 1.0 Hz, 3H, Cq-CH₃), 1.95 (m, 3H, R=C-CH₃), 1.79 – 1.66 (m, 2H, CH₂-CH₂-CH₂), 1.43 – 1.29 (m, 2H, CH₂-CH₂-CH₃), 0.97 (t, J = 7.3 Hz, 3H, C_{Alkyl}-CH₃)

[2-(Methacryloyloxy)ethyl]dimethylbutylammoniumtrifluoracetat

In einem 250 mL Braunglaskolben wurden 17,06 g (0,05 Mol, 1,0 äq) [2-(Methacryloyloxy)ethyl]dimethylbutylammoniumiodid in 100 mL dest. Wasser gelöst. Die Trifluoressigsäure (5,70 g, 0,05 Mol, 1,0 äq) wurde langsam hinzuge tropft und das Reaktionsgemisch für 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurden 2,0 g Natriumhydroxid (0,05 Mol, 1,0 äq) zugegeben und weitere 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Wasser wurde im Anschluss am Rotationsverdampfer entfernt und die organische Phase in 100 mL destilliertem Dichlormethan aufgenommen. Das Reaktionsgemisch wurde eine Stunde über Magnesiumsulfat getrocknet, bevor das restliche Lösungsmittel unter

Experimenteller Teil

vermindertem Druck entfernt wurde. Das [2-(Methacryloyloxy)ethyl]dimethylbutylammonium trifluoracetat wurde als ein weißer Feststoff isoliert.

Ausbeute: 67% (11,0 g, 34 mMol)

Wassergehalt: 0,0036%

DSC: $T_m = 103\text{ °C}$

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CD_3CN): δ (ppm) = 6.12 (d, $J = 1.0$ Hz, 1H, CH_{vinyl}), 5.73 – 5.70 (m, 1H, CH_{vinyl}), 4.57 – 4.50 (m, 2H, O- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 3.82 – 3.76 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$), 3.51 – 3.42 (m, 2H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 3.19 (s, 6H, N- $(\text{CH}_3)_2$) 1.95 – 1.93 (m, 3H, $\text{C}_q\text{-CH}_3$), 1.74 (dt, $J = 15.6, 7.7$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$) 1.43 – 1.31 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 0.97 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H, $\text{C}_{\text{Alkyl}}\text{-CH}_3$)

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CD_3CN): δ (ppm) = 167.02 (C=O), 136.65 ($\text{C}_q\text{-vinyl}$), 127.10 (CH_{vinyl}), 116.5 (CF_3), 65.76 (O- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 63.28 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$), 58.91 (N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 52.17 (N- $(\text{CH}_3)_2$), 25.03 ($\text{C}_q\text{-CH}_3$), 20.07 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 18.34 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 13.79 ($\text{C}_{\text{Alkyl}}\text{-CH}_3$)

[2-(Methacryloyloxy)ethyl]dimethylbutylammoniumtriflat

In einem 250 mL Braunglaskolben wurden 17,06 g (0,05 Mol, 1,0 äq) [2-(Methacryloyloxy)ethyl]dimethylbutylammoniumiodid in 100 mL dest. Wasser gelöst. Die Trifluormethansulfonsäure (7,504 g, 0,05 Mol, 1,0 äq) wurde langsam hinzugegossen und das Reaktionsgemisch für 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde die organische Phase mit 100 mL destilliertem Dichlormethan extrahiert und mit Wasser gewaschen, bis der pH-Wert des Waschwassers neutral war. Das restliche Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das [2-(Methacryloyloxy)ethyl]dimethylbutylammoniumtriflat wurde als weißer Feststoff isoliert.

Ausbeute: 76% (13,8 g, 38 mMol)

Wassergehalt: 0,002%

DSC: $T_m = 53\text{ °C}$

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CD_3CN): δ (ppm) = 6.10 (s, 1H, CH_{vinyl}), 5.72 – 5.68 (m, 1H, CH_{vinyl}), 4.50 (dd, $J = 4.4, 2.2$ Hz, 2H, O- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 3.68 – 3.63 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$), 3.38 – 3.31 (m, 2H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 3.09 (s, 6H, N- $(\text{CH}_3)_2$), 1.95 – 1.92 (m, 3H, $\text{C}_q\text{-CH}_3$), 1.78 – 1.65 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 1.42 – 1.29 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 0.96 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H, $\text{C}_{\text{Alkyl}}\text{-CH}_3$)

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CD_3CN): δ (ppm) = 167.00 (C=O), 136.65 ($\text{C}_q\text{-vinyl}$), 127.04 (CH_{vinyl}), 115.5 (CF_3), 65.85 (O- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 63.55 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$), 58.77 (N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 52.26 (N- $(\text{CH}_3)_2$), 24.94 ($\text{C}_q\text{-CH}_3$), 20.06 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 18.22 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 13.68 ($\text{C}_{\text{Alkyl}}\text{-CH}_3$)

[2-(Methacryloyloxy)ethyl]dimethylbutylammonium bis(trifluormethylsulfonyl)imid

In einem 500 mL Braunglaskolben wurden 40,0 g (0,117 Mol, 1,0 äq) [2-(Methacryloyloxy)ethyl]dimethylbutylammoniumiodid in 150 mL dest. Wasser gelöst. Das Lithium bis(trifluormethylsulfonyl)imid wurde in einem Becherglas in 50 mL dest. Wasser gelöst

Experimenteller Teil

und in einen Tropftrichter überführt. Nachdem das Lithium bis(trifluormethylsulfonyl)imid langsam hinzuge tropft wurde, wurde für 12 h bei Raumtemperatur gerührt.

Am Ende der Reaktionszeit konnte eine Phasenseparation beobachtet werden. Nach der Reaktionszeit wurde das Wasser aus dem Rundkolben abpipettiert und das Produkt mit 20 mL sauberem dest. Wasser versetzt und wieder bei Raumtemperatur gerührt. Diese Prozedur wurde fünf Mal wiederholt, bevor das Wasser unter vermindertem Druck entfernt wurde. Mit einer Silbernitratlösung wurde das Waschwasser auf Silberiodid überprüft. Erst als im Waschwasser kein Silberiodid mehr entstand, wurde das Produkt unter Vakuum getrocknet. Es wurde eine klare, durchsichtige, farblose, viskose Flüssigkeit isoliert.

Ausbeute: 97% (56,3 g, 114 mMol)

Wassergehalt: 0,01%

DSC: $T_g = -50\text{ °C}$

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CD_3CN): δ (ppm) = 6.12 (s, 1H, CH_{vinyl}), 5.73 – 5.70 (m, 1H, CH_{vinyl}), 4.76 – 4.68 (m, 2H, O- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 4.01 – 3.95 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$), 3.70 – 3.61 (m, 2H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 3.41 (s, 6H, N-(CH_3)₂), 2.00 – 1.86 (m, 5H $\text{C}_q\text{-CH}_3$; $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 1.43 (dd, $J = 14.9, 7.4$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 0.98 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H, $\text{C}_{\text{Alkyl}}\text{-CH}_3$)

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CD_3CN): δ (ppm) = 167.05 (C=O), 136.68 ($\text{C}_q\text{-vinyl}$), 127.10 (CH_{vinyl}), 122.96 (CF_3), 118.71 (CF_3), 66.08 (O- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 63.79 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$), 58.72 (N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 52.36 (N-(CH_3)₂), 24.99 ($\text{C}_q\text{-CH}_3$), 20.10 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 18.22 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 13.66 ($\text{C}_{\text{Alkyl}}\text{-CH}_3$)

[2-(Methacryloyloxy)ethyl]dimethylpentylammoniumbis(trifluormethylsulfonyl)imid

Analog zu der butyl substituierten Verbindung wurde [2-(Methacryloyloxy)ethyl]dimethylpentylammoniumbis(trifluormethylsulfonyl)imid synthetisiert.

Ausbeute: 95% (40,7 g, 80 mMol)

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CD_3CN): δ (ppm) = 6.14 (d, $J = 1.0$ Hz, CH_{vinyl}), 5.74 (dd, $J = 3.0, 1.5$ Hz, 1H, CH_{vinyl}), 4.53 (dd, $J = 4.5, 2.2$ Hz, 2H, O- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 3.69 – 3.62 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$), 3.40 – 3.29 (m, 2H,), 3.11 (s, 6H), 1.98 – 1.96 (m, 3H), 1.78 (dd, $J = 14.9, 11.6, 7.8$ Hz, 2H), 1.48 – 1.25 (m, 4H), 0.96 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H)

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CD_3CN): δ (ppm) = 166.19 (C=O), 135.76 ($\text{C}_q\text{-vinyl}$), 126.25 (CH_{vinyl}), 122.07 (CF_3), 113.57 (CF_3), 65.40 (O- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 62.57 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$), 57.84 (N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 51.48 (N-(CH_3)₂), 27.85 ($\text{C}_q\text{-CH}_3$), 21.86 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 17.36 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 13.07 ($\text{C}_{\text{Alkyl}}\text{-CH}_3$)

Experimenteller Teil

[2-(Methacryloyloxy)ethyl]dimethylhexylammoniumbis(trifluormethylsulfonyl)imid

Analog zu der butyl substituierten Verbindung wurde [2-(Methacryloyloxy)ethyl]dimethylhexylammoniumbis(trifluormethylsulfonyl)imid synthetisiert.

Ausbeute: 98% (41,5 g, 79 mMol)

¹H NMR (300 MHz, CD₃CN): δ (ppm) = 6.09 (s, 1H), 5.70 (dd, *J* = 3.0, 1.5 Hz, 1H), 4.52 – 4.44 (m, 2H), 3.61 – 3.54 (m, 2H), 3.31 – 3.21 (m, 2H), 3.03 (s, 6H), 1.93 (d, *J* = 1.2 Hz, 3H), 1.71 (dd, *J* = 10.2, 5.4 Hz, 2H), 1.37 – 1.27 (m, 6H), 0.89 (t, *J* = 6.7 Hz, 3H)

¹³C NMR (75 MHz, CD₃CN): δ (ppm) = 167.06 (C=O), 136.69 (C_q-vinyl), 127.17 (CH_{vinyl}), 122.98 (CF₃), 114.23 (CF₃), 66.26 (O-CH₂-CH₂), 63.48 (CH₂-CH₂-N), 58.75 (N-CH₂-CH₂), 52.44 (N-(CH₃)₂), 31.77 (C_q-CH₃), 26.35 (CH₂-CH₂-CH₂), 23.00 (CH₂-CH₂-CH₂), 18.26 (CH₂-CH₂-CH₃), 14.12 (C_{Alkyl}-CH₃)

[2-(Methacryloyloxy)ethyl]dimethylbutylammoniumtris(pentafluorethyl)-trifluorophosphat

In einem 500 mL Braunglaskolben wurden 3,36 g (9,84 mMol, 1,0 äq) [2-(Methacryloyloxy)ethyl]dimethylbutylammonium iodid in 50 mL dest. Wasser gelöst. Das Kalium tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat wurde in einem Becherglas in 10 mL dest. Wasser gelöst und in einen Tropftrichter überführt. Nachdem das Lithium bis(trifluormethylsulfonyl)imid langsam hinzugegeben wurde, wurde für 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Am Ende der Reaktionszeit konnte eine Phasenseparation beobachtet werden. Nach der Reaktionszeit wurde das Wasser aus dem Rundkolben abpipettiert und das Produkt mit 20 mL sauberem dest. Wasser versetzt und wieder bei Raumtemperatur gerührt. Diese Prozedur wurde fünf Mal wiederholt, bevor das Wasser unter vermindertem Druck entfernt wurde. Mit einer Silbernitratlösung wurde das Waschwasser auf Silberiodid überprüft. Erst als im Waschwasser kein Silberiodid mehr entstand, wurde das Produkt unter Vakuum getrocknet. Es wurde eine klare, durchsichtige, farblose, viskose Flüssigkeit isoliert.

Ausbeute: 93% (3,8 g, 6 mMol)

Wassergehalt: 0,03%

DSC: T_g = -55 °C

¹H NMR (300 MHz, CD₃CN): δ (ppm) = 6.14 (s, 1H, CH_{vinyl}), 5.74 – 5.71 (m, 1H, CH_{vinyl}), 4.56 – 4.50 (m, 2H, O-CH₂-CH₂), 3.65 – 3.60 (m, 2H, CH₂-CH₂-N), 3.35 – 3.29 (m, 2H, N-CH₂-CH₂), 3.09 (s, 6H, N-(CH₃)₂), 1.97 (s, 3H, C_q-CH₃), 1.81 – 1.69 (m, 2H, CH₂-CH₂-CH₂), 1.46 – 1.33 (m, 2H, CH₂-CH₂-CH₃), 1.00 (t, *J* = 7.3 Hz, 3H, C_{Alkyl}-CH₃)

¹³C NMR (75 MHz, CD₃CN): δ (ppm) = 167.14 (C=O), 136.64 (C_q-vinyl), 127.15 (CH_{vinyl}), 123.6 (CF₃), 122.3 (CF₃), 116.24 (O-CH₂-CH₂), 63.55 (CH₂-CH₂-N), 58.67 (N-CH₂-CH₂), 52.37 (N-(CH₃)₂), 25.02 (C_q-CH₃), 20.08 (CH₂-CH₂-CH₂), 18.17 (CH₂-CH₂-CH₃), 13.56 (C_{Alkyl}-CH₃)

Experimenteller Teil

Synthese des *p*-Toluolsulfonsäurebutylesters

Die Synthese ist literaturbekannt [BEC 01]

In einem 500 mL Dreihalskolben wurden 47,66 g (0,25 Mol, 1,0 äq) *p*-Toluolsulfonsäurechlorid in 100 mL destilliertem Chloroform gelöst und 22,24 g (0,3 Mol, 1,2 äq) 1-Butanol über einen Tropftrichter hinzugegeben. Bei 0 °C wurden im Anschluss 39,55 g (0,5 Mol, 2,0 äq) Pyridin langsam hinzugegeben und für 15 Minuten bei dieser Temperatur gerührt. Nachdem die Reaktionsmischung für 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt wurde, wurde eine Mischung aus 200 g Eis und 70 mL konz. Salzsäure hinzugegeben, die Chloroformschicht abgetrennt und drei Mal mit 80 mL destilliertem Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und das Chloroform unter vermindertem Druck entfernt. Nach Zugabe einer Spatelspitze Natriumhydrogencarbonat wurde der Rückstand mittels Feinvakuum destilliert.

Ausbeute: 80% (45,5 g, 200 mMol)

Sdp.: 129 °C (Literatur: 128 °C) [BEC 01]

n_D^{20} : 1,5042 (Literatur: 1,5044) [BEC 01]

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CD_3CN): δ (ppm) = 7.78 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, $2 \times \text{CH}_{\text{Aromat}}$), 7.46 – 7.40 (m, 2H, $2 \times \text{CH}_{\text{Aromat}}$), 4.01 (t, $J = 6.4$ Hz, 2H, O- CH_2 - CH_2), 2.43 (s, 3H, $\text{C}_{\text{qBenzol}}\text{-CH}_3$), 1.57 (dt, $J = 12.5, 6.5$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 1.37 – 1.18 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 0.82 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H, $\text{C}_{\text{Alkyl}}\text{-CH}_3$)

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CD_3CN): δ (ppm) = 146.18 ($\text{C}_{\text{qBenzol}}\text{-CH}_3$), 134.07 ($\text{C}_{\text{qBenzol}}\text{-SO}_3$), 130.97 ($2 \times \text{CH}_{\text{Aromat}}$), 128.68 ($2 \times \text{CH}_{\text{Aromat}}$), 71.78 (O- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 31.44 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 21.65 ($\text{C}_{\text{qBenzol}}\text{-CH}_3$), 19.29 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 13.65 ($\text{C}_{\text{Alkyl}}\text{-CH}_3$)

[2-(Methacryloyloxy)ethyl]dimethylbutylammoniumtosylat

In einem 250 mL Braunglaskolben wurden unter Argonatmosphäre 14,74 g (93,8 mMol, 1 äq) 2-(Dimethylamino)ethylmethacrylat vorgelegt und der *p*-Toluolsulfonsäurebutylester 21,41 g (93,8 mMol, 1 äq) langsam hinzugegeben. Nachdem die Lösung vollständig hinzugegeben worden war, bildete sich in einem Zeitraum von sechs Stunden eine Trübung aus. Die Reaktionsmischung wurde 72 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und ein weißer Feststoff entstand. Dieser Feststoff wurde zum Umkristallisieren in 50 Massenteilen destilliertem Acetonitril gelöst und nach Zugabe von 80 Massenteilen destilliertem Ethylacetat über Nacht in den Gefrierschrank gestellt. Bei der Zugabe von Ethylacetat bildeten sich feine weiße Kristalle aus. Auf diese Weise wurde das [2-(Methacryloyloxy)ethyl]dimethylbutylammoniumtosylat drei Mal umkristallisiert. Im Anschluss wurde das Lösungsmittel abdekantiert und der Feststoff für 24 Stunden unter Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 74% (26,9 g, 70 mMol)

Wassergehalt: 0,028%

DSC: $T_m = 96$ °C

Experimenteller Teil

¹H NMR (300 MHz, CD₃CN): δ (ppm) = 7.62 – 7.57 (m, 2H, 2×CH_{Aromat}), 7.14 (d, J = 7.9 Hz, 2H, 2×CH_{Aromat}), 6.10 – 6.07 (m, 1H, CH_{Vinyl}), 5.70 – 5.67 (m, 1H, CH_{Vinyl}), 4.51 – 4.44 (m, 2H, O-CH₂-CH₂), 3.68 – 3.62 (m, 2H, CH₂-CH₂-N), 3.35 – 3.27 (m, 2H, N-CH₂-CH₂), 3.07 (s, 6H, N-(CH₃)₂), 2.33 (s, 3H, C_qBenzol-CH₃), 1.93 – 1.92 (m, 3H, C_q-CH₃), 1.74 – 1.61 (m, 2H, CH₂-CH₂-CH₂), 1.37 – 1.24 (m, 2H, CH₂-CH₂-CH₃), 0.94 (t, J = 7.3 Hz, 3H, C_{Alkyl}-CH₃)

5.3.1 Synthese von ionischen Flüssigkeiten mit zwei polymerisierbaren funktionellen Gruppen

Quaternisierung von 2-(Dimethylamino)ethylmethacrylat mit 1,4-Diiodbutan

In einem 500 mL Braunglaskolben wurden unter Argonatmosphäre 45,36 g (0,289 Mol, 2,0 äq) 2-(Dimethylamino)ethylmethacrylat in 100 mL *tert*-Butylmethylether vorgelegt. Eine Lösung aus 44,71 g (0,144 Mol, 1,0 äq) 1,4-Diiodbutan in 100 mL *tert*-Butylmethylether wurde langsam unter Argonatmosphäre hinzugegossen. Nachdem die Lösung vollständig hinzugegossen worden ist, fiel ein weißer Feststoff aus. Die Lösung wurde bei Raumtemperatur für sieben Tage gerührt. Das Di-[2-(Methacryloyloxy)ethyl]dimethylbutylammoniumiodid wurde zwei Mal umkristallisiert. Dazu wurde das Produkt in 50 Massenteilen destilliertem Acetonitril bei einer Temperatur von 40 °C gelöst und dann in der Wärme 80 Massenteile destilliertes Ethylacetat hinzugegossen. Beim Zudosieren des Ethylacetates bildeten sich weiße Kristalle. Der Überstand wurde abdekantiert und das Lösungsmittelgemisch unter vermindertem Druck entfernt. Der so erhaltene Feststoff wurde wieder auf die gleiche Weise wie zuvor umkristallisiert. Auf diese Weise wurde das 1,4-Bis-(*N,N*-dimethyl-*N*-2-methacryloyloxyethylammonio)butandiiodid als ein weißer, kristalliner Feststoff isoliert.

Ausbeute: 80% (75,2 g, 115 mMol)

Wassergehalt: 0,05%

DSC: T_m = 110 °C

¹H NMR (300 MHz, CD₃CN): δ (ppm) = 6.14 (s, 2H, CH_{Vinyl}), 5.74 – 5.69 (m, 2H, CH_{Vinyl}), 4.56 (dd, J = 4.5, 2.1 Hz, 4H, O-CH₂-CH₂), 3.81 – 3.75 (m, 4H, CH₂-CH₂-N), 3.68 – 3.60 (m, 4H, N-CH₂-CH₂), 3.21 (s, 12H, N-(CH₃)₄), 1.98 – 1.93 (m, 6H, C_q-CH₃), 1.89 (dt, J = 13.0, 4.2 Hz, 4H, CH_{Alkyl})

Umsetzung von 1,4-Bis-(*N,N*-dimethyl-*N*-2-methacryloyloxyethylammonio)butandiiodid mit Trifluoressigsäure

In einem 250 mL Braunglaskolben wurden 10,0 g (0,015 Mol, 1,0 äq) 1,4-Bis-(*N,N*-dimethyl-*N*-2-methacryloyloxyethylammonio)butandiiodid in 100 mL dest. Wasser gelöst. Die Trifluoressigsäure (3,50 g, 0,031 Mol, 2,0 äq) wurde langsam hinzugegossen und das Reaktionsgemisch für 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurden 1,23 g Natriumhydroxid (0,031 Mol, 2,0 äq) zugegeben und weitere 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Wasser wurde im Anschluss am Rotationsverdampfer entfernt und die organische Phase in 100 mL destilliertem Dichlormethan aufgenommen. Das

Experimenteller Teil

Reaktionsgemisch wurde eine Stunde über Magnesiumsulfat getrocknet, bevor das restliche Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt wurde. Es wurde ein gelber Feststoff isoliert.

Ausbeute: 74% (26,9 g, 70 mMol)

Wassergehalt: 0,07%

DSC: $T_m = 102\text{ °C}$

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CD_3CN): δ (ppm) = 6.14 – 6.10 (m, 2H, CH_{vinyl}), 5.70 (dd, $J = 2.9, 1.4$ Hz, 2H, CH_{vinyl}), 4.60 – 4.48 (m, 4H, O- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 3.81 – 3.74 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$), 3.55 – 3.44 (m, 4H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 3.18 (s, 12H, N- $(\text{CH}_3)_4$), 1.95 – 1.91 (m, 6H, Cq- CH_3), 1.87 (dd, $J = 7.4, 2.7$ Hz, 4H, CH_{Alkyl})

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CD_3CN): δ (ppm) = 167.03 (C=O), 136.67 ($\text{C}_{\text{q-Vinyl}}$), 127.18 (CH_{vinyl}), 116.3 (CF_3), 64.67 (O- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 63.55 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$), 58.89 (N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 52.98 – 51.95 (N- $(\text{CH}_3)_4$), 30.67 (CH_{Alkyl}), 24.32 (Cq- CH_3), 18.43 (CH_{Alkyl}), 6.24 (CH_{Alkyl})

Umsetzung von 1,4-Bis-(*N,N*-dimethyl-*N*-2-methacryloyloxyethylammonio)butandiiodid mit Trifluormethansulfonsäure

In einem 250 mL Braunglaskolben wurden 26,47 g (0,041 Mol, 1,0 äq) 1,4-Bis-(*N,N*-dimethyl-*N*-2-methacryloyloxyethylammonio)butandiiodid in 100 mL dest. Wasser gelöst. Die Trifluormethansulfonsäure (12,18 g, 0,082 Mol, 2,0 äq) wurde langsam hinzuge tropft und das Reaktionsgemisch für 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde die organische Phase mit 100 mL destilliertem Dichlormethan extrahiert und mit Wasser gewaschen, bis der pH-Wert des Waschwassers neutral war. Das restliche Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt.

Es wurde ein gelber Feststoff isoliert.

Ausbeute: 74% (26,9 g, 70 mMol)

Wassergehalt: 0,03%

DSC: $T_m = 56\text{ °C}$

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CD_3CN): δ (ppm) = 6.09 (d, $J = 0.9$ Hz, 2H, CH_{vinyl}), 5.69 (d, $J = 0.9$ Hz, 2H, CH_{vinyl}), 4.55 – 4.45 (m, 4H, O- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 3.69 – 3.61 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$), 3.40 – 3.31 (m, 4H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 3.10 (d, $J = 7.5$ Hz, 12H, N- $(\text{CH}_3)_4$), 1.92 (s, 6H, Cq- CH_3), 1.88 – 1.77 (m, 4H, CH_{Alkyl})

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CD_3CN): δ (ppm) = 167.01 (C=O), 136.65 ($\text{C}_{\text{q-Vinyl}}$), 127.12 (CH_{vinyl}), 115.8 (CF_3), 64.72 (O- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 63.55 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$), 58.75 (N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 52.41 – 51.80 (N- $(\text{CH}_3)_4$), 30.62 (CH_{Alkyl}), 24.24 (Cq- CH_3), 18.27 (CH_{Alkyl}), 5.85 (CH_{Alkyl})

Experimenteller Teil

Umsetzung von 1,4-Bis-(*N,N*-dimethyl-*N*-2-methacryloyloxyethylammonio)butandiodid mit Lithium bis(trifluormethylsulfonyl)imid

In einem 250 mL Braunglaskolben wurden 10,0 g (15,33 Mol, 1,0 äq) 1,4-Bis-(*N,N*-dimethyl-*N*-2-methacryloyloxyethylammonio)butandiodid in 150 mL dest. Wasser gelöst. Das Lithiumbis(trifluormethylsulfonyl)imid wurde in einem Becherglas in 50 mL dest. Wasser gelöst und in einen Tropftrichter überführt. Nachdem das Lithium bis(trifluormethylsulfonyl)imid langsam hinzuge tropft wurde, wurde für 12 h bei Raumtemperatur gerührt.

Am Ende der Reaktionszeit konnte eine Phasenseparation beobachtet werden. Nach der Reaktionszeit wurde das Wasser aus dem Rundkolben abpipettiert und das Produkt mit 20 mL sauberem dest. Wasser versetzt und wieder bei Raumtemperatur gerührt. Diese Prozedur wurde fünf Mal wiederholt, bevor das Wasser unter vermindertem Druck entfernt wurde. Mit einer Silbernitratlösung wurde das Waschwasser auf Silberiodid überprüft. Erst als im Waschwasser kein Silberiodid mehr entstand, wurde das Produkt unter Vakuum getrocknet. Es wurde eine klare, durchsichtige, farblose, viskose Flüssigkeit isoliert.

Ausbeute: 94% (18,0 g, 19 mMol)

Wassergehalt: 0,04%

DSC: $T_g = -35\text{ °C}$

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CD_3CN): δ (ppm) = 6.08 (d, $J = 0.9$ Hz, 2H, CH_{vinyl}), 5.68 (dd, $J = 3.0, 1.5$ Hz, 2H, CH_{vinyl}), 4.52 – 4.45 (m, 4H, O- CH_2 - CH_2), 3.65 – 3.58 (m, 4H, CH_2 - CH_2 -N), 3.39 – 3.29 (m, 4H, N- CH_2 - CH_2), 3.07 (d, $J = 2.9$ Hz, 12H, N-(CH_3)₄), 1.91 (d, $J = 1.1$ Hz, 6H, Cq- CH_3), 1.85 – 1.71 (m, 4H, CH_{Alkyl})

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CD_3CN): δ (ppm) = 166.92 (C=O), 136.49 (Cq- vinyl), 127.06 (CH_{vinyl}), 122.78 (CF_3), 114.28 (CF_3), 64.90 (O- CH_2 - CH_2), 63.59 (CH_2 - CH_2 -N), 58.55 (N- CH_2 - CH_2), 52.03 (N-(CH_3)₄), 30.50 (CH_{Alkyl}), 24.14 (Cq- CH_3), 19.98 (CH_{Alkyl}), 5.48 (CH_{Alkyl})

Umsetzung von 1,4-Bis-(*N,N*-dimethyl-*N*-2-methacryloyloxyethylammonio)butandiodid mit mit Kalium tris(pentafluorethyl)trifluorphosphat

In einem 250 mL Braunglaskolben wurden 1,0 g (15,33 mMol, 1,0 äq) 1,4-Bis-(*N,N*-dimethyl-*N*-2-methacryloyloxyethylammonio)butandiodid in 150 mL dest. Wasser gelöst. Das Kalium tris(pentafluorethyl)trifluorphosphat (15,58 g, 32,19 mMol) wurde in einem Becherglas in 50 mL dest. Wasser gelöst und in einen Tropftrichter überführt. Nachdem das Kalium tris(pentafluorethyl)trifluorphosphat langsam hinzuge tropft wurde, wurde für 24 h bei Raumtemperatur gerührt.

Nach der Reaktionszeit wurde die wässrige Phase abdekantiert und die organische Phase mit 30 mL sauberem dest. Wasser versetzt und wieder bei Raumtemperatur gerührt, um das Kaliumiodid zu entfernen. Diese Prozedur wurde drei Mal wiederholt, bevor das Wasser unter vermindertem Druck entfernt wurde. Das Waschwasser wurde mit einer

Experimenteller Teil

Silbernitratlösung versetzt, um zu überprüfen, dass kein Kaliumiodid mehr vorhanden war. Es wurde eine klare, durchsichtige, farblose, hoch viskose Flüssigkeit isoliert.

Ausbeute: 92% (23,5 g, 18 mMol)

Wassergehalt: 0,08%

DSC: $T_m = 69\text{ °C}$

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, Aceton- d_6): δ (ppm) = 6.11 (s, 2H, CH_{vinyl}), 5.74 – 5.69 (m, 2H, CH_{vinyl}), 4.76 – 4.68 (m, 4H, O- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 4.07 – 4.01 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$), 3.93 – 3.84 (m, 4H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 3.47 (s, 12H, N-(CH_3) $_4$), 2.31 – 2.22 (m, 6H, Cq- CH_3), 1.92 (m, 4H, CH_{Alkyl})

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, Aceton- d_6): δ (ppm) = 166.64 (C=O), 136.47 (Cq- vinyl), 126.92 (CH_{vinyl}), 123.2 (CF_3), 122.7 (CF_3), 65.23 (O- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 63.76 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$), 58.75 (N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 52.13 (N-(CH_3) $_4$), 20.54 (Cq- CH_3), 18.14 (CH_{Alkyl}).

5.3.2 Thermische Polymerisation von polymerisierbaren ionischen Flüssigkeiten

Synthese von Homopolymeren

Synthese von Poly(BuViIm NTf $_2$)

In einem 100 mL Braunglaskolben wurden 8,63 g (20,0 mMol) 1-Butyl-3-vinylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imid mit 0,0328 g (0,2 mMol) AIBN gegeben. Um das Reaktionsgemisch von Sauerstoff zu befreien, wurde zunächst für 30 Minuten mit Stickstoff gespült, bevor die komplette Apparatur unter Argon gehalten wurde. Es wurde bei 70 °C für 8 Stunden gerührt. Um das Restmonomer aus dem Polymer zu entfernen, wurde mit 25 mL 1-Propanol bei Raumtemperatur für 24 Stunden gerührt. Diese Prozedur wurde fünf Mal wiederholt. Um das Fällungsmittel zu entfernen, wurde das Polymer im Vakuumtrockenschrank bei 40 °C getrocknet.

Ausbeute: 80% (6,8 g, 16 mMol)

DSC: $T_g: 43\text{ °C}$

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, Aceton- d_6): δ (ppm) = 8.75 (br, 1H N= CH-N), 7.83 (br, 1H, N- CH=C), 7.36 (br, 1H, C= CH-N), 4.15 (br, 2H, N- $\text{CH}_2\text{-C}_{\text{Alkyl}}$ + $\text{CH}_{\text{isotaktisch}}$), 2.90 (s, 4H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ + $\text{CH}_{\text{ataktisch}}$), 2.64 (br, 1.45H, $\text{CH}_{\text{syndiotaktisch}}$), 1.86 (br, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 1.41 (br, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 0.95 (br, 3H, $\text{C}_{\text{Alkyl-CH}_3}$)

Synthese von Poly(BDMAEMA NTf $_2$)

In einem 100 mL Braunglaskolben wurden 9,89 g (20,0 mMol) [2-(Methacryloyloxy)ethyl]dimethylbutylammoniumbis(trifluormethylsulfonyl)imid mit 0,0328 g (0,2 mMol) AIBN gegeben. Um das Reaktionsgemisch von Sauerstoff zu befreien, wurde zunächst für 30 Minuten mit Stickstoff gespült, bevor die komplette Apparatur unter Argon gehalten wurde. Es wurde bei 70 °C für 8 Stunden gerührt. Das Polymer wurde im

Experimenteller Teil

Fällungsmittel Methanol für 48 Stunden gerührt, wobei das Methanol nach 24 Stunden abdekantiert und erneuert wurde. Insgesamt wurde das Restmonomer mit 100 mL Methanol extrahiert.

Ausbeute: 98% (9,0g, 18mMol)

DSC: T_g: 51 °C

¹H NMR (300 MHz, Aceton-d₆): δ (ppm) = 4.54 (br, 0.31H, O-CH₂-CH₂), 3.88 (br, 1.36H, CH₂-CH₂-N + CH_{isotaktisch}), 3.57 (br, 2H, N-CH₂-CH₂ + CH_{ataktisch}), 3.34 (br, 6H CH_{Polymer}-CH₃ + CH_{syndiotaktisch}), 2.87 (s, 6H, N-(CH₃)₂), 1.89 (br, 2 H, CH₂-CH₂-CH₂), 1.45 (br, 2H, CH₂-CH₂-CH₃), 1.01 (br, 3H, C_{Alkyl}-CH₃)

Synthese von Poly(BMIm StySu)

In einem 100 mL Braunglaskolben wurden 6,448 g (20,0 mMol) 1-Butyl-3-methylimidazoliumstyrylsulfonat mit 58,03 g Acetonitril verrührt. Es wurden 0,033 g (0,2 mMol) AIBN hinzugegeben und das Reaktionsgemisch für 30 Minuten mit Stickstoff gespült, um Sauerstoff zu entfernen. Es wurde für 8 Stunden bei 70 °C gerührt. Das restliche Lösungsmittel wurde im Anschluss unter vermindertem Druck entfernt.

Ausbeute: 92% (6,5 g, 18,5 mMol)

DSC: T_g: -37 °C

¹H NMR (300 MHz, D₂O): δ (ppm) = 8.60 (s, 1H, N=CH-N), 7.62 (br, 5.79H, CH_{Aromat}), 7.30 (s, 5H, N-CH=C), 6.68 (br, 5H, CH_{Aromat}), 4.02 (t, J = 7.1 Hz, 5.76H, N-CH₂-C_{Alkyl}), 3.78 (s, 8.71H, N-CH₃), 1.69 – 1.54 (m, 6H, CH₂-CH₂-CH₂), 1.18 – 1.03 (m, 6H, CH₂-CH₂-CH₃), 0.73 (t, J = 7.3 Hz, 8.38H, C_{Alkyl}-CH₃)

Synthese von Poly (BDMAEMA Ace)

In einem 100 mL Braunglaskolben wurden 3,27 g (10,0 mMol) [2-(Methacryloyloxy)ethyl]dimethylbutylammoniumacesulfamat in 4 mL destilliertem Acetonitril gelöst. Es wurden 16,42 mg (0,01 mMol) AIBN hinzugegeben und das Reaktionsgemisch für 30 Minuten mit Stickstoff gespült, um Sauerstoff zu entfernen. Es wurde für 24 Stunden bei 70 °C gerührt. Das entstandene Polymer war fest und gelblich. Um das Monomer zu entfernen, wurde das Polymer bei Raumtemperatur in destilliertem Aceton gerührt, da dieses sich nicht in Aceton gelöst hat, das Monomer aber schon. Nach dem Waschen und dem Trocknen unter Vakuum wurde ein weißes, festes Polymer isoliert.

Ausbeute: 88% (3,3 g, 8,8 mMol)

DSC: T_g = 57 °C

¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 5.33 (s, 0.8H, C_q-CH), 3.57 (br, 0.72H, O-CH₂-CH₂ + CH_{isotaktisch}), 3.26 (br, 2.81H, N-CH₂-CH₂ + CH_{ataktisch}), 1.95 (s, 3H), 1.76 (br, 1.29H CH_{syndiotaktisch}), 1.36 (br, 1.54H, CH_{Alkyl}), 0.97 (br, 3H, C_{Alkyl}-CH₃)

Experimenteller Teil

Synthese von Poly (BDMAEMA TfAc)

In einem 100 mL Braunglaskolben wurden 3,27 g (10,0 mMol) [2-(Methacryloyloxy)ethyl]dimethylbutylammoniumtrifluoracetat in 4 mL destilliertem Acetonitril gelöst. Es wurden 16,42 mg (0,01 mMol) AIBN hinzugegeben und das Reaktionsgemisch für 30 Minuten mit Stickstoff gespült, um Sauerstoff zu entfernen. Es wurde für 24 Stunden bei 70 °C gerührt. Das entstandene Polymer war fest und gelblich. Um das Monomer zu entfernen, wurde das Polymer bei Raumtemperatur in destilliertem Aceton gerührt, da dieses sich nicht in Aceton gelöst hat, das Monomer aber schon. Nach dem Waschen und dem Trocknen unter Vakuum wurde ein weißes, festes Polymer isoliert.
Ausbeute: 81% (2,6 g, 8,1 mMol)

DSC: $T_g = 51\text{ °C}$

¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 3.53 – 3.38 (br, 2H), 3.25 (br, 4.55H), 1.74 (br, 1.60H), 1.34 (br, 1.81H), 0.96 (br, 3H)

Synthese von Poly (BDMAEMA TfO)

In einem 100 mL Braunglaskolben wurden 0,91 g (2,5 mMol) [2-(Methacryloyloxy)ethyl]dimethylbutylammoniumtriflat bei 60 °C aufgeschmolzen. Es wurden 16,42 mg (0,01 mMol) AIBN hinzugegeben und das Reaktionsgemisch für 30 Minuten mit Stickstoff gespült, um Sauerstoff zu entfernen. Es wurde für 24 Stunden bei 70 °C gerührt. Nach ca. 2 Stunden war das Reaktionsgemisch fest. Um das Monomer zu entfernen, wurde das Polymer bei Raumtemperatur in Dichlormethan gerührt.
Ausbeute: 76% (0,7 g, 1,9 mMol)

DSC: $T_g = 51\text{ °C}$

¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 3.14 (br, 4.91H, O-CH₂-CH₂, CH₂-CH₂-N), 1.71 (br, 1.41H, CH_{Alkyl}), 1.33 (br, 1.59H, CH_{Alkyl}), 0.95 (br, 3H, C_{Alkyl}-CH₃)

Synthese von Poly (BDMAEMA TOS)

In einem 100 mL Braunglaskolben wurden 3,86 g (10,0 mMol) [2-(Methacryloyloxy)ethyl]dimethylbutylammoniumtosylat in 4 mL destilliertem Acetonitril gelöst. Es wurden 16,42 mg (0,01 mMol) AIBN hinzugegeben und das Reaktionsgemisch für 30 Minuten mit Stickstoff gespült, um Sauerstoff zu entfernen. Es wurde für 24 Stunden bei 70 °C gerührt. Das entstandene Polymer wurde im Laufe der Reaktionszeit fest und gelblich. Um das Monomer zu entfernen, wurde das Polymer bei Raumtemperatur in destilliertem Aceton gerührt, da dieses nicht in Aceton löslich war. Nach dem Rühren wurde das gelbliche Polymer weiß und nach dem Trocknen unter Vakuum spröde.
Ausbeute: 88% (3,4 g, 8,8 mMol)

DSC: $T_g = 19\text{ °C}$

Experimenteller Teil

¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 7.54-7.51 (d, 2H, *CH*_{Aromat}), 7.15-7.12 (d, 2H, *CH*_{Aromat}), 3.08 (br, 4.39H, O-*CH*₂-*CH*₂, *CH*₂-*CH*₂-N), 2.29 (s, 2.90H, *CH*_{Alkyl}), 1.56 (br, 1.88H, *CH*_{Alkyl}), 1.13 (br, 2.58, *CH*_{Alkyl}), 0.92 (br, 3H, *C*_{Alkyl}-*CH*₃)

Synthese von Copolymeren

Copolymer (BuVilm NTf₂ + BMIm StySu)

In einem 100 mL Braunglaskolben wurden 3,22 g (10,0 mMol) 1-Butyl-3-methylimidazoliumstyrylsulfonat mit 4,31 g (10,0 mMol) 1-Butyl-3-vinylimidazoliumbis(trifluoromethylsulfonyl)imid vorgelegt und 0,033 g (0,2 mMol) AIBN hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 30 Min mit Stickstoff gespült, um Sauerstoff zu entfernen. Die Polymerisation verlief unter Inertgas und wurde bei 70 °C für acht Stunden durchgeführt. Um restliches Monomer zu entfernen, wurde das Polymer mit 100 mL Acetonitril versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Getrocknet wurde das Polymer zunächst bei Raumtemperatur im Abzug und im Anschluss für 10 Stunden bei 40 °C im Vakuumtrockenschrank.

Ausbeute: 86% (3,6 g, 8,6 mMol)

DSC: T_g = 35 °C (nach Soxhlet Extraktion)

Copolymer (BDMAEMA NTf₂ + BMIm StySu)

In einem 100 mL Braunglaskolben wurden 3,22 g (10,0 mMol) 1-Butyl-3-methylimidazoliumstyrylsulfonat mit 4,94 g (10,0 mMol) [2-Methacryloyloxyethyl]dimethylbutylammoniumbis(trifluoromethylsulfonyl)imid vorgelegt und 0,033 g (0,2 mMol) AIBN hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 30 Min mit Stickstoff gespült, um den Sauerstoff zu entfernen. Die komplette Apparatur wurde danach unter Argon gehalten und das Reaktionsgemisch bei 70 °C für acht Stunden gerührt. Um restliches Monomer zu entfernen, wurde das Polymer mit 100 mL Acetonitril versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Getrocknet wurde das Polymer zunächst bei Raumtemperatur im Abzug und im Anschluss für 10 Stunden bei 40 °C im Vakuumtrockenschrank.

Ausbeute: 76% (3,2 g, 7,6 mMol)

DSC: T_g = 37 °C (nach Soxhlet Extraktion)

5.3.3 Synthese von Poly(DMAEMA)

In einem 100 mL Braunglaskolben wurden 30,0 g (190,8 mMol, 1 äq) 2-(Dimethylamino)ethylmethacrylat mit 31,33 mg (0,1908 mMol) AIBN vorgelegt und 30 Minuten mit Argon gespült, um den Sauerstoff zu entfernen. Es wurde bei einer Temperatur von 70 °C für sieben Stunden polymerisiert. Das Polymer wurde im Anschluss in 20 mL Aceton gelöst und in 200 mL *n*-Hexan gefällt, abfiltriert und in dem Fällungsmittel (100 mL) für 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, um das Monomer zu entfernen. Getrocknet wurde

Experimenteller Teil

das Polymer zunächst bei Raumtemperatur im Abzug und im Anschluss für 10 Stunden bei 40 °C im Vakuumtrockenschrank.

Ausbeute: 80% (28,4 g, 152 mMol)

¹H NMR (300 MHz, Aceton-d₆): δ (ppm) = 4.08 (br, 2H, O-CH₂-CH₂), 2.58 (br, 2H, CH₂-CH₂-N), 2.27 (br, 6H, N-(CH₃)₂), 1.93 (d, 2H, CH₂, isotaktisch), 1.03 (d, 3H, C_q-CH₃)

5.3.4 Quaternisierung und Anionenaustausch mit *p*-Toluolsulfonsäurebutylester

In einem 100 mL Braunglaskolben wurden unter Argonatmosphäre 2,0 g (0,0127 Mol, 1 äq) Poly 2-(Dimethylamino)ethylmethacrylat in 30 mL Acetonitril vorgelegt. Der *p*-Toluolsulfonsäurebutylester (4,06 g, 0,0178 Mol, 1,4 äq) wurde langsam zu dem gelösten Polymer hinzuge tropft. Es wurde für 36 Stunden unter Rückfluss gerührt; nach 24 Stunden wurden 20 mL Acetonitril hinzugegeben, da die Lösung hochviskos wurde. Um nicht umgesetzten *p*-Toluolsulfonsäurebutylester aus dem Polymer zu entfernen, wurde bei Raumtemperatur mit 20 mL Diethylether gewaschen. Das so erhaltene Polymer war farblos und durchsichtig.

Ausbeute: 80% (28,4 g, 152 mMol)

DSC: T_g: 21 °C

¹H NMR (300 MHz, DMSO): δ (ppm) = 7.52 (d, *J* = 6.9 Hz, 2H, CH_{Aromat}), 7.13 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H, CH_{Aromat}), 3.36 (s, 3H, O-CH₂-CH₂), 3.08 (s, 3H, CH₂-CH₂-N), 2.29 (s, 2H, CH_{Alkyl}), 1.55 (br, 2H, CH_{Alkyl}), 1.13 (br, 2H, CH_{Alkyl}), 0.82 (br, 3H, C_{Alkyl}-CH₃)

5.3.5 Polymeranaloge Reaktion von Poly(DMAEMA) mit 1-Iodbutan

In einem 250 mL Braunglaskolben wurden unter Argonatmosphäre 10,0 g (0,053 Mol, 1 äq) Poly 2-(Dimethylamino)ethylmethacrylat in 50 mL Acetonitril vorgelegt. 1-Iodbutan (13,76 g 0,075 Mol, 1,4 äq) wurde langsam zu dem gelösten Polymer hinzuge tropft. Es wurde für 36 Stunden unter Rückfluss gerührt; nach 12 Stunden wurden 20 mL Wasser hinzugegeben, da die Lösung trüb wurde und die Viskosität stark anstieg. Das Acetonitril und das Wasser wurden nach der Reaktionszeit unter vermindertem Druck entfernt und das quaternisierte Polymer umgefällt. Dazu wurde das Polymer in 30 mL Acetonitril gelöst und in der 10-fachen Menge *tert*-Butylmethylether gefällt. Im Anschluss wurde das Polymer 5 Mal mit je 20 mL *n*-Hexan gewaschen und im Abzug getrocknet.

Ausbeute: 76% (15,9 g, 41 mMol)

DSC: T_m = 120 °C

Experimenteller Teil

¹H NMR (300 MHz, CD₃CN): δ (ppm) = 4.47 (s, 0.59H), 4.03 (s, 0.65H), 3.67 (s, 1H), 3.36 (s, 3.67H), 2.21 (s, 2.12H), 1.83 (s, 1.16H), 1.43 (s, 1.32H), 1.03 (s, 3H)

5.3.6 Anionenmetathese der mittels polymeranaloger Reaktion hergestellten Polymere

Anionenmetathese mit Lithium bis(trifluormethylsulfonyl)imid

In einem 100 mL Braunglaskolben wurden 2,0 g (5,0 mMol, 1,0 äq) Poly [2-(Methacryloyloxy)ethyl]dimethylbutylammoniumiodid in 10 mL dest. Acetonitril gelöst. 1,507 g (5,25 mMol, 1,05 äq) des Lithium bis(trifluormethylsulfonyl)imids wurden in einer Mischung aus 7,5 mL Wasser und 5 mL Acetonitril gelöst und zum gelösten Polymer hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Am Ende der Reaktionszeit fiel das Polymer aus. Nach der Reaktionszeit wurde das Wasser und das Acetonitril aus dem Rundkolben abpipettiert und das Produkt mit 20 mL sauberem dest. Wasser versetzt und wieder bei Raumtemperatur gerührt. Diese Prozedur wurde fünf Mal wiederholt, bevor das Wasser unter vermindertem Druck entfernt wurde. Mit einer Silbernitratlösung wurde das Waschwasser auf Silberiodid überprüft. Erst als im Waschwasser kein Silberiodid mehr entstand, wurde das Produkt unter Vakuum bei 40 °C getrocknet.

Ausbeute: 97% (5,6 g, 12 mMol)

DSC: T_g: 51 °C

¹H NMR (300 MHz, DMSO): δ (ppm) = 3.39 (s, 2H, O-CH₂-CH₂), 3.14 (s, 3H, N-(CH₃)₂), 1.71 (s, 1H, CH_{Alkyl}), 1.33 (s, 1H, CH_{Alkyl}), 0.96 (s, 2H, C_{Alkyl}-CH₃)

¹³C NMR (75 MHz, DMSO): δ (ppm) = 126.35 (C=O), 122.09 (CF₃), 117.82 (CF₃), 113.56 (O-CH₂-CH₂), 64.57 (CH₂-CH₂-N), 50.93 (N-CH₂-CH₂), 24.26 (C_q-CH₃), 19.59 (CH_{Alkyl}), 13.88 (C_{Alkyl}-CH₃)

Anionenmetathese mit Kalium tris(pentafluorethyl)trifluorphosphat

In einem 100 mL Braunglaskolben wurden 2,0 g (5,0 mMol, 1,0 äq) Poly [2-(Methacryloyloxy)ethyl]dimethylbutylammoniumiodid in 10 mL Acetonitril gelöst. 2,541 g (5,25 mMol, 1,05 äq) des Kalium tris(pentafluorethyl)trifluorphosphats wurden in einer Mischung aus 7,5 mL Wasser und 5 mL Acetonitril gelöst und zum gelösten Polymer hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Am Ende der Reaktionszeit fiel das Polymer aus. Nach der Reaktionszeit wurde das Wasser und das Acetonitril aus dem Rundkolben abpipettiert und das Produkt mit 20 mL sauberem dest. Wasser versetzt und wieder bei Raumtemperatur gerührt. Diese Prozedur wurde fünf Mal wiederholt, bevor das Wasser unter vermindertem Druck entfernt wurde. Mit einer Silbernitratlösung wurde das Waschwasser auf Silberiodid überprüft. Erst als im Waschwasser kein Silberiodid mehr entstand, wurde das Produkt unter Vakuum bei 40 °C getrocknet.

Experimenteller Teil

Ausbeute: 93 % (7,8 g, 11,8 mMol)

DSC: T_g: 64 °C

¹H NMR (300 MHz, DMSO): δ (ppm) = 3.36 (s, 3H, O-CH₂-CH₂), 3.13 (s, 3H, N-(CH₃)₂), 1.70 (s, 1H, CH_{Alkyl}), 1.33 (s, 1H, CH_{Alkyl}), 0.96 (s, 2H, C_{Alkyl}-CH₃)

¹³C NMR (75 MHz, DMSO): δ (ppm) = 167.19 (C=O), 123.51 (CF), 122.38 (CF), 64.60 (CH₂-CH₂-N), 50.88 (N-CH₂-CH₂), 24.25 (C_q-CH₃), 19.58 (CH_{Alkyl}), 13.77 (C_{Alkyl}-CH₃)

Anionenmetathese mit Kalium Acesulfamat

In einem 100 mL Braunglaskolben wurden 2,0 g (5,0 mMol, 1,0 äq) Poly [2-(Methacryloyloxy)ethyl]dimethylbutylammoniumiodid in 10 mL trockenem Aceton gelöst. 1,01 g (5,0 mMol, 1,05 äq) des Kalium Acesulfamats wurden in 10 mL trockenem Aceton gelöst und zum gelösten Polymer hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Kaliumiodid fiel aus dem trockenen Aceton aus und wurde abfiltriert (m (KI) = 0,8 g). Das gebildete Polymer wurde im Anschluss drei Mal mit je 10 mL Wasser gewaschen, um restliches Kaliumiodid zu entfernen. Das Produkt wurde im Anschluss unter Vakuum bei 40 °C getrocknet.

Ausbeute: 48 % (11,0 g, 29 mMol)

DSC: T_g: 63 °C

¹H NMR (300 MHz, DMSO): δ (ppm) = 5.36 (s, 2H, C_q-CH), 3.48 (s, 16H, O-CH₂-CH₂, CH₂-CH₂-N), 3.23 (s, 13H, N-(CH₃)₂), 1.95 (s, 5H, C_q-CH₃), 1.73 (s, 4H, CH_{Alkyl}), 1.34 (s, 5H, CH_{Alkyl}), 0.97 (s, 10H, C_{Alkyl}-CH₃)

¹³C NMR (75 MHz, DMSO): δ (ppm) = 168.55 (C=O), 160.70 (C_q-O), 102.34 (C_q-H), 50.97 (N-CH₂-C_{Alkyl}), 20.12 (CH₂-CH₂-CH₃), 19.82 (C_q-CH₃), 14.11 (C_{Alkyl}-CH₃)

Anionenmetathese mit Trifluoressigsäure

In einem 100 mL Braunglaskolben wurden 2,0 g (5,0 Mol, 1,0 äq) Poly [2-(Methacryloyloxy)ethyl]dimethylbutylammoniumiodid in 10 mL dest. Wasser gelöst. Die Trifluoressigsäure (0,645 g, 5,25 mMol, 1,05 äq) wurde langsam hinzugegeben und das Reaktionsgemisch für 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Das Polymer fiel sofort bei Zugabe der Trifluoressigsäure aus und wurde vier Mal mit je 10 mL Wasser gewaschen. Da das Waschwasser einen neutralen pH-Wert hatte, wurde das Polymer im Anschluss unter Vakuum bei 40 °C getrocknet.

Ausbeute: 67 % (13,8 g, 34 mMol)

DSC: T_g: 60 °C

¹H NMR (300 MHz, DMSO): δ (ppm) = 3.94 (s, 21H, O-CH₂-CH₂, CH₂-CH₂-N), 3.50 (s, 3H, N-CH₂-CH₂), 3.21 (s, 7H, N-(CH₃)₂), 1.73 (s, 2H, CH_{Alkyl}), 1.32 (s, 3H, CH_{Alkyl}), 0.96 (s, 5H, C_{Alkyl}-CH₃)

Experimenteller Teil

¹³C NMR (75 MHz, DMSO): δ (ppm) = 159.55 (C=O), 118.42 (CF₃), 64.37 (O-CH₂-CH₂), 50.93 (CH₂-CH₂-N), 24.35 (CH_{Alkyl}), 19.62 (CH_{Alkyl}), 14.02 (C_{Alkyl}-CH₃)

Anionenmetathese mit Trifluormethansulfonsäure

In einem 100 mL Braunglaskolben wurden 2,0 g (5,0 mMol, 1,0 äq) Poly [2-(Methacryloxy)ethyl]dimethylbutylammoniumiodid in 10 mL dest. Wasser gelöst. Die Trifluormethansulfonsäure (0,849 g, 5,25 mMol, 1,05 äq) wurde langsam hinzugegeben und das Reaktionsgemisch für 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Das Polymer fiel sofort bei Zugabe der Trifluormethansulfonsäure aus und wurde vier Mal mit je 10 mL Wasser gewaschen. Da das Waschwasser einen neutralen pH-Wert hatte, wurde das Polymer im Anschluss unter Vakuum bei 40 °C getrocknet.

Ausbeute: 76 % (14 g, 38 mMol)

DSC: T_g: 58 °C

¹H NMR (300 MHz, DMSO): δ (ppm) = 3.54 (s, 5H, O-CH₂-CH₂, CH₂-CH₂-N), 3.17 (s, 5H, N-CH₂-CH₂), 1.72 (s, 2H, CH_{Alkyl}), 1.33 (s, 2H, CH_{Alkyl}), 0.96 (s, 4H, C_{Alkyl}-CH₃)

¹³C NMR (75 MHz, DMSO): δ (ppm) = 123.24 (C=O), 118.98 (CF₃), 64.51 (O-CH₂-CH₂), 50.95 (CH₂-CH₂-N), 45.05 (N-(CH₃)₂), 24.34 (CH_{Alkyl}), 19.63 (CH_{Alkyl}), 14.02 (C_{Alkyl}-CH₃)

5.3.7 Synthese von ionischen Flüssigkeiten / Monomeren / Homopolymeren mit einer Trimethylsilylmethyl-Einheit

Synthese von 1-Trimethylsilylmethyl-3-methylimidazoliumchlorid

In einem 100 mL Braunglaskolben wurden 14,03 g (0,171 Mol, 1,0 äq) 1-Methylimidazol vorgelegt und unter Argonatmosphäre 22,43 g (0,183 Mol, 1,07 äq) Trimethylsilylmethylchlorid langsam bei Raumtemperatur zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von 10 Tagen bei 75 °C wurde das Produkt mit 40 mL Ethylacetat versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Das Ethylacetat wurde nach dem Waschen unter vermindertem Druck und im Anschluss unter Feinvakuum entfernt. Es wurde eine klare, farblose, hochviskose Flüssigkeit isoliert.

Ausbeute: 99% (34,8 g)

DSC: T_g: -42 °C

¹H NMR (300 MHz, MeOD): δ (ppm) = 8.88 (s, 1H), 7.60 (t, J = 1.6 Hz, 1H), 7.52 (t, J = 1.7 Hz, 1H), 3.94 (d, J = 2.6 Hz, 5H), 0.16 (s, 9H).

¹³C NMR (75 MHz, MeOD): δ (ppm) = 137.11, 124.97, 124.53, 42.43, 36.55, -3.14.

Experimenteller Teil

Synthese von 1-Trimethylsilylmethyl-3-methylimidazoliumstyrolsulfonat

In einem 250 mL Braunglaskolben wurden 36,20 g (0,124 Mol, 1,07 äq) Ag-4-styrylsulfonat in 50 mL Methanol aufgeschlämmt, da es sich nicht gelöst hat. Um den Sauerstoff aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen, wurde mit Stickstoff gespült. Die Apparatur stand nach dem Entfernen von Sauerstoff unter Argon.

Parallel dazu wurden in einem anderen Rundkolben 23,80 g (0,116 Mol, 1,0 äq) 1-Trimethylsilylmethyl-3-methylimidazoliumchlorid in 20 mL Methanol gelöst und langsam über ein Septum mit einer Spritze zum aufgeschlämmten Ag-4-styrylsulfonat gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach zwei Stunden wurde das Silberchlorid abgesaugt und das im Methanol gelöste Produkt in einen Kolben überführt und das Methanol unter vermindertem Druck entfernt. Das restliche Lösungsmittel wurde unter Feinvakuum entfernt. Das 1-Trimethylsilylmethyl-3-methylimidazoliumstyrolsulfonat wurde als weißer Feststoff isoliert.

Ausbeute: 84% (34,5 g)

DSC: T_g: 30 °C

¹H NMR (300 MHz, CD₃CN): δ (ppm) = 8.80 (s, 1H), 7.73 – 7.67 (m, 2H), 7.43 (s, 1H), 7.40 (dd, J = 3.5, 1.8 Hz, 2H), 7.28 (t, J = 1.7 Hz, 1H), 6.75 (dd, J = 17.7, 11.0 Hz, 1H), 5.81 (dd, J = 17.7, 0.5 Hz, 1H), 5.27 (dd, J = 11.0, 0.4 Hz, 1H), 3.80 (d, J = 3.3 Hz, 5H), 0.06 (s, 9H).

¹³C NMR (75 MHz, CD₃CN): δ (ppm) = 148.58, 138.88, 137.17, 136.84, 124.48, 123.93, 118.36, 115.29, 41.91, 36.63, -3.18.

Synthese von 1-Trimethylsilylmethyl-3-methylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imid

In einem 250 mL Braunglaskolben wurden 10,0 g (0,0488 Mol, 1,0 äq) 1-Trimethylsilylmethyl-3-methylimidazoliumchlorid in 30 mL dest. Wasser gelöst. Anschließend wurde eine Lösung aus 15,0 g (0,0523 Mol, 1,07 äq) Lithium bis(trifluormethylsulfonyl)imid in 30 mL dest. Wasser unter Rühren hinzugegeben. Im Anschluss wurde das Reaktionsgemisch für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Es bildeten sich zwei Phasen, da die entstandene ionische Flüssigkeit hydrophob ist. Das Wasser wurde abdekantiert und es wurde so lange mit destilliertem Wasser gewaschen (fünf Mal je 30 mL), bis sich kein Niederschlag bei der Zugabe von Silbernitratlösung gebildet hat. Das restliche Wasser wurde zunächst unter vermindertem Druck und im Anschluss unter Feinvakuum entfernt. Das 1-Trimethylsilylmethyl-3-methylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imid wurde als farblose, hochviskose Flüssigkeit isoliert.

Ausbeute: 86% (18,8 g)

DSC: T_g: -40 °C

¹H NMR (300 MHz, CD₃CN): δ (ppm) = 8.28 (s, 1H), 7.33 (d, J = 1.5 Hz, 1H), 7.24 (d, J = 1.6 Hz, 1H), 3.82 (d, J = 1.4 Hz, 5H), 0.11 (d, J = 1.5 Hz, 9H).

¹³C NMR (75 MHz, CD₃CN): δ (ppm) = 136.04, 124.65, 124.10, 123.05, 42.22, 36.80, -3.24

Experimenteller Teil

Finkelsteinreaktion

In einem 500 mL Braunglaskolben wurden 66,76 g (0,402 Mol, 1,1 äq) Kaliumiodid in 300 mL trockenem Aceton unter Argonatmosphäre und Lichtausschluss vorgelegt. 44,85 g (0,366 Mol, 1,0 äq) des Trimethylsilylmethylchlorid wurden über ein Septum und Spritze hinzugesetzt. Nach Ende der Reaktionszeit von 24 Stunden bei Raumtemperatur wurde das Kaliumchlorid abfiltriert und das Aceton destillativ entfernt. Das Trimethylsilylmethyl iodid wurde als farblose Flüssigkeit isoliert.

Ausbeute: 96% (75,4 g)

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 2.67 (d, J = 2.1 Hz, 2H), 0.03 (d, J = 2.2 Hz, 9H).

Synthese von 1-Trimethylsilylmethyl-3-vinylimidazoliumiodid

In einem 100 mL Braunglaskolben wurden unter Argonatmosphäre 4,40 g (0,0467 Mol, 1,0 äq) 1-Vinylimidazol vorgelegt. Das Trimethylsilylmethyl iodid (10,0 g, 0,0467 Mol, 1,0 äq) wurde über einen Tropftrichter zu dem 1-Vinylimidazol hinzugesetzt. Es wurde bei Raumtemperatur für sieben Tage gerührt. Zur Aufreinigung wurde das 1-Trimethylsilylmethyl-3-vinylimidazoliumiodid mit 100 mL Ethylacetat bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Phasenseparation wurde das überschüssige Ethylacetat abpipettiert und das restliche Ethylacetat unter vermindertem Druck entfernt und eine farblose, leichtviskose Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: 92% (10,3 g)

DSC: T_g : -25 °C

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CD_3CN): δ (ppm) = 8.55 (s, 1H), 7.68 (t, J = 1.8 Hz, 1H), 7.34 (t, J = 1.7 Hz, 1H), 7.09 (dd, J = 15.6, 8.7 Hz, 1H), 5.76 (dd, J = 15.6, 2.7 Hz, 1H), 5.39 (dd, J = 8.7, 2.7 Hz, 1H), 3.85 (s, 2H), 0.16 – 0.10 (m, 9H).

Synthese von 1-Trimethylsilylmethyl-3-vinylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imid

In einem 100 mL Braunglaskolben wurden 10,0 g (32,44 mMol, 1,0 äq) 1-Trimethylsilylmethyl-3-vinylimidazoliumiodid in 25 mL dest. Wasser gelöst. Das Lithium bis(trifluormethylsulfonyl)imid (9,78 g, 34,07 mMol) wurde in einem Becherglas in 25 mL dest. Wasser gelöst und in einen Tropftrichter überführt. Nachdem das Lithium bis(trifluormethylsulfonyl)imid langsam hinzugesetzt wurde, wurde für 2 h bei Raumtemperatur gerührt.

Nach der Reaktionszeit wurde das Wasser unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt mit 30 mL sauberem dest. Wasser versetzt und wieder bei Raumtemperatur gerührt. Diese Prozedur wurde drei Mal wiederholt, bevor das Wasser unter vermindertem Druck entfernt wurde. Ein Teil des Waschwassers wurde mit einer Silbernitratlösung versetzt, um zu überprüfen, dass kein Lithiumiodid mehr vorhanden war. Die wässrige Phase

Experimenteller Teil

wurde mit 50 mL mit trockenem Dichlormethan extrahiert, die organischen Phasen vereinigt und über Natriumsulfat getrocknet. Das Natriumsulfat wurde abfiltriert und das Dichlormethan unter vermindertem Druck entfernt.

Ausbeute: 88% (13,3 g)

DSC: T_g: -20 °C

¹H NMR (300 MHz, CD₃CN): δ (ppm) = 8.55 (s, 1H), 7.68 (t, J = 1.8 Hz, 1H), 7.34 (t, J = 1.7 Hz, 1H), 7.09 (dd, J = 15.6, 8.7 Hz, 1H), 5.76 (dd, J = 15.6, 2.7 Hz, 1H), 5.39 (dd, J = 8.7, 2.7 Hz, 1H), 3.85 (s, 2H), 0.16 – 0.10 (m, 9H).

¹³C NMR (75 MHz, CD₃CN): δ (ppm) = 134.44, 129.45, 124.96, 120.40, 109.67, 42.64, -3.23.

Polymerisation von ionischen Flüssigkeiten mit einer polymerisierbaren funktionellen Gruppe und einer Trimethylsilyleinheit

Es wurden zwei verschiedene Arten von Radikalinitiatoren eingesetzt: 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) (AIBN) als thermisch aktivierter Initiator und Bis-4-(methoxybenzoyl)diethylgermane (Ivocerin®) als Photoinitiator. Beide Initiatoren wurden für die radikalische Polymerisation eingesetzt. Da 1-Trimethylsilylmethyl-3-methylimidazolium styrolsulfonat ein festes Monomer war, wurde es zur thermisch initiierten Polymerisation in Acetonitril gelöst. In einem typischen Verfahren wurden 10 mmol (3,53 g) 1-Trimethylsilylmethyl-3-methylimidazolium-Styrolsulfonat in 40 mL Acetonitril gelöst und für 20 min mit Argon gespült. Die Polymerisation wurde durch Zugabe von 16,4 mg (0,1 mmol) AIBN unter Rühren bei 70 °C für 8 h eingeleitet. Das Lösungsmittel wurde dann unter reduziertem Druck entfernt, das resultierende Polymer mit Aceton 5 Mal (jeweils 10 mL) gewaschen und bei 50 °C im Vakuum für 48 h getrocknet. Das Poly(1-trimethylsilylmethyl-3-methylimidazolium styrol-sulfonat) wurde als weißer Feststoff (2,9 g; Ausbeute: 84%) erhalten.

In einem typischen Verfahren mit AIBN als Initiator wurde 1-Trimethylsilylmethyl-3-vinylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imid in Masse polymerisiert: 2,0 g Monomer (4,33 mmol) wurden 20 min lang mit Argon gespült, bevor AIBN (7,21 mg, 0,04 mmol) zugesetzt wurde. Die Polymerisation wurde 24 h bei 70 °C unter Argonatmosphäre und möglichst langem Rühren durchgeführt. Das Poly(1-trimethylsilylmethyl-3-vinylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imid) wurde dann 5 Mal mit Methylenchlorid (10 mL) gewaschen, um das Restmonomer zu entfernen, und für 48 h bei 50 °C getrocknet, was zu 1,9 g eines festen farblosen Polymers führte (Ausbeute: 95%).

Zur Synthese von Copolymeren dienen Butyl- und Benzylmethacrylat: In einem 100 mL Braunglaskolben wurden 3,52 g (10,0 mMol, 1,0 äq) 1-Trimethylsilylmethyl-3-methylimidazolium styrolsulfonat zunächst bei 40 °C unter Rühren in 20 mL Methanol geöst. Im Anschluss wurden 1,76 g Benzylmethacrylat (10,0 mMol, 1,0 äq) hinzugegeben, sodass die beiden Edukte gut miteinander vermischt waren. Im Anschluss wurden 16,42 mg (0,1 mMol) AIBN zu dem Reaktionsgemisch gegeben und bei 70 °C für acht Stunden polymerisiert. Um das Monomer zu entfernen, wurde das Polymer in Aceton bei Raumtemperatur für 24 Stunden gerührt, das Aceton wurde abdekantiert und das Polymer wieder mit

Experimenteller Teil

frischem Aceton versetzt und im Anschluss unter vermindertem Druck entfernt. Das Copolymer 1-Trimethylsilylmethyl-3-methylimidazolium styrolsulfonat + Benzylmethacrylat wurde mit einer Ausbeute von 94% (5,0 g, 9,4 mMol) isoliert.

In einem 50 mL Braunglaskolben wurden 3,52 g (10,0 mMol, 1,0 äq) 1-Trimethylsilylmethyl-3-methylimidazolium styrolsulfonat zunächst bei 40 °C unter Rühren in 20 mL Methanol geöst. Im Anschluss wurden 1,42 g Butylmethacrylat (10,0 mMol, 1,0 äq) hinzuge tropft, sodass die beiden Edukte gut miteinander vermischt waren. Im Anschluss wurden 16,42 mg (0,1 mMol) AIBN zu dem Reaktionsgemisch gegeben und bei 70 °C für acht Stunden polymerisiert. Das Copolymer 1-Trimethylsilylmethyl-3-methylimidazolium styrolsulfonat + Butylmethacrylat wurde als gelbliches, sehr hoch viskoses Polymer isoliert (Ausbeute: 91% (4,5 g, 9,1 mMol)).

In einem 50 mL Braunglaskolben wurden 2,305 g (5,0 mMol, 1,0 äq) 1-Trimethylsilylmethyl-3-vinylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imid vorgelegt und im Anschluss wurden 0,88 g Benzylmethacrylat (5,0 mMol, 1,0 äq) hinzuge tropft, sodass die beiden Edukte gut miteinander vermischt waren. Daraufhin wurden 8,21 mg (0,05 mMol) AIBN zu dem Reaktionsgemisch gegeben und bei 70 °C für 24 Stunden polymerisiert. Um das Monomer zu entfernen, wurde das Polymer in Methanol bei Raumtemperatur für 24 Stunden gerührt, das Methanol wurde abdekantiert und das Polymer wieder mit frischem Fällungsmittel versetzt und im Anschluss unter vermindertem Druck entfernt. Ausbeute: 96% (3,2 g, 4,8 mMol).

In einem 50 mL Braunglaskolben wurden 2,305 g (5,0 mMol, 1,0 äq) 1-Trimethylsilylmethyl-3-vinylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imid und im Anschluss wurden 0,71 g (5,0 mMol, 1,0 äq) Butylmethacrylat hinzuge tropft, sodass die beiden Edukte gut miteinander vermischt waren. Daraufhin wurden 8,21 mg (0,05 mMol) AIBN zu dem Reaktionsgemisch gegeben und bei 70 °C für 24 Stunden polymerisiert. Um das Monomer zu entfernen, wurde das Polymer in 1-Propanol bei Raumtemperatur für 24 Stunden gerührt, das 1-Propanol wurde abdekantiert und das Polymer wieder mit frischem Fällungsmittel versetzt und im Anschluss unter vermindertem Druck entfernt. Ausbeute: 95% (3,0 g, 4,7 mMol).

Experimenteller Teil

5.4 Photochemische Polymerisation

Von dem jeweiligen Monomer wurden 2 mMol in einem 5 mL Braunglas Messkolben eingewogen und mit 0,002 mMol des Photoinitiators versetzt. Mithilfe eines Ultraschallbads wurde der Initiator in den Monomeren gelöst, bevor sie dann mit Argon gespült wurden und im Anschluss an der Photo-DSC bestrahlt wurden.

Photo-DSC: UV-LED $\lambda = 395 \text{ nm}$

Initiator: Ivocerin $n = 0,002 \text{ mMol}$

Monomer: alkylsubstituierte Dimethylaminoethylmethacrylate $n = 2 \text{ mMol}$

5.4.1 Herstellung der Polymerfilme mittels Photopolymerisation

Um die Monomerfilme herzustellen, wurden 2 mMol des jeweiligen Monomers eingewogen und mittels eines Kastenrakels auf einem Polyethylen Substrat (Polypropylen Substrat und Glas Substrat) mit einer Schichtdicke von $180 \mu\text{m}$ gerakelt. Der so erhaltene Monomerfilm wurde anschließend in einer abgeschlossenen Box so lange mit Stickstoff gespült, dass der Sauerstoffgehalt weniger als 0,2 Vol% betrug. Dies wurde über eine angeschlossene Sauerstoffmesszelle überprüft. Nachdem der Polymerfilm in der abgeschlossenen Box mit Stickstoff gespült worden war, wurde er an der Bandanlage mit einer UV-LED bestrahlt.



Abbildung 5-1: Fotografie der Bandanlage, welche mit einer UV Lampe und einer LED Quelle ausgestattet war.

Die Geschwindigkeit der Bandanlage wurde auf 10 m/s eingestellt und der Monomerfilm jeweils fünf Mal mit der UV LED ($\lambda = 395 \text{ nm}$) bestrahlt. Im Anschluss wurde die Oberfläche des Polymerfilms mit drei mL Methanol gewaschen, um die Adhäsion herabzusetzen

Experimenteller Teil

und restliches Monomer zu entfernen. Der Restmonomergehalt wurde zudem über die Protonen-NMR Spektroskopie bestimmt.



Abbildung 5-2: Seitliche Aufnahme der Bandanlage für die photochemische Polymerisation der Polymerfilme.

Die Wellenlänge des UV Licht Lasers betrug 395 nm, die Monomerkonzentration 2 mMol und die Initiatorkonzentration 0,002 mMol.

5.4.2 Probenvorbereitung und Durchführung der DMA Messungen

Bei den DMA Messungen in dieser Doktorarbeit wurden die photochemisch hergestellten Polymerfilme mit einer Breite von 13 mm, bzw. 5 mm ausgestanzt und in die Filmklemme eingespannt. Der untere Teil der Klemme war mobil und konnte frei schweben; der obere Teil hingegen war fest montiert. Nach Kalibrierung der Klemme (Spannung-Film), der Position und des Abstandes, wurde der Polymerfilm eingespannt und mittels einer Temperaturrampe von 5 K/Min bei einer Frequenz von 1 Hz vermessen. Der Temperaturbereich ging von -20 °C bis +120 °C; dieser Bereich wurde ebenfalls für die DSC Messungen verwendet, um die Glasübergangstemperaturen zu vergleichen

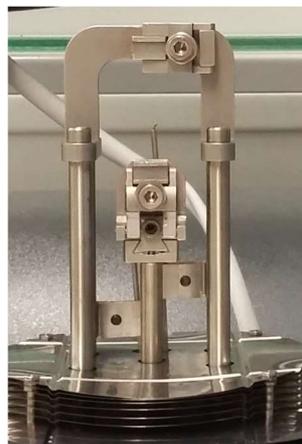


Abbildung 5-3: Spannungs-Film Klemme, welche für die DMA-Messungen verwendet wurde.

6 Literaturverzeichnis

- [Al-B 07] Maher A. R. Sadiq Al-Baghdadi and Haroun A. K. Shahad Al-Janabi „Influence of the Design Parameters in a Proton Exchange Membrane (PEM) Fuel Cell on the Mechanical Behavior of the Polymer Membrane“ *Energy & Fuels* **2007**, *21*, 2258-2267.
- [AME 15] A. Vitale, R. Bongiovanni, and B. Ameduri „Fluorinated Oligomers, and Polymers in Photopolymerization“ *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 8835–8866.
- [ANA 10] P. Anastas *Handbook of Green Chemistry – Green Solvents*, Volume 6: Ionic Liquids, Wiley-VCH, Weinheim, **2010**.
- [AND 10] Q. Zhao, J. C. Wajert, and J. L. Anderson „Polymeric Ionic Liquids as CO₂ Selective Sorbent Coatings for Solid-Phase Microextraction“ *Anal. Chem.* **2010**, *82*, 707–713.
- [AND 14] E. Andrzejewska, A. Dembna „Photopolymerization kinetics and molecular interactions in methacrylate-imidazolium based ionic liquid systems“ *Polymer* **2014**, *59*, 459-465.
- [BAR 07] J. E. Bara, S. Lessmann, C. J. Gabriel, E. S. Hatakeyama, R. D. Noble, and D. L. Gin „Synthesis and Performance of Polymerizable Room-Temperature Ionic Liquids as Gas Separation Membranes“ *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46*, 5397-5404.
- [BAR 17] P. Jöckle, C. Schweigert, I. Lamparth, N. Moszner, A.-N. Unterreiner, and C. Barner-Kowollik „An In-Depth Mechanistic Investigation of the Radical Initiation Behavior of Monoacylgermanes“ *Macromolecules* **2017**, *50*, 8894–8906.
- [BAR 17]¹ E. Blasco, M. B. Sims, A. S. Goldmann, B. S. Sumerlin, and C. Barner-Kowollik „50th Anniversary Perspective: Polymer Functionalization“ *Macromolecules* **2017**, *50*, 5215–5252.
- [BEC 01] H. G. O. Becker et al. *Organikum – organisch-chemisches Grundpraktikum*, 21. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**, S. 655.
- [BER 75] K. C. Berger und G. Meyerhoff „Disproportionierung und Kombination^[SEP] als Abbruchmechanismen bei der radikalischen Polymerisation von Styrol, 1 - Versuche mit ¹⁴C-markierten 2,2'-Azobisisobutyronitril“ *Die Makromolekulare Chemie* **1975**, *176*, 1983-2003.
- [BIN 14] S. D. Hojniak, I. P. Silverwood, A. Laeeq Khan, I. F. J. Vankelecom, W. Dehaen, S. G. Kazarian, and K. Binnemans „Highly Selective Separation of Carbon Dioxide from Nitrogen and Methane by Nitrile/Glycol-Difunctionalized Ionic Liquids in Supported Ionic Liquid Membranes (SILMs)“ *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118*, 7440–7449.
- [BOW 01] J. E. Elliott and Christopher N. Bowman „Monomer Functionality and Polymer Network Formation“ *Macromolecules* **2001**, *34*, 4642-4649.
- [BRA 03] J. Brandrup, E.H. Immergut *Polymer Handbook*, 4. Auflage, 2 Bände, Wiley-Interscience, New York, **2003**.

Literaturverzeichnis

- [BRU 16] P. F. Brune, G. S. Blackman, T. Diehl, J. S. Meth, D. Brill, Y. Tao, and J. Thornton „Direct Measurement of Rubber Interphase Stiffness“ *Macromolecules*, **2016**, *49*, 4909–4922.
- [BUC 15] A. Nazet, S. Sokolov, T. Sonnleitner, T. Makino, M. Kanakubo, and R. Buchner „Densities, Viscosities, and Conductivities of the Imidazolium Ionic Liquids [Emim][Ac], [Emim][FAP], [Bmim][BETI], [Bmim][FSI], [Hmim][TFSI], and [Omim][TFSI]“ *J. Chem. Eng. Data* **2015**, *60*, 2400–2411.
- [CAS 05] E. W. Castner, H. Shirota “Why Are Viscosities Lower for Ionic Liquids with $-\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ vs $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ Substitutions on the Imidazolium Cations?” *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 21576–21585.
- [CAV 17] G. Deng and K. A. Cavicchi „Tuning the Viscoelastic Properties of Poly(n-butyl acrylate) Ionomer Networks through the Use of Ion-Pair Comonomers“ *Macromolecules* **2017**, *50*, 9473–9481.
- [CHA 14] J.-K. Chen and C.-J. Chang „Fabrications and Applications of Stimulus-Responsive Polymer Films and Patterns on Surfaces: A Review“ *Materials* **2014**, *7*, 805–875.
- [CHA 16] F. Dutertre, L. Benyahia, C. Chassenieux, and T. Nicolai „Dynamic Mechanical Properties of Networks of Wormlike Micelles Formed by Self-Assembled Comblike Amphiphilic Copolyelectrolytes“ *Macromolecules*, **2016**, *49*, 7045–7053.
- [CHE 19] X. Zhan, J. Zhang, M. Liu, J. Lu, Q. Zhang, and F. Chen „Advanced Polymer Electrolyte with Enhanced Electrochemical Performance for Lithium-Ion Batteries: Effect of Nitrile-Functionalized Ionic Liquid“ *ACS Appl. Energy Mater.* **2019**, *2*, 1685–1694.
- [DRY 20] R. Mc Nair, L. Cseri, G. Szekely, and R. Dryfe „Asymmetric Membrane Capacitive Deionization Using Anion-Exchange Membranes Based on Quaternized Polymer Blends“ *ACS Appl. Polym. Mater.* **2020**, *2*, 2946–2956.
- [DUT 14] S. R. Prabhu and G. B. Dutt „Rotational Dynamics of Imidazolium-Based Ionic Liquids: Do the Nature of the Anion and the Length of the Alkyl Chain Influence the Dynamics?“ *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118*, 13244–13251.
- [EIS 96] M. Nishida and A. Eisenberg „Dynamic Mechanical Study of Sodium Sulfonated Random Ionomers Based on Hydrogenated Styrene-Butadiene Copolymer“ *Macromolecules* **1996**, *29*, 1507–1515.
- [ELA 09] H. Chen, J.-H. Choi, D. Salas-de la Cruz, K. I. Winey, and Y. A. Elabd „Polymerized Ionic Liquids: The Effect of Random Copolymer Composition on Ion Conduction“ *Macromolecules* **2009**, *42*, 4809–4816.
- [ELA 16] K. M. Meek, J. R. Nykaza, and Y. A. Elabd „Alkaline Chemical Stability and Ion Transport in Polymerized Ionic Liquids with Various Backbones and Cations“ *Macromolecules* **2016**, *49*, 3382–3394.
- [ELI 99] H.-G. Elias *Makromoleküle*, 6. Auflage, 4 Bände, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- [FLE 80] I. Fleming and J. Goldhill “ β -Silylcarbonyl Compounds as Masked Enones” *J.C.S. Perkin I* **1980**, 1493 – 1498.

Literaturverzeichnis

- [FOR 13] A. E. Somers, B. Khemchandani, P. C. Howlett, J. Sun, D. R. MacFarlane, and M. Forsyth „Ionic Liquids as Antiwear Additives in Base Oils: Influence of Structure on Miscibility and Antiwear Performance for Steel on Aluminum“ *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 11544–11553.
- [FOU 93] J. P. Fouassier, D. Ruhlmann, and A. Erddalane „Photoinduced Polymerization Reactions in the Presence of Light Stabilizers: Reactivity of the Photoinitiator in Solution and in Bulk“ *Macromolecules* **1993**, *26*, 721-728.
- [FRE 17] M. Galizia, W. S. Chi, Z. P. Smith, T. C. Merkel, R. W. Baker, and B. D. Freeman „Polymers and Mixed Matrix Membranes for Gas and Vapor Separation: A Review and Prospective Opportunities“ *Macromolecules* **2017**, *50*, 7809–7843.
- [FRE 19] Falk Frenzel, Pia Borchert, Arthur Markus Anton, Veronika Strehmel and Friedrich Kremer „Charge Transport and Glassy Dynamics in Polymeric Ionic Liquids as reflected by its Inter- and Intramolecular Interactions“ *Soft Matter* **2019**, *15*, 1605-1618.
- [FRE 21] D. J. Grzetic, K. T. Delaney, and G. H. Fredrickson „Electrostatic Manipulation of Phase Behavior in Immiscible Charged Polymer Blends“ *Macromolecules* **2021**, *54*, 2604–2616.
- [FRI 12] B. D. Paulsen and C. D. Frisbie „Dependence of Conductivity on Charge Density and Electrochemical Potential in Polymer Semiconductors Gated with Ionic Liquids“ *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 3132–3141.
- [GAN 17] S. Mogurampelly, J. R. Keith, and V. Ganesan „Mechanisms Underlying Ion Transport in Polymerized Ionic Liquids“ *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 9511–9514.
- [GAO 17] B. Wang, L. Qin, T. Mu, Z. Xue, and G. Gao „Are Ionic Liquids Chemically Stable?“ *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 7113–7131.
- [GIL 17] T. J. Cuthbert, J. J. Jadischke, J. R. de Bruyn, P. J. Ragogna, and E. R. Gillies „Self-Healing Polyphosphonium Ionic Networks“ *Macromolecules* **2017**, *50*, 5253–5260.
- [GON 02] P. A. Z. Suarez, C. S. Consorti, R. F. de Souza, J. Dupont, and R. S. Gonçalves „Electrochemical Behavior of Vitreous Glass Carbon and Platinum Electrodes in the Ionic Liquid 1-*n*-Butyl-3-Methylimidazolium Trifluoroacetate“ *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. **2002**, *13*, 106-109.
- [GRE 17] B. R. Frieberg, E. Glynos, M. Stathouraki, G. Sakellariou, and P. F. Green „Glassy Dynamics of Polymers with Star-Shaped Topologies: Roles of Molecular Functionality, Arm Length, and Film Thickness“ *Macromolecules* **2017**, *50*, 3719–3725.
- [GUI 14] S. Jiang, H. Yang, X. Qian, Y. Shi, K. Zhou, H. Xu, X. Shan, S. Lo, Y. Hu, and Z. Gui „A Novel Transparent Cross-Linked Poly(methyl methacrylate)-Based Copolymer with Enhanced Mechanical, Thermal, and Flame-Retardant Properties“ *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 3880–3887.
- [HAK 06] H. Haken, H. C. Wolf *Molekülphysik und Quantenchemie*, 5. Auflage, Springer, Berlin, **2006**, S. 301.

Literaturverzeichnis

- [HAY 17] H. J. Zhang, S. Sellaiyan, T. Kakizaki, A. Uedono, Y. Taniguchi, and K. Hayashi „Effect of Free-Volume Holes on Dynamic Mechanical Properties of Epoxy Resins for Carbon-Fiber-Reinforced Polymers“ *Macromolecules* **2017**, *50*, 3933–3942.
- [HEI 14] M. Saphiannikova, V. Toshchevikov, I. Gazuz, F. Petry, S. Westermann, and G. Heinrich „Multiscale Approach to Dynamic-Mechanical Analysis of Unfilled Rubbers“ *Macromolecules* **2014**, *47*, 4813–4823.
- [HEL 17] J. Bartels, G. E. Sanoja, C. M. Evans, R. A. Segalman, and M. E. Helgeson „Decoupling Mechanical and Conductive Dynamics of Polymeric Ionic Liquids via a Trivalent Anion Additive“ *Macromolecules* **2017**, *50*, 8979–8987.
- [HOL 14] S. Holdcroft „Fuel Cell Catalyst Layers: A Polymer Science Perspective“ *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 381–393.
- [HOW 21] T. A. Ha, H. Li, X. Wang, L. A. O'Dell, M. Forsyth, C. Pozo-Gonzalo, and P. C. Howlett „Functional Binders Based on Polymeric Ionic Liquids for Sodium Oxygen Batteries Using Ionic Liquid Electrolytes“ *ACS Appl. Energy Mater.* **2021**, *4*, 434–444.
- [ISE 91] J. Yamanaka, H. Araie, H. Matsuoka, H. Kitano, N. Ise, J. Yamaguchi, S. Saeki, and M. Tsubokawa „Revisit to the Intrinsic Viscosity-Molecular Weight Relationship of Ionic Polymers. 4. Viscosity Behavior of Ethylene Glycol/ Water Solutions of Sodium Poly(styrenesulfonate)“ *Macromolecules* **1991**, *24*, 3206–3208.
- [JAB 33] A. Jabłoński „Efficiency of anti-Stokes fluorescence in dyes“ *Nature* **1933**, *131*, 839–840.
- [JI 16] Y. Fu, Mengsha Cai, E. Zhang, S. Cao, and P. Ji „A Novel Hybrid Polymer Network for Efficient Anticorrosive and Antibacterial Coatings“ *Ind. Eng. Chem. Res.* **2016**, *55*, 4482–4489.
- [JOS 62] R. M. Joshi „Heats of polymeric reactions. Part I. Construction of the calorimeter and measurements on some new monomers“ *J. Polym. Sci.* **1962**, *56*, 313–338.
- [KAL 17] R. Kaltenbrunner „Dämmmaßnahmen an Gebäudefassaden“ *BBSR-Analysen Kompakt*, **2017**.
- [KAM 00] K. Kamide, T. Dobashi, *Physical Chemistry of Polymer Solutions*, 1. Auflage, Elsevier, Amsterdam, **2000**.
- [KET 16] W. Xia, J. Song, D. D. Hsu, and S. Keten „Understanding the Interfacial Mechanical Response of Nanoscale Polymer Thin Films via Nanoindentation“ *Macromolecules*, **2016**, *49*, 3810–3817.
- [KHA 20] R. D. Corder, S. C. Dudick, J. E. Bara, and S. A. Khan „Photorheology and Gelation during Polymerization of Coordinated Ionic Liquids“ *ACS Appl. Polym. Mater.* **2020**, *2*, 2397–2405.
- [KIM 18] J.H. Kim et al. „Multifunctional Amine-Containing PVA-g-POEM Graft Copolymer Membranes for CO₂ Capture“ *Macromolecules* **2018**, *51*, 5646–5655.

Literaturverzeichnis

- [KÖH 13] F. Schwaiger and W. Köhler „Photothermal Deformation of a Transient Polymer Network“ *Macromolecules* **2013**, *46*, 1673–1677.
- [KRA 13] D. A. Beattie, R. M. Espinosa-Marzal, T. T. M. Ho, M. N. Popescu, J. Ralston, C. J.E. Richard, P. M. F. Sellapperumage, and M. Krasowska „Molecularly-Thin Precursor Films of Imidazolium-Based Ionic Liquids on Mica“ *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 23676–23684.
- [KRE 17] F. Frenzel, R. Guterman, A. M. Anton, J. Yuan, and F. Kremer „Molecular Dynamics and Charge Transport in Highly Conductive Polymeric Ionic Liquids“ *Macromolecules* **2017**, *50*, 4022–4029.
- [KUM 12] K. Sugihara and J. Kumaki „Visualization of Two-Dimensional Single Chain Conformations Solubilized in a Miscible Polymer Blend Monolayer by Atomic Force Microscopy“ *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 6561–6568.
- [KYU 16] R. He and T. Kyu „Effect of Plasticization on Ionic Conductivity Enhancement in Relation to Glass Transition Temperature of Crosslinked Polymer Electrolyte Membranes“ *Macromolecules* **2016**, *49*, 5637–5648.
- [LAA 20] S. Arora, J. Liang, S. K. Fullerton-Shirey, and J. E. Laaser „Triggerable Ion Release in Polymerized Ionic Liquids Containing Thermally Labile Diels–Alder Linkages“ *ACS Materials Lett.* **2020**, *2*, 331–335.
- [LAL 13] M. Ali Tehfe, F. Louradour, J. Lalevée, and J.-P. Fouassier „Photopolymerization Reactions: On the Way to a Green and Sustainable Chemistry“ *Appl. Sci.* **2013**, *3*, 490–514.
- [LAS 06] V. Strehmel, A. Laschewsky, H. Wetzels, and E. Görnitz „Free Radical Polymerization of *n*-Butyl Methacrylate in Ionic Liquids“ *Macromolecules* **2006**, *39*, 923–930.
- [LAT 08] H. P. Latscha, U. Kazmaier, H. A. Klein *Organische Chemie Chemie-Basiswissen II*, 6. Auflage, Springer, Berlin, **2008**.
- [LEC 10] M.D. Lechner, K. Gerke, E.H. Nordmeier „Makromolekulare Chemie“, 4. Auflage, *Birkhäuser Verlag*, Basel, **2010**.
- [LES 19] A. J. Peltekoff, V. E. Hiller, G. P. Lopinski, O. A. Melville, and B. H. Lessard „Unipolar Polymerized Ionic Liquid Copolymers as High-Capacitance Electrolyte Gates for n-Type Transistors“ *ACS Appl. Polym. Mater.* **2019**, *1*, 3210–3221.
- [LI 17] J. Guan, Y. Li, and J. Li „Stretchable Ionic-Liquid-Based Gel Polymer Electrolytes for Lithium-Ion Batteries“ *Ind. Eng. Chem. Res.* **2017**, *56*, 12456–12463.
- [LIP 16] R. P. White and J. E. G. Lipson „Polymer Free Volume and Its Connection to the Glass Transition“ *Macromolecules* **2016**, *49*, 3987–4007.
- [LIS 08] B. Ganster, U. K. Fischer, N. Moszner, and R. Liska „New Photocleavable Structures. Diacylgermane-Based Photoinitiators for Visible Light Curing“ *Macromolecules* **2008**, *41*, 2394–2400.
- [LIS 13] D. Neshchadin, A. Rosspeintner, M. Griesser, B. Lang, S. Mosquera-Vazquez, E. Vauthey, V. Gorelik, R. Liska, C. Hametner, B. Ganster, R. Saf, N. Moszner,

Literaturverzeichnis

- and G. Gescheid „Acylgermanes: Photoinitiators and Sources for Ge-Centered Radicals. Insights into their Reactivity“ *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17314–17321.
- [LIS 14] C. Gorsche, M. Griesser, G. Gescheidt, N. Moszner, and R. Liska „ β -Allyl Sulfones as Addition–Fragmentation Chain Transfer Reagents: A Tool for Adjusting Thermal and Mechanical Properties of Dimethacrylate Networks“ *Macromolecules* **2014**, *47*, 7327–7336.
- [LON 13] M. H. Allen, Jr., S. Wang, S. T. Hemp, Y. Chen, L. A. Madsen, K. I. Winey, and T. E. Long „Hydroxyalkyl-Containing Imidazolium Homopolymers: Correlation of Structure with Conductivity“ *Macromolecules* **2013**, *46*, 3037–3045.
- [MAR 12] J. J. Hettige, H. K. Kashyap, H. V. R. Annapureddy, and C. J. Margulis „Anions, the Reporters of Structure in Ionic Liquids“ *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 105–110.
- [MAR 20] A. S. L. Gouveia, E. Malcaite, E. I. Lozinskaya, A. S. Shaplov, L. C. Tomé, and I. M. Marrucho „Poly(ionic liquid)–Ionic Liquid Membranes with Fluorosulfonyl-Derived Anions: Characterization and Biohydrogen Separation“ *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2020**, *8*, 7087–7096.
- [MAT 18] A. Matsumoto, C. Iacob, T. Noda, O. Urakawa, J. Run, and T. Inoue „Introducing Large Counteranions Enhances the Elastic Modulus of Imidazolium-Based Polymerized Ionic Liquids“ *Macromolecules* **2018**, *51*, 4129–4142.
- [MAT 18]¹ S. Maruyama, I. B. H. Prastiawan, K. Toyabe, Y. Higuchi, T. Koganezawa, M. Kubo, and Y. Matsumoto „Ionic Conductivity in Ionic Liquid Nano Thin Films“ *ACS Nano* **2018**, *12*, 10509–10517.
- [McK 17] G. B. McKenna and S. L. Simon „Challenges in the Dynamics and Kinetics of Glass-Forming Polymers“ *Macromolecules* **2017**, *50*, 6333–6361.
- [McL 00] R. Scott McLean, Marc Doyle, and Bryan B. Sauer „High-Resolution Imaging of Ionic Domains and Crystal Morphology in Ionomers Using AFM Techniques“ *Macromolecules* **2000**, *33*, 6541–6550.
- [MOO 05] K. A. Page, K. M. Cable, and R. B. Moore „Molecular Origins of the Thermal Transitions and Dynamic Mechanical Relaxations in Perfluorosulfonate Ionomers“ *Macromolecules* **2005**, *38*, 6472–6484.
- [NOB 19] C. A. Dunn, Z. Shi, R. Zhou, D. L. Gin, and R. D. Noble (Cross-Linked Poly(Ionic Liquid)–Ionic Liquid–Zeolite) Mixed-Matrix Membranes for CO₂/CH₄ Gas Separations Based on Curable Ionic Liquid Prepolymers“ *Ind. Eng. Chem. Res.* **2019**, *58*, 4704–4708.
- [PEI 19] K.-V. Peinemann et al. „Scalable Synthesis of Amphiphilic Copolymers for CO₂- and Water-Selective Membranes: Effect of Copolymer Composition and Chain Length“ *Macromolecules* **2019**, *52*, 6213–6226.
- [PER 05] J. Pernak, F. Stefaniak, and J. Węglewski „Phosphonium Acesulfamate Based Ionic Liquids“ *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 650–652.
- [PER 21] K. D. Fong, J. Self, B. D. McCloskey, and K. A. Persson „Ion Correlations and Their Impact on Transport in Polymer-Based Electrolytes“ *Macromolecules* **2021**, *54*, 2575–2591.

Literaturverzeichnis

- [PIC 17] V. Delhorbe, D. Bresser, H. Mendil-Jakani, P. Rannou, L. Bernard, T. Gutel, S. Lyonnard, and L. Picard „Unveiling the Ion Conduction Mechanism in Imidazolium-Based Poly(ionic liquids): A Comprehensive Investigation of the Structure- to-Transport Interplay“ *Macromolecules* **2017**, *50*, 4309–4321.
- [REG 16] S. Yi, C. Lin, W. Leon, D. Vezenov, and S. L. Regen „Gas Permeability of Hyperthin Polyelectrolyte Multilayers Having Matched and Mismatched Repeat Units“ *Langmuir* **2016**, *32*, 12332–12337.
- [RUS 17] T. P. Russell and Y. Chai „Putting the Squeeze on Polymers: A Perspective on Polymer Thin Films and Interfaces“ *Macromolecules* **2017**, *50*, 4597–4609.
- [RUS 17]¹ D. Wang and T. P. Russell „Advances in Atomic Force Microscopy for Probing Polymer Structure and Properties“ *Macromolecules* **2018** *51*, 3-24.
- [SAN 20] T. Kinsey, K. Glynn, T. Cosby, C. Iacob, and J. Sangoro „Ion Dynamics of Monomeric Ionic Liquids Polymerized In Situ within Silica Nanopores“ *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 44325–44334.
- [SCH 17] J. Fu, H. M. Fares, and J. B. Schlenoff „Ion-Pairing Strength in Polyelectrolyte Complexes“ *Macromolecules* **2017**, *50*, 1066–1074.
- [SCH 19] B. Park, H. O. Ford, L. C. Merrill, J. Liu, L. P. Murphy, and J. L. Schaefer „Dual Cation Exchanged Poly(ionic liquid)s as Magnesium Conducting Electrolytes“ *ACS Appl. Polym. Mater.* **2019**, *1*, 2907–2913.
- [SEG 11] M. L. Hoarfrost and R. A. Segalman „Ionic Conductivity of Nanostructured Block Copolymer/Ionic Liquid Membranes“ *Macromolecules* **2011**, *44*, 5281–5288.
- [SEI 13] S. Hackelbusch, T. Rossow, P. van Assenbergh, and S. Seiffert „Chain Dynamics in Supramolecular Polymer Networks“ *Macromolecules* **2013**, *46*, 6273–6286.
- [SHA 11] A. S. Shaplov, P. S. Vlasov, E. I. Lozinskaya, D. O. Ponkratov, I. A. Malyskina, F. Vidal, O. V. Okatova, G. M. Pavlov, C. Wandrey, A. Bhide, M. Schönhoff, and Y. S. Vygodskii „Polymeric Ionic Liquids: Comparison of Polycations and Polyanions“ *Macromolecules* **2011**, *44*, 9792–9803.
- [SHU 17] K. Sadman, Q. Wang, Y. Chen, B. Keshavarz, Z. Jiang, and K. R. Shull „Influence of Hydrophobicity on Polyelectrolyte Complexation“ *Macromolecules* **2017**, *50*, 9417–9426.
- [SOK 15] F. Fan, Y. Wang, T. Hong, M. F. Heres, T. Saito, and A. P. Sokolov „Ion Conduction in Polymerized Ionic Liquids with Different Pendant Groups“ *Macromolecules* **2015**, *48*, 4461–4470.
- [SOK 16] F. Fan, W. Wang, A. P. Holt, H. Feng, D. Uhrig, X. Lu, T. Hong, Y. Wang, N.-G. Kang, J. Mays, and A. P. Sokolov „Effect of Molecular Weight on the Ion Transport Mechanism in Polymerized Ionic Liquids“ *Macromolecules* **2016**, *49*, 4557–4570.
- [SOK 18] E. W. Stacy, C. P. Gainaru, M. Gobet, Z. Wojnarowska, V. Bocharova, S. G. Greenbaum, and A. P. Sokolov „Fundamental Limitations of Ionic Conductivity in Polymerized Ionic Liquids“ *Macromolecules* **2018**, *51*, 8637–8645.

Literaturverzeichnis

- [SOK 20] I. Popov, K. Biernacka, H. Zhu, F. Nti, L. Porcarelli, X. Wang, A. Khamzin, C. Gainaru, M. Forsyth, and A. P. Sokolov "Strongly Correlated Ion Dynamics in Plastic Ionic Crystals and Polymerized Ionic Liquids" *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 17889–17896.
- [SOL 20] C. L. Soles et al. "Insights into the Water Transport Mechanism in Polymeric Membranes from Neutron Scattering" *Macromolecules* **2020**, *53*, 1443–1450.
- [STR 11] V. Strehmel "Ionische Flüssigkeiten in der Polymersynthese" *Chemie Ingenieur Technik* **2011**, *83*, No. 9, 1443–1453.
- [STR 15] S. Berdzinski, B. Strehmel, and V. Strehmel „Photogenerated lophyl radicals in 1-alkyl- 3-vinylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)-imides“ *Photochem. Photobiol. Sci.* **2015**, *14*, 714–725.
- [STR 15]¹ V. Strehmel, S. Berdzinski, L. Ehrentraut, C. Faßbender, J. Horst, E. Leeb, J. Liepert, M.-P. Ruby, V. Senkowski, P. Straßburg, A. Wenda, C. Strehmel „Application of ionic liquids in synthesis of polymeric binders for coatings“ *Progress in Organic Coatings* **2015**, *89*, 297–313.
- [STR 20] P. Kaestner, V. Strehmel „Synthesis of ionic polymers by free radical polymerization using aprotic trimethylsilylmethyl-substituted monomers“ *J Polym Sci.* **2020**, *58*, 977–987.
- [TER 16] F. Meng, R. H. Pritchard, and E. M. Terentjev „Stress Relaxation, Dynamics, and Plasticity of Transient Polymer Networks“ *Macromolecules* **2016**, *49*, 2843–2852.
- [THU 17] T. Yan, K. Schröter, F. Herbst, W. H. Binder, and T. Thurn-Albrecht „What Controls the Structure and the Linear and Nonlinear Rheological Properties of Dense, Dynamic Supramolecular Polymer Networks?“ *Macromolecules* **2017**, *50*, 2973–2985.
- [TIE 05] B. Tiede *Makromolekulare Chemie – eine Einführung*, 2. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [TIM 87] H.-J. Timpe, B. Strehmel, F.H. Roch, K. Fritzsche „Lichtinduzierte Polymer- und Polymerisationsreaktionen“ *Acta Polymerica* **1987**, *4*, 238-244.
- [TSU 15] W. Xu, P. A. Ledin, V. V. Shevchenko, and V. V. Tsukruk „Architecture, Assembly, and Emerging Applications of Branched Functional Polyelectrolytes and Poly(ionic liquid)s“ *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 12570–12596.
- [VEG17] F. Campise, D.C. Agudelo, R. H. Acosta, M.A. Villar, E.M. Vallés, G.A. Monti, D.A. Vega „Contribution of Entanglements to Polymer Network Elasticity“ *Macromolecules* **2017**, *50*, 2964–2972.
- [VIE 13] J. L. Viesca, A. García, A. Hernández Battez, R. González, R. Monge, A. Fernández-González, M. Hadfield „FAP⁻ Anion Ionic Liquids Used in the Lubrication of a Steel–Steel Contact“ *Tribol Lett* **2013**, *52*, 431–437.
- [VOG 09] J. M. Torres, C. M. Stafford, and B. D. Vogt „Elastic Modulus of Amorphous Polymer Thin Films: Relationship to the Glass Transition Temperature“ *ACS Nano* **2009**, *3*, 2677–2685.

Literaturverzeichnis

- [VOR 18] I. Voroshylova, E. S. C. Ferreira, M. Malek, R. Costa, C. M. Pereira and M. N. D. S. Cordeiro „Influence of the anion on ionic liquids mixtures properties: A molecular dynamics study“ *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018,20, 14899-14918.
- [VOS 20] W. M. Nielen, J. D. Willott, and W. M. de Vos „Aqueous Phase Separation of Responsive Copolymers for Sustainable and Mechanically Stable Membranes“ *ACS Appl. Polym. Mater.* **2020**, 2, 1702–1710.
- [WAL 21] D. A. Walsh et al. „Gel–Polymer Electrolytes Based on Poly(Ionic Liquid)/Ionic Liquid Networks“ *ACS Appl. Polym. Mater.* **2021**, 3, 200–208.
- [WAS 00] P. Wasserscheid and W. Keim „Ionic Liquids – New “Solutions“ for Transition Metal Catalysis“ *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3772 - 3789.
- [WAS 02] P. Wasserscheid and T. Welton *Ionic Liquids in Synthesis*, 1. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- [WAT 05] H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, Md. Abu Bin Hasan Susan, and M. Watanabe „Physicochemical Properties and Structures of Room Temperature Ionic Liquids. 2. Variation of Alkyl Chain Length in Imidazolium Cation“ *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 6103-6110.
- [WOJ 15] Z. Wojnarowska, J. Knapik, J. Jacquemin, S. Berdzinski, V. Strehmel, J. R. Sangoro, and M. Paluch „Effect of Pressure on Decoupling of Ionic Conductivity from Segmental Dynamics in Polymerized Ionic Liquids“ *Macromolecules* **2015**, 48, 8660–8666.
- [WU 20] F. Zhang, Y. Sun, Z. Wang, D. Fu, J. Li, J. Hu, J. Xu, and X. Wu „Highly Conductive Polymeric Ionic Liquid Electrolytes for Ambient Temperature Solid-State Lithium Batteries“ *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, 12, 23774–23780.
- [YAG 10] Y. Yagci, S. Jockusch, and N. J. Turro „Photoinitiated Polymerization: Advances, Challenges, and Opportunities“ *Macromolecules* **2010**, 43, 6245–6260.
- [YAM 15] Yasuyuki Nakamura and Shigeru Yamago „Termination Mechanism in the Radical Polymerization of Methyl Methacrylate and Styrene Determined by the Reaction of Structurally Well-Defined Polymer End Radicals“ *Macromolecules* **2015**, 48, 6450–6456.
- [YOK 16] Y. Tang, K. Ito, Ling Hong, T. Ishizone, and H. Yokoyama „Tunable Thermoresponsive Mesoporous Block Copolymer Membranes“ *Macromolecules* **2016**, 49, 7886–7896.
- [YUA 11] J. Yuan, M. Antonietti „Poly(ionic liquid)s: Polymers expanding classical property profiles“ *Polymer* **2011**, 52, 1469-1482.

Anhang

7 Anhang

7.1 GPC Messungen

GPC Messungen von Poly (DMAEMA):

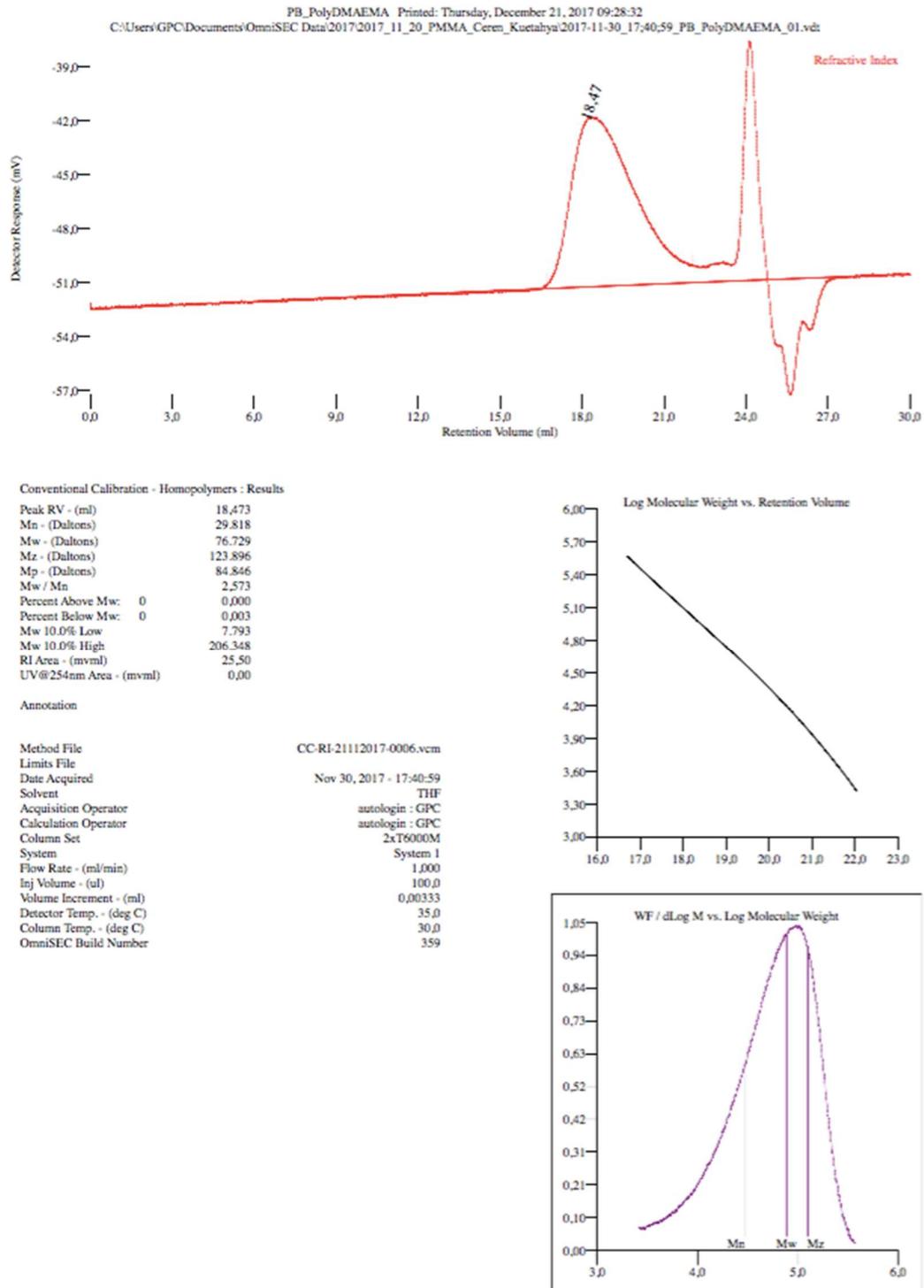
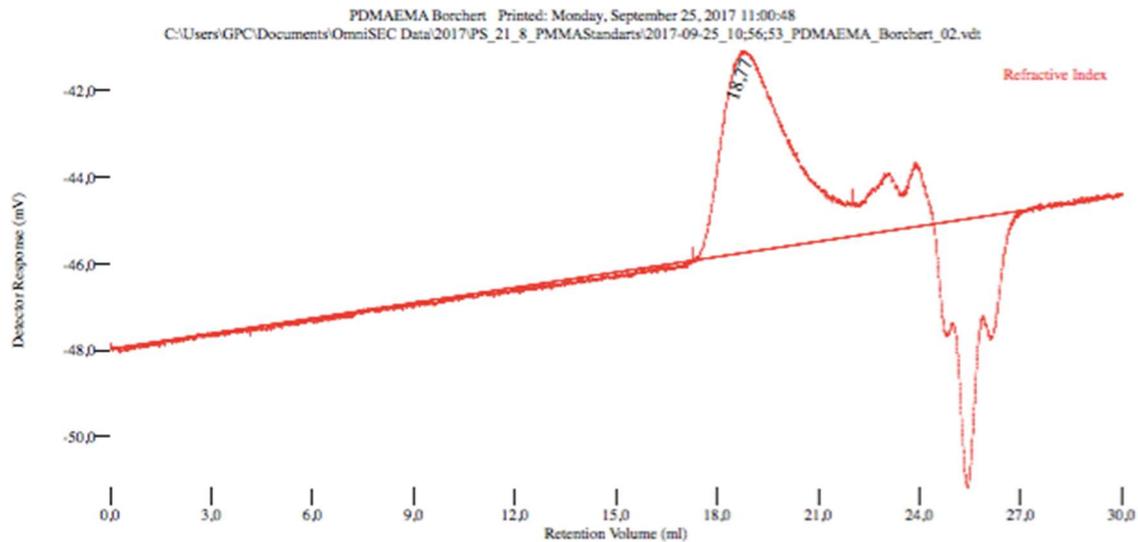


Abbildung A-1: GPC Messung von Poly(DMAEMA); als Elutionsmittel diente Tetrahydrofuran und die Bestimmung des Gewichts- und Zahlenmittels der Molmasse erfolgte über eine Kalibrierung anhand eines Polymethylmethacrylatstandards (Shodex STANDARD Typ M-75, Lot No. 90101) in einem

Anhang

Molmassenbereich von $1850-1,05 \cdot 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ der Firma Shodex. Die Messung wurde durchgeführt von Herrn Dr. Michael Schmitt.



Conventional Calibration - Homopolymers : Results

Peak RV - (ml)	18,773
Mn - (Daltons)	20.148
Mw - (Daltons)	47.278
Mz - (Daltons)	71.525
Mp - (Daltons)	59.560
Mw / Mn	2,347
Percent Above Mw:	0 0,000
Percent Below Mw:	0 0,005
Mw 10.0% Low	5.138
Mw 10.0% High	114.822
RI Area - (mVml)	10,71
UV@254nm Area - (mVml)	0,00

Annotation

Method File	CC-RI-PMMA 22_9_2017-0007.ncm
Limits File	
Date Acquired	Sep 25, 2017 - 10:56:53
Solvent	THF
Acquisition Operator	autologin : GPC
Calculation Operator	autologin : GPC
Column Set	2xT6000M
System	System 1
Flow Rate - (ml/min)	1,000
Inj Volume - (ul)	100,0
Volume Increment - (ml)	0,00333
Detector Temp. - (deg C)	35,0
Column Temp. - (deg C)	30,0
OmniSEC Build Number	359

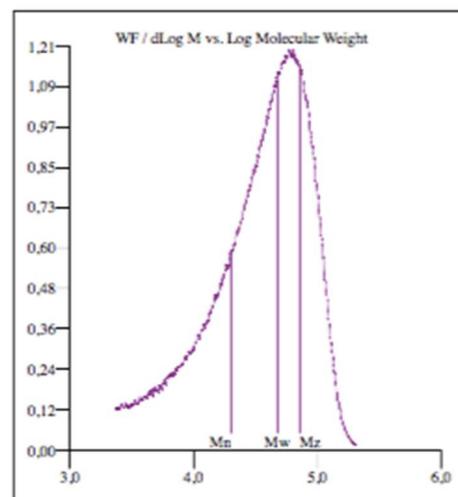
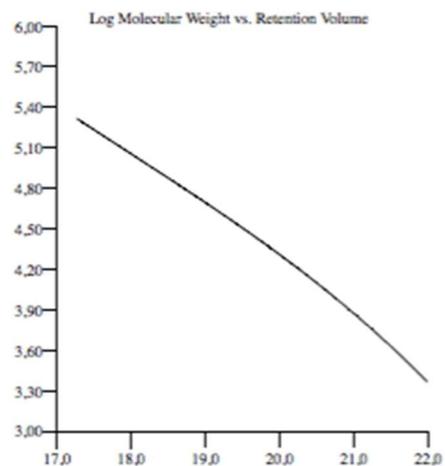
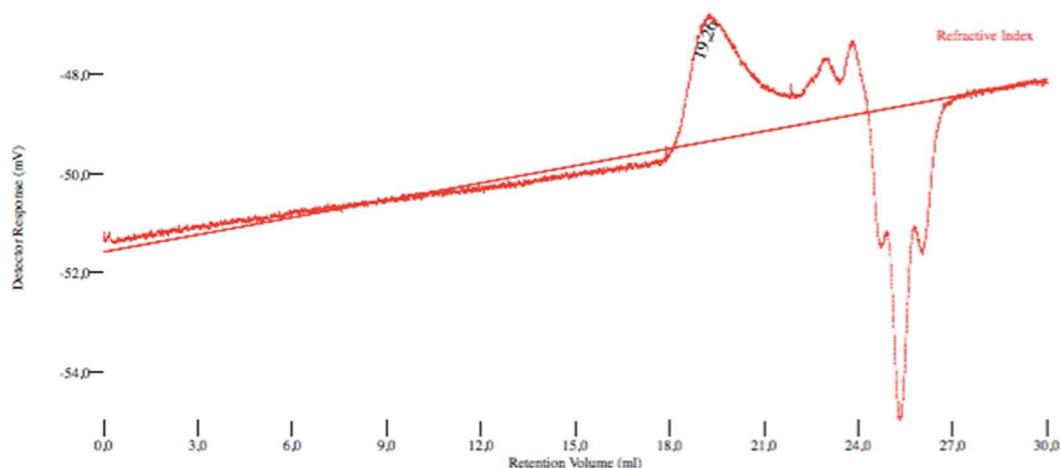


Abbildung A-2: GPC Messung von Poly(DMAEMA); als Elutionsmittel diente Tetrahydrofuran und die Bestimmung des Gewichts- und Zahlenmittels der Molmasse erfolgte über eine Kalibrierung anhand

Anhang

eines Polymethylmethacrylatstandards (Shodex STANDARD Typ M-75, Lot No. 90101) in einem Molmassenbereich von $1850-1,05 \cdot 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ der Firma Shodex. Die Messung wurde durchgeführt von Herrn Dr. Sebastian Walther.



Conventional Calibration - Homopolymers : Results

Peak RV - (ml)	19,263
Mn - (Daltons)	15,981
Mw - (Daltons)	31,159
Mz - (Daltons)	45,170
Mp - (Daltons)	39,187
Mw / Mn	1,950
Percent Above Mw:	0 0,000
Percent Below Mw:	0 0,010
Mw 10.0% Low	4,546
Mw 10.0% High	67,663
RI Area - (mVml)	5,17
UV@254nm Area - (mVml)	0,00

Annotation

Method File	CC-RI-PMMA 22_9_2017-0007.vcm
Limits File	
Date Acquired	Sep 25, 2017 - 10:25:50
Solvent	THF
Acquisition Operator	autologin : GPC
Calculation Operator	autologin : GPC
Column Set	2xT6000M
System	System 1
Flow Rate - (ml/min)	1,000
Inj Volume - (ul)	100,0
Volume Increment - (ml)	0,00333
Detector Temp. - (deg C)	35,0
Column Temp. - (deg C)	30,0
OmniSEC Build Number	359

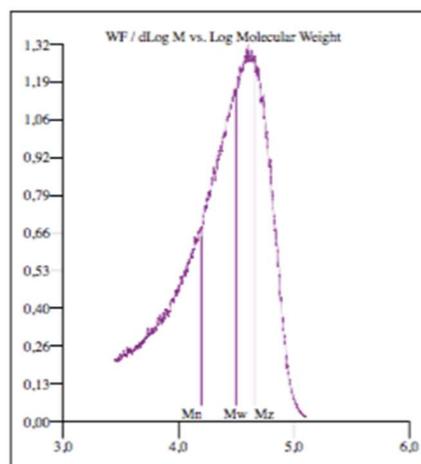
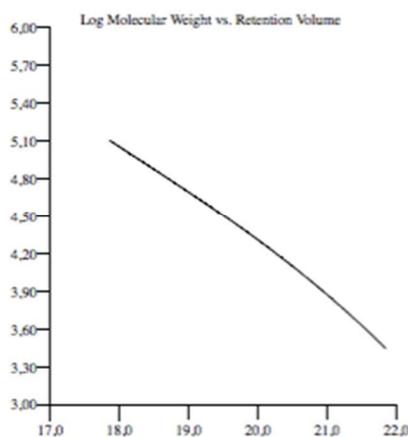


Abbildung A-3: GPC Messung von Poly(DMAEMA); als Elutionsmittel diente Tetrahydrofuran und die Bestimmung des Gewichts- und Zahlenmittels der Molmasse erfolgte über eine Kalibrierung anhand eines Polymethylmethacrylatstandards (Shodex STANDARD Typ M-75, Lot No. 90101) in einem Molmassenbereich von $1850-1,05 \cdot 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ der Firma Shodex. Die Messung wurde durchgeführt von Herrn Dr. Sebastian Walther.

Anhang

7.2 DSC Messungen

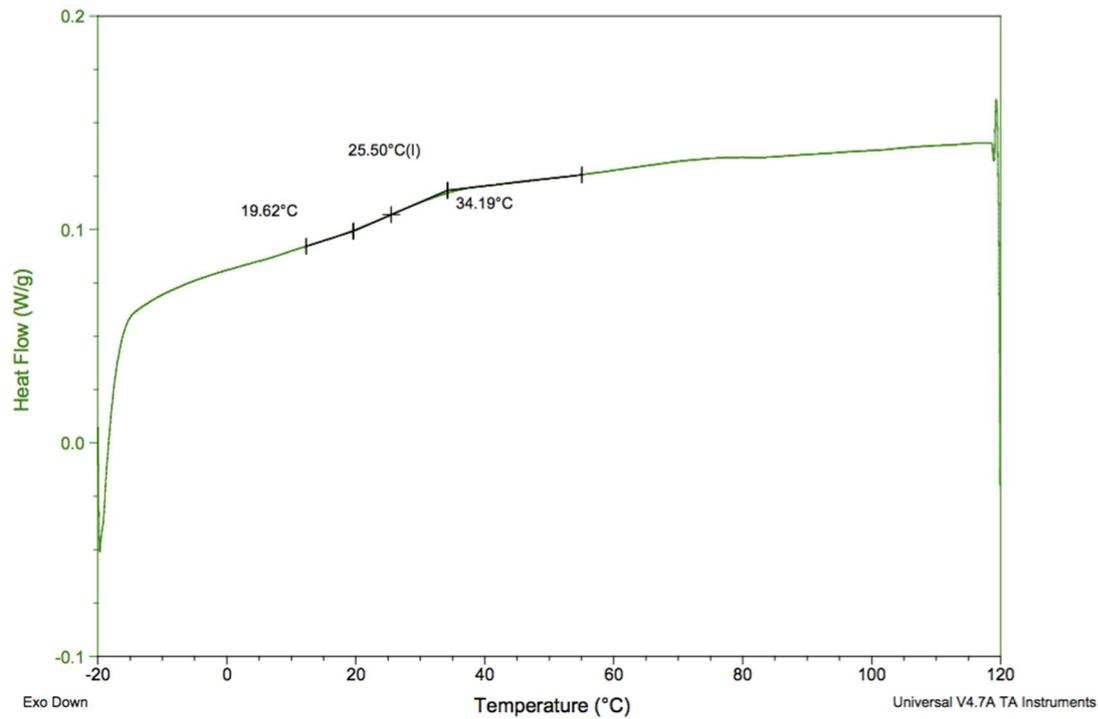


Abbildung A-4: DSC-Kurve des photoinduzierten Polymerfilms Butyl-DMAEMA NTf₂.

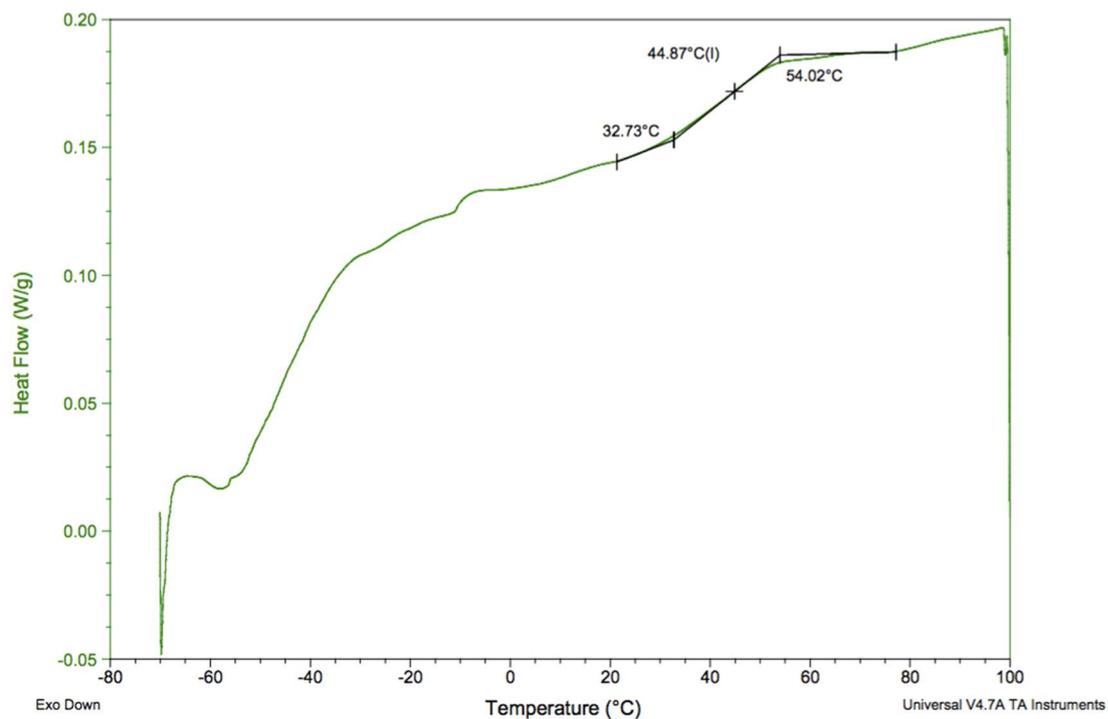


Abbildung A-5: DSC-Kurve des Polymerprobe Poly(Butyl-DMAEMA NTf₂) nach Photo-DSC Messungen.

Anhang

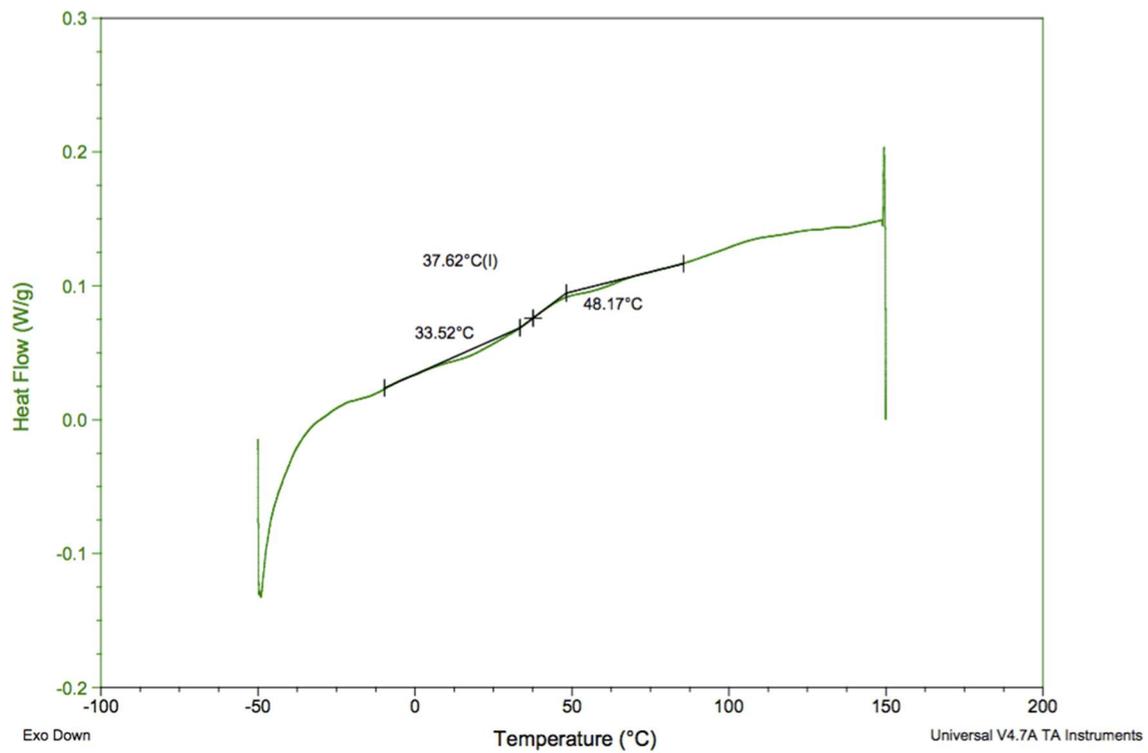


Abbildung A-6: DSC-Kurve des polymeranalog hergestellten Poly(Butyl-DMAEMA NTf₂).

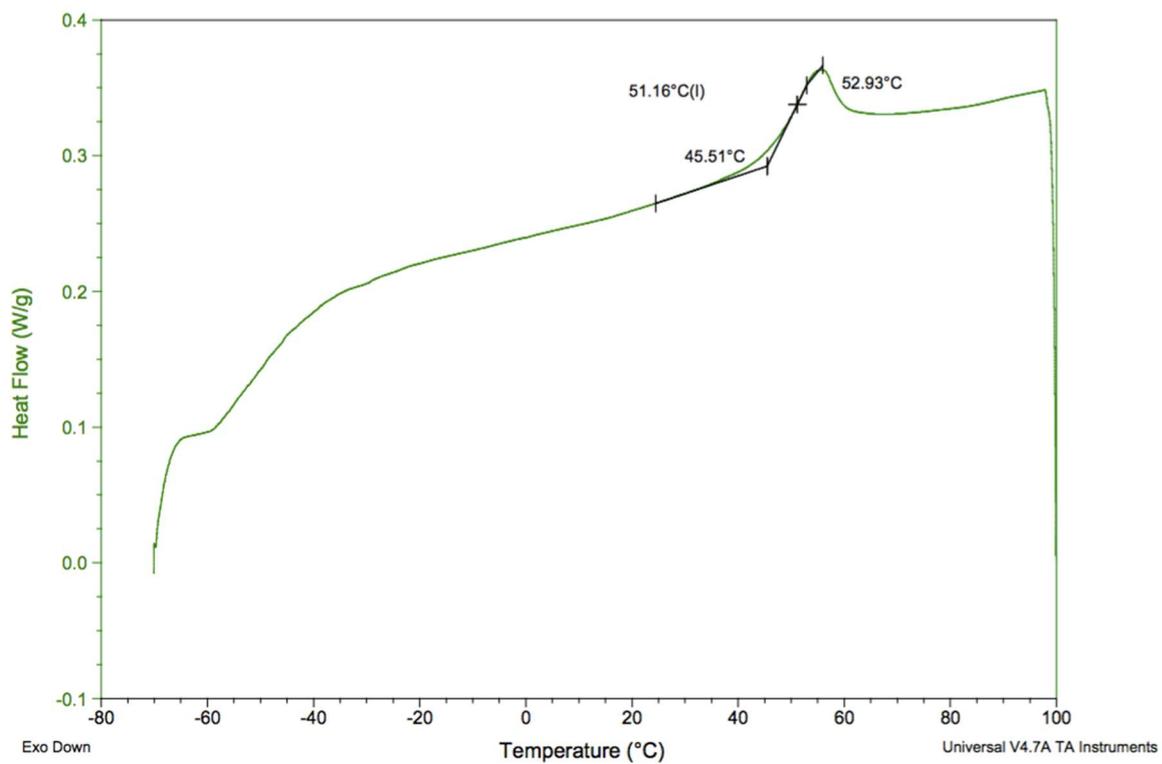


Abbildung A-7: DSC-Kurve des Poly(Butyl-DMAEMA NTf₂) – hergestellt durch freie radikalische Polymerisation.

Anhang

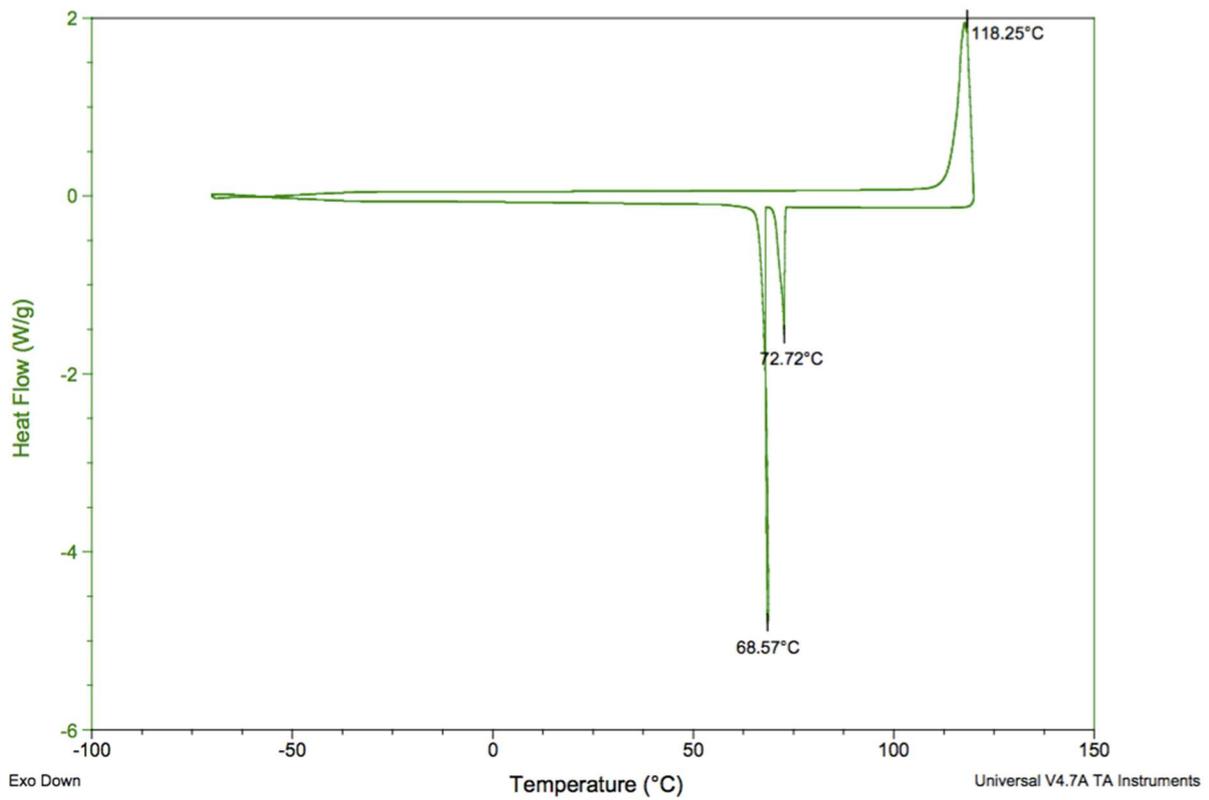


Abbildung A-8: DSC Kurve von Poly(DMAEMA Butyliodid).

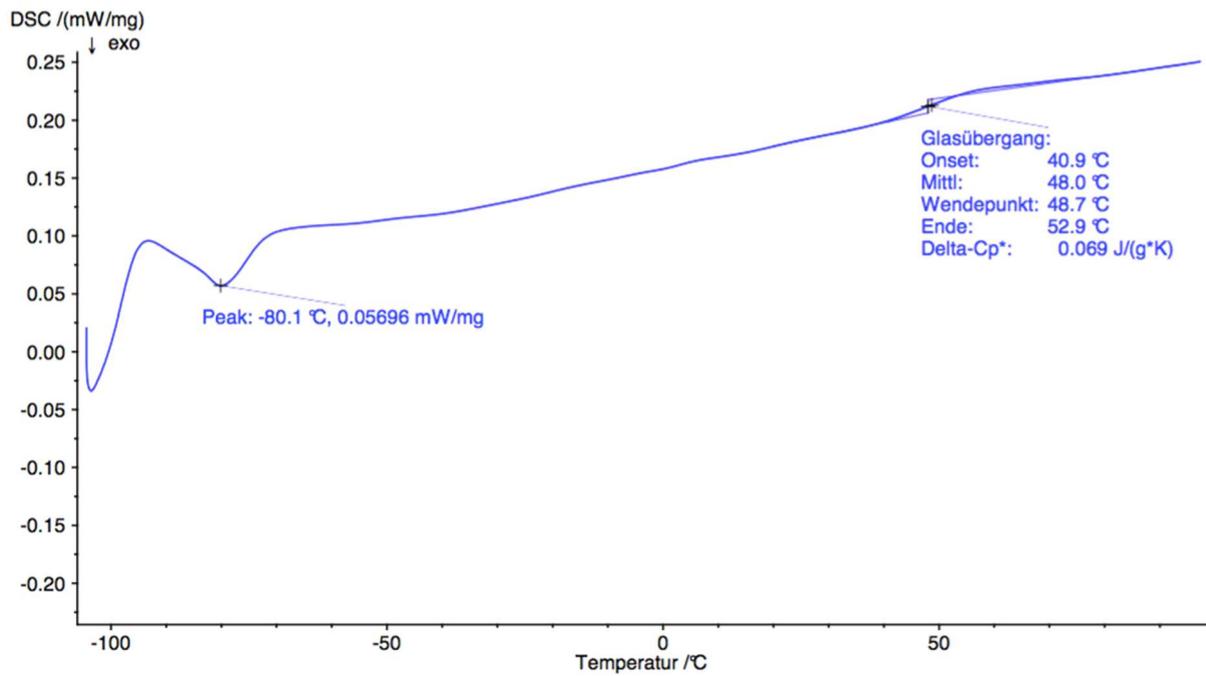


Abbildung A-9: DSC Kurve vom polymeranalog hergestelltem Poly(BDMAEMA TfO).

Anhang

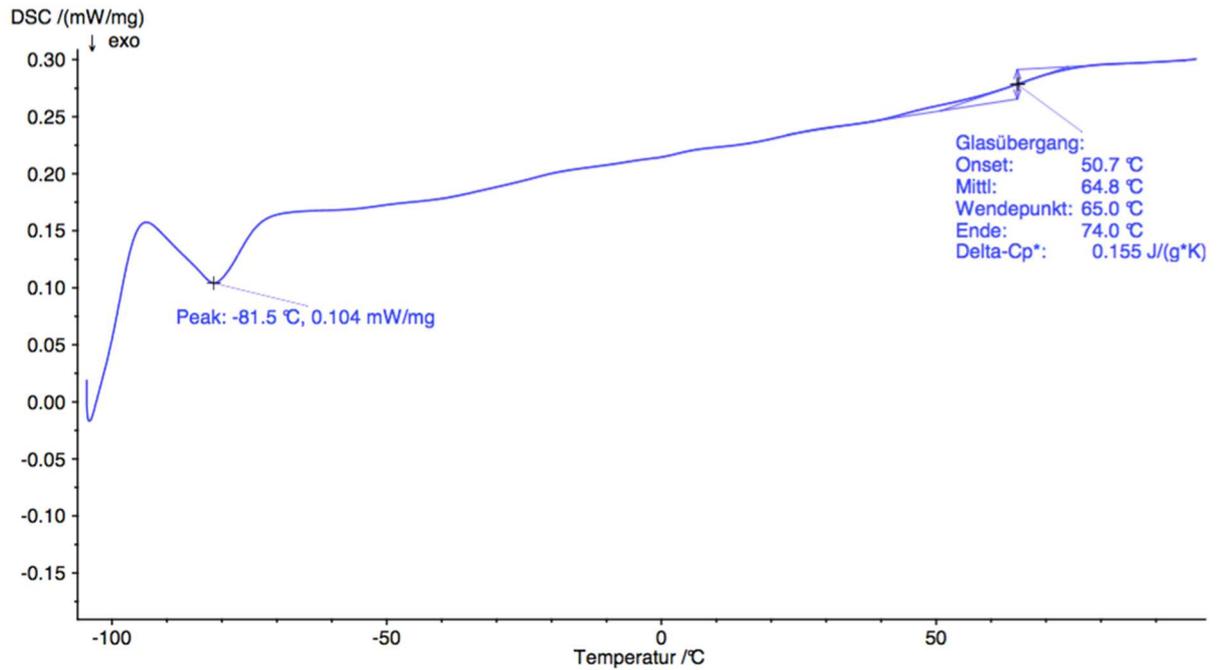


Abbildung A-10: DSC Kurve vom polymeranalog hergestelltem Poly(BDMAEMA TfAc).

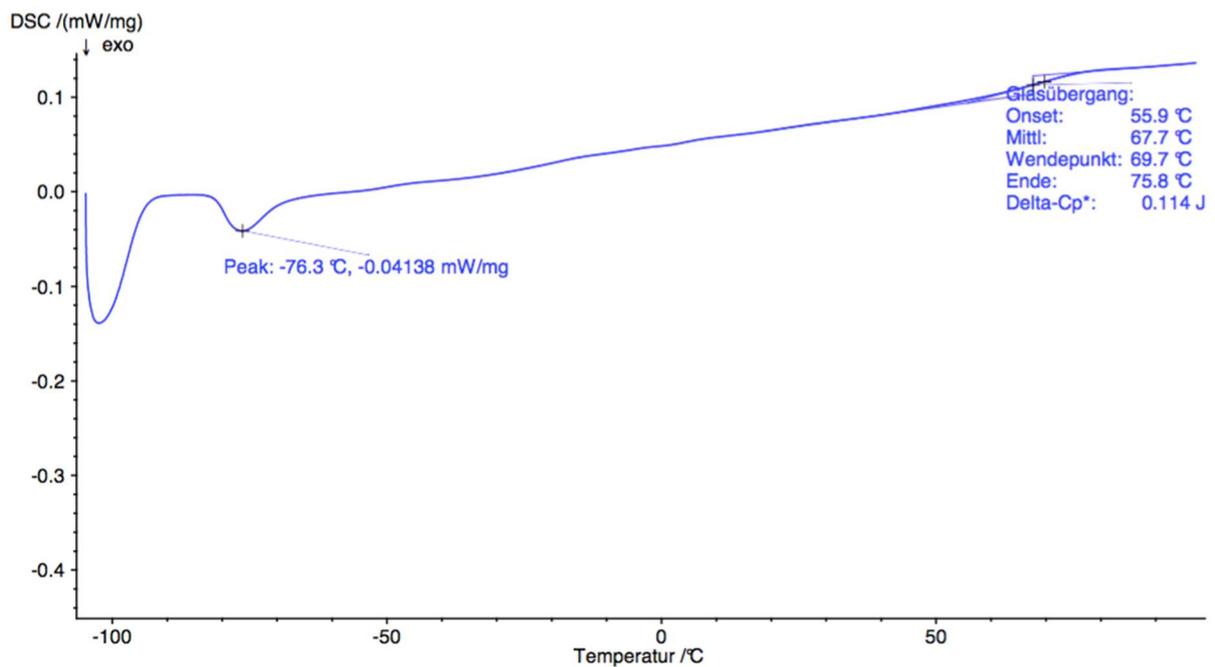


Abbildung A-11: DSC Kurve vom polymeranalog hergestelltem Poly(BDMAEMA Ace).

Anhang

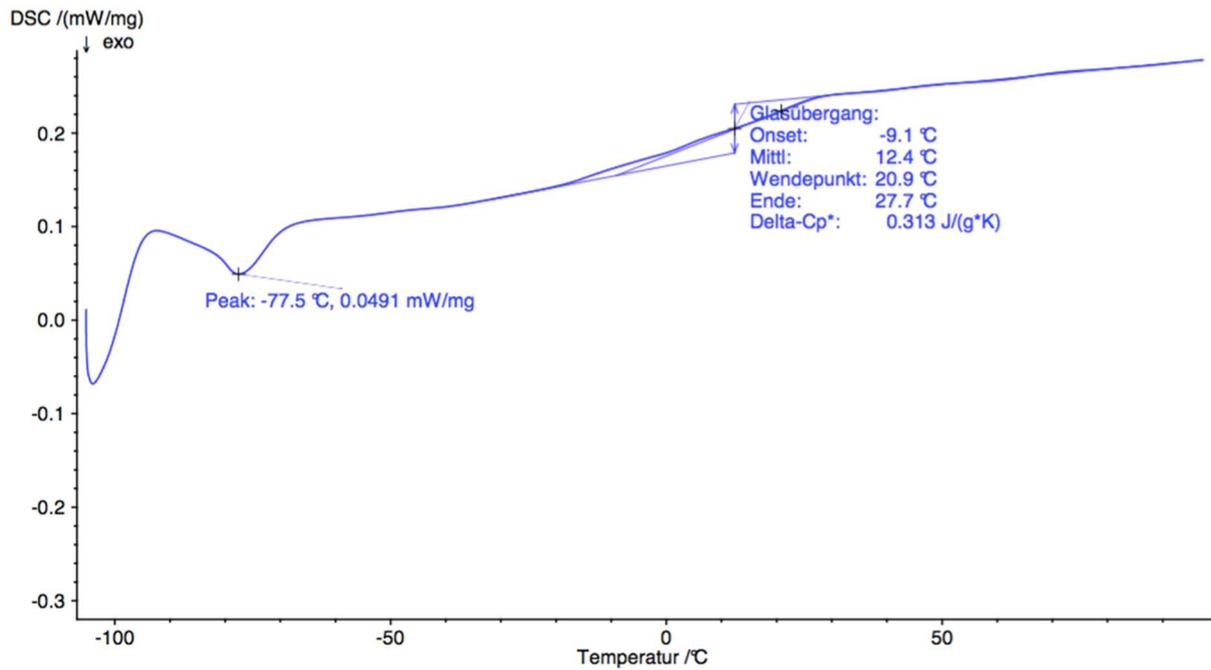


Abbildung A-12: DSC Kurve vom polymeranalog hergestelltem Poly(BDMAEMA TOS).

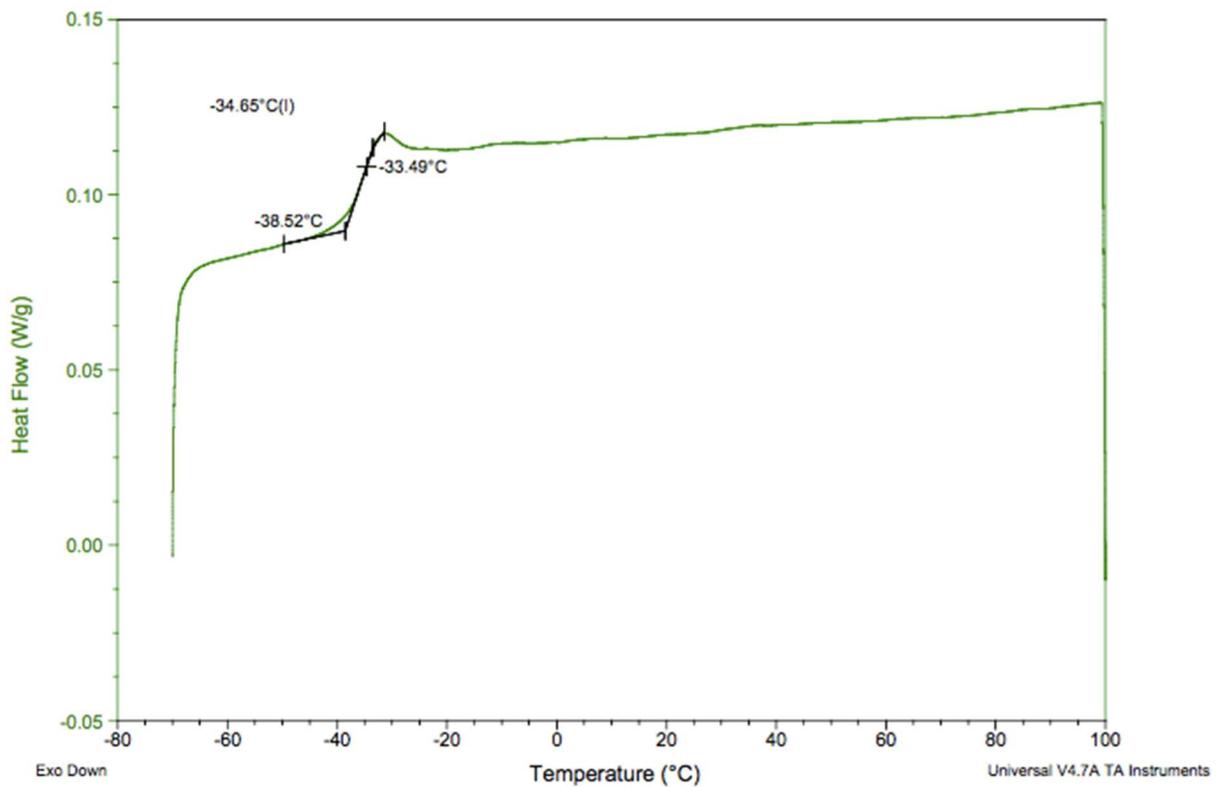


Abbildung A-13: DSC Kurve von Di-DMAEMA-Butan-NTf₂.

Anhang

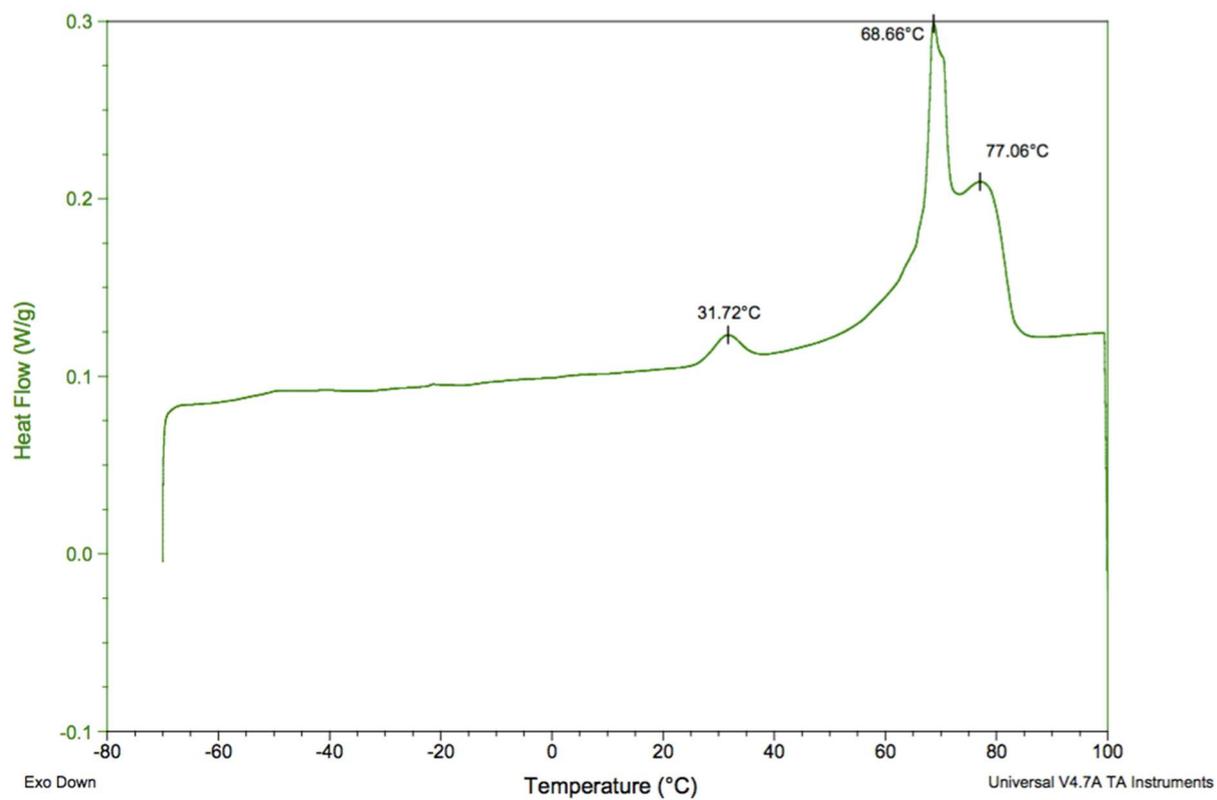


Abbildung A-14: DSC Kurve von Di-DMAEMA-Butan-FAP.

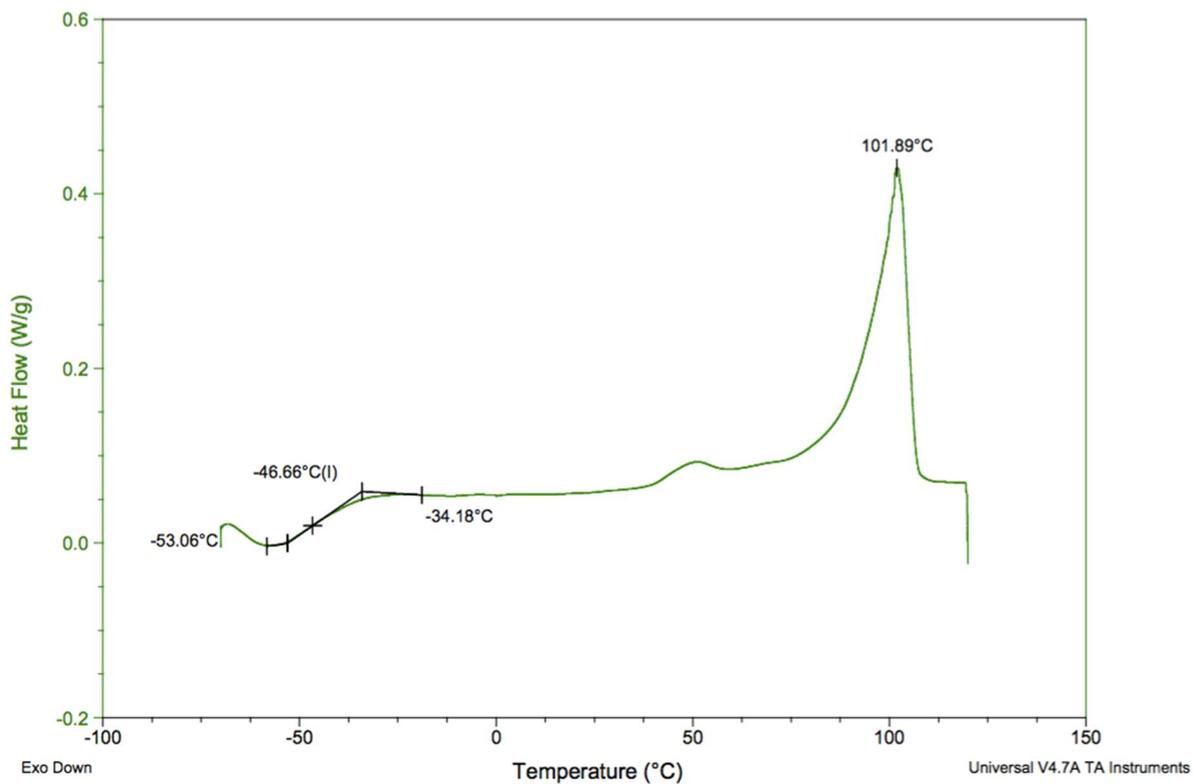


Abbildung A-15: DSC Kurve von Di-DMAEMA-ButanTfAc.

Anhang

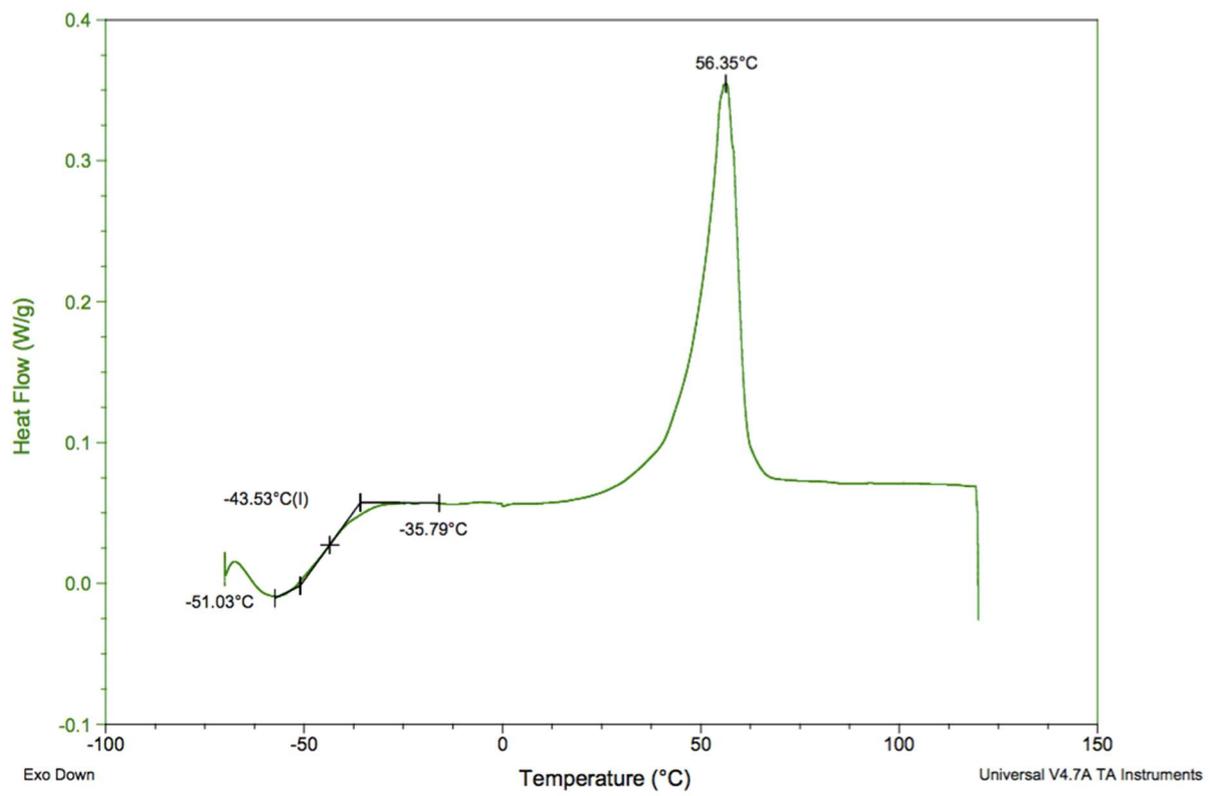


Abbildung A-16: DSC Kurve von Di-DMAEMA-Butan-TfO.

7.3 NMR Spektren

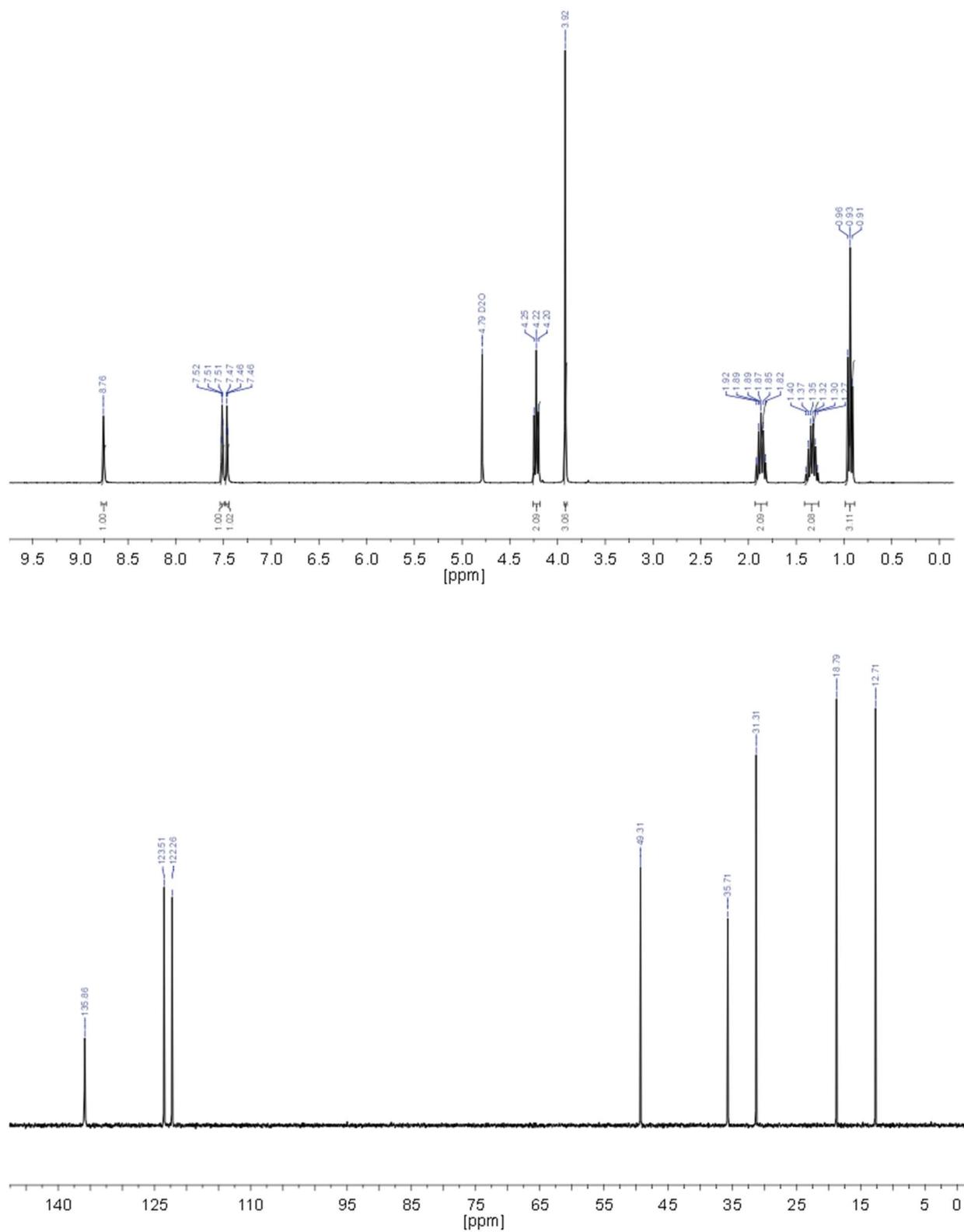


Abbildung A-17: 1H und ^{13}C NMR Spektrum von 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid in D_2O .

Anhang

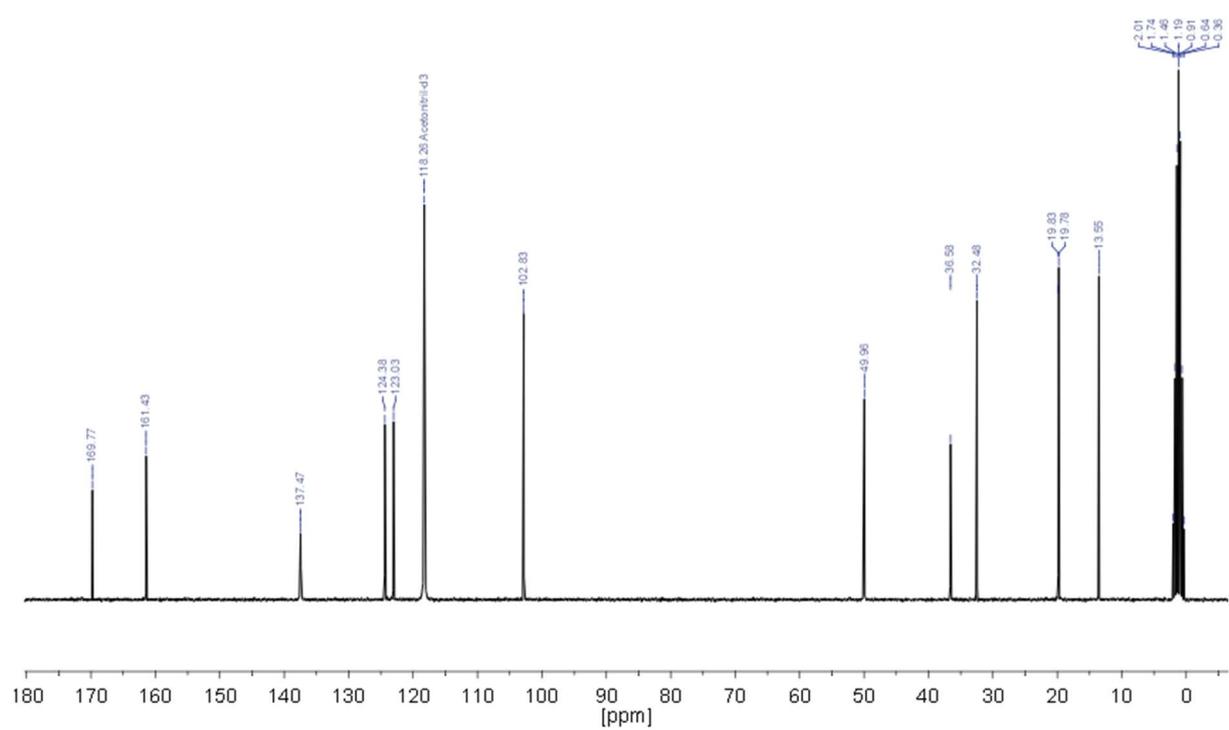
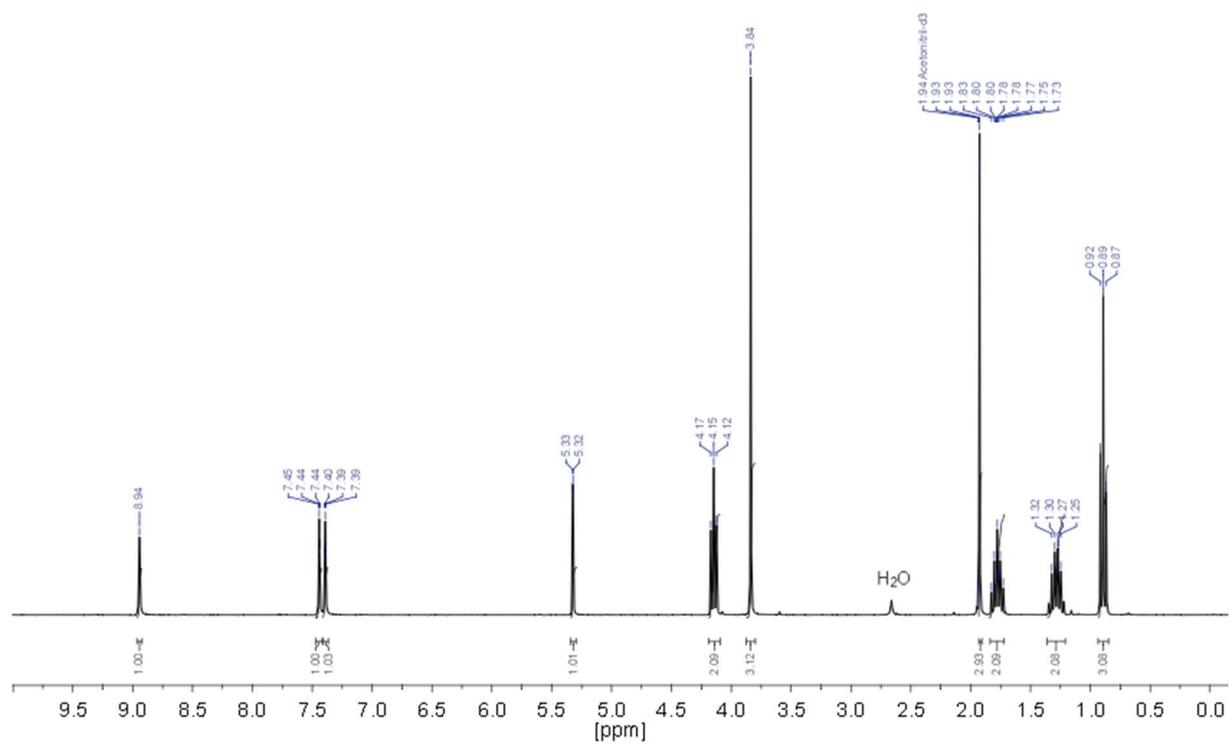


Abbildung A-18: ¹H und ¹³C NMR Spektrum von 1-Butyl-3-methylimidazoliumcesulfamat in CD₃CN.

Anhang

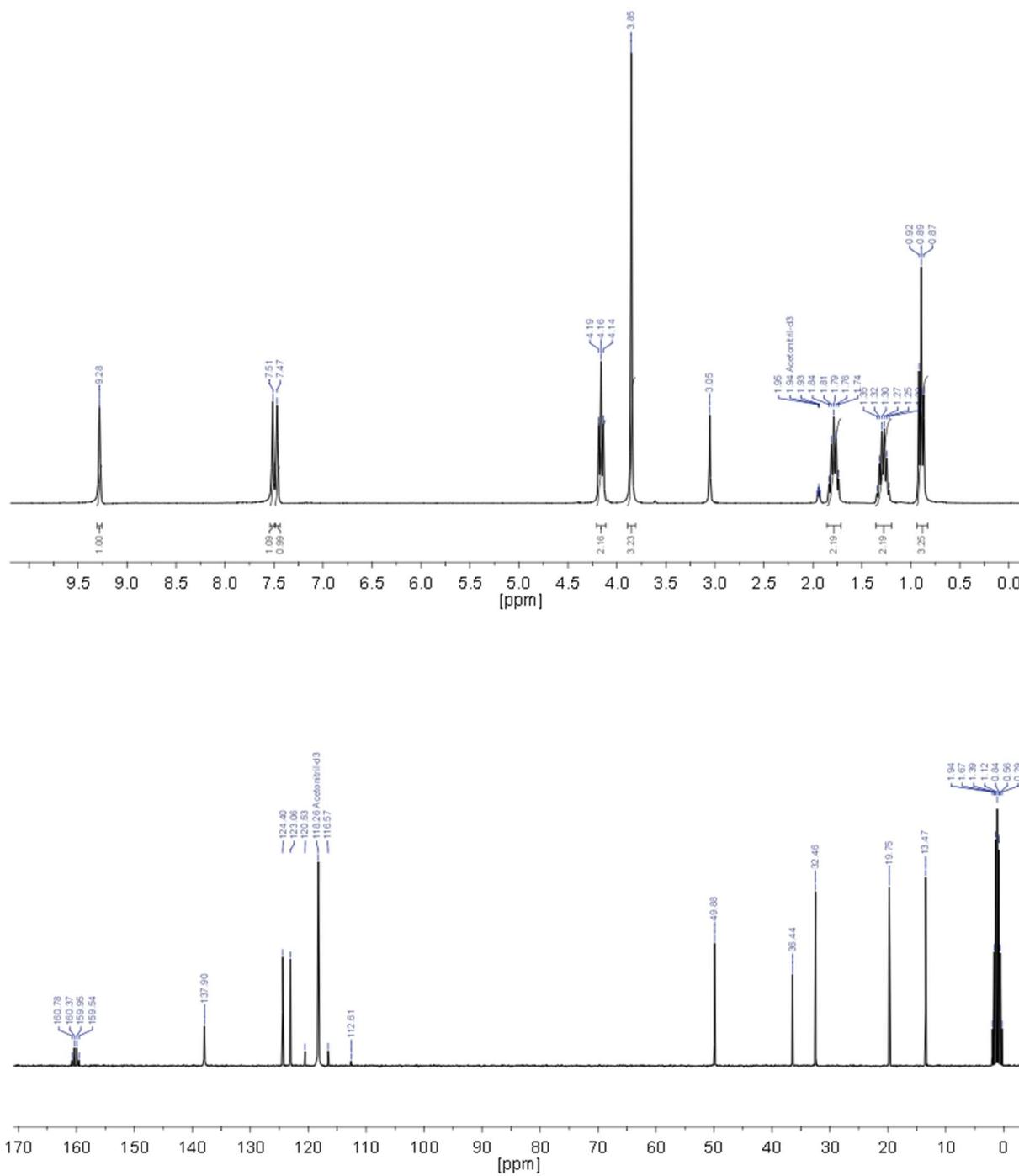


Abbildung A-19: ¹H und ¹³C NMR Spektrum von 1-Butyl-3-methylimidazoliumtrifluoroacetat in CD₃CN.

Anhang

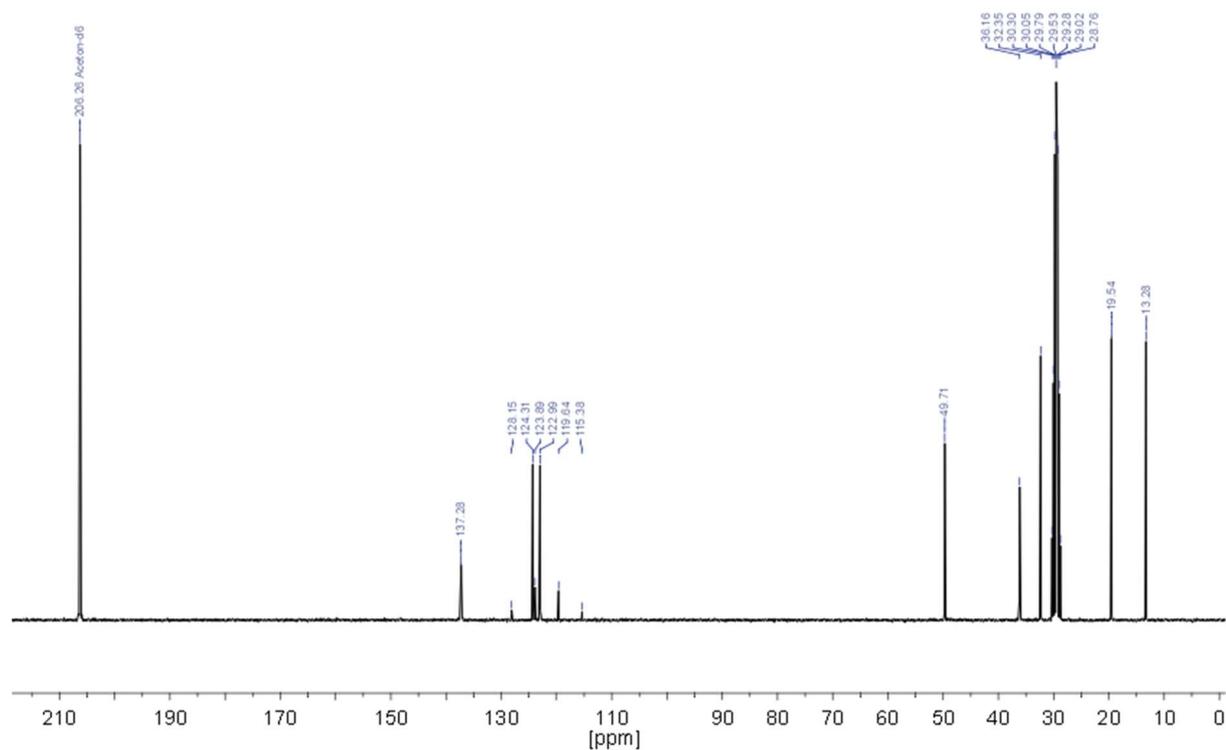
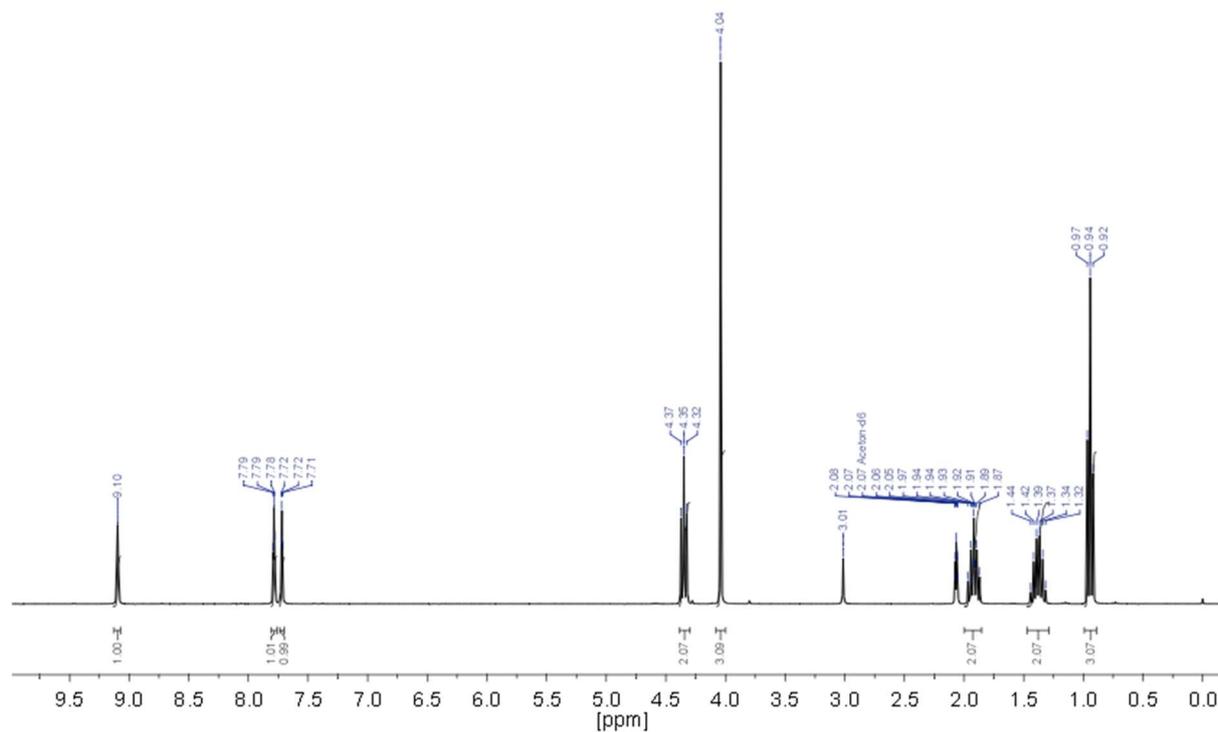


Abbildung A-20: ^1H und ^{13}C NMR Spektrum von 1-Butyl-3-methylimidazoliumtriflat in Aceton- d_6 .

Anhang

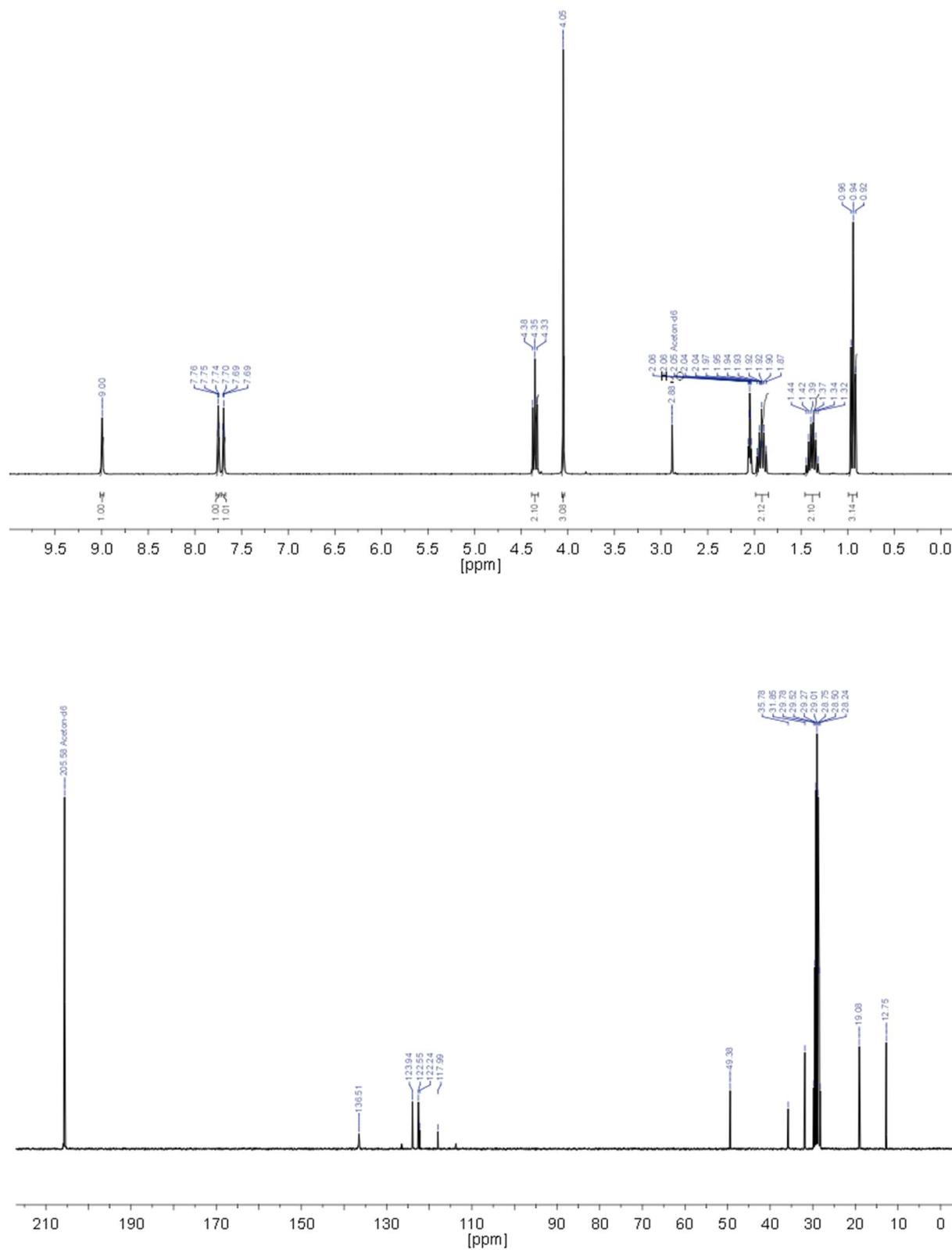


Abbildung A-21: ¹H und ¹³C NMR Spektrum von 1-Butyl-3-methylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imid in Aceton-d₆.

Anhang

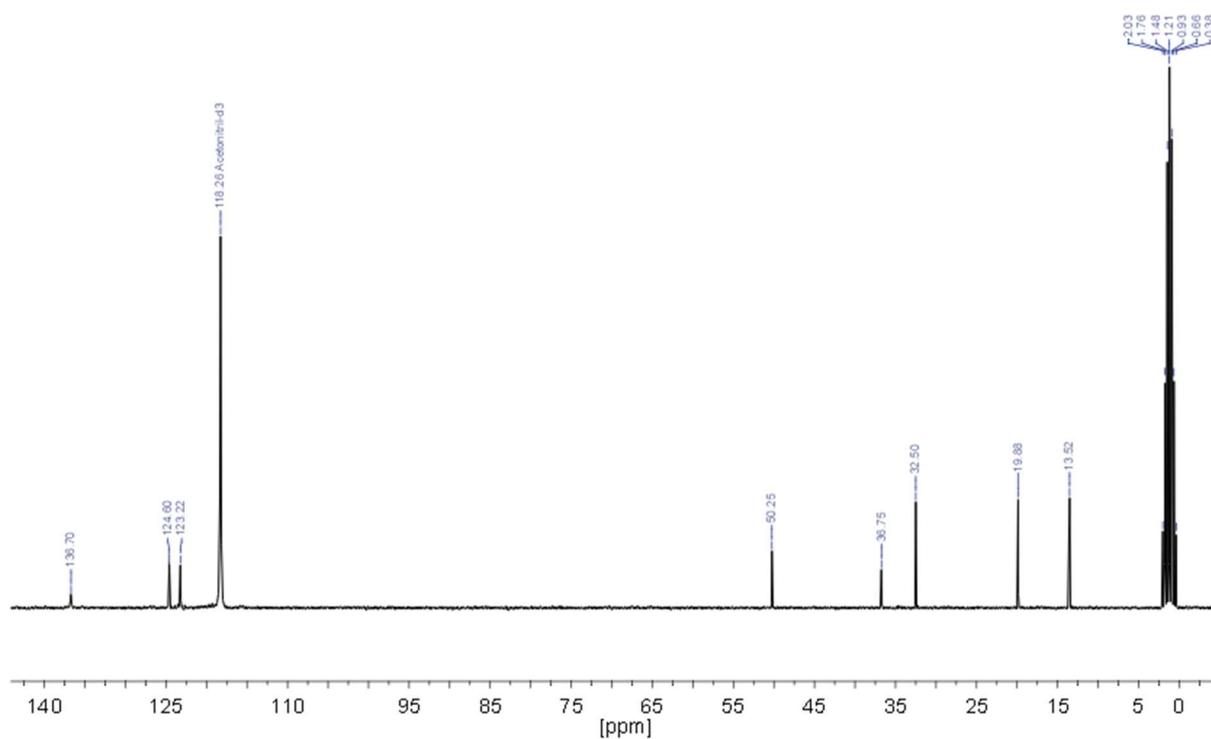
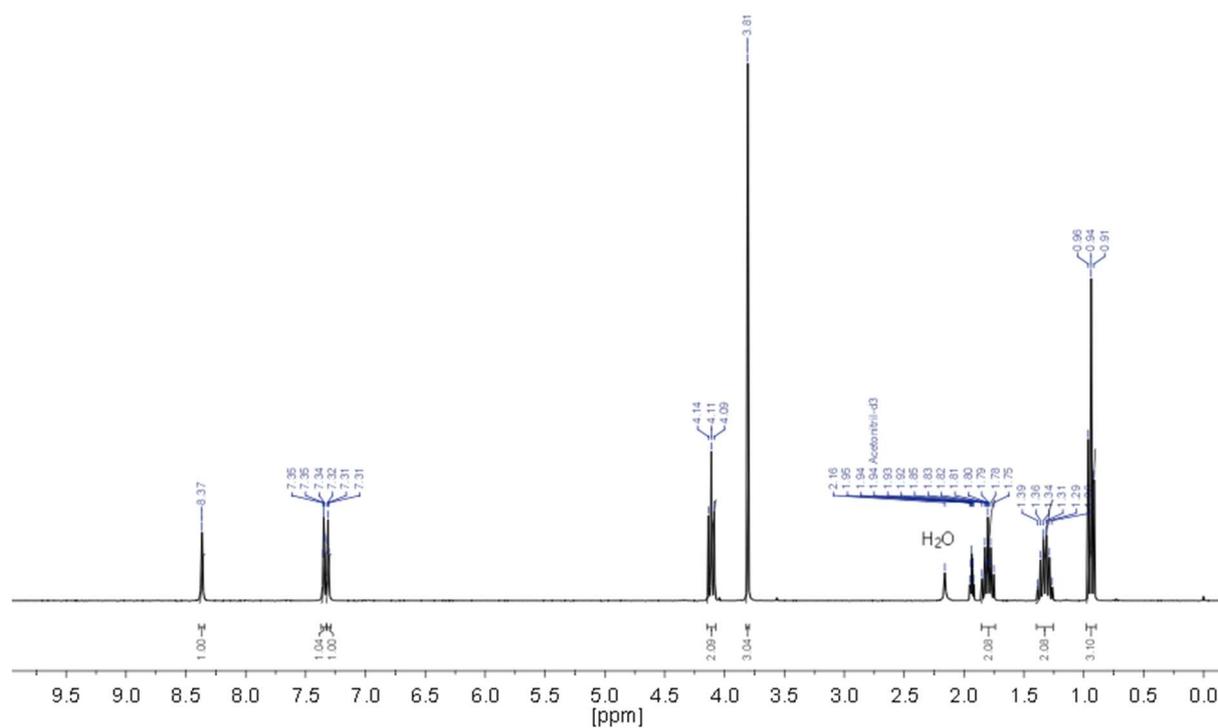


Abbildung A-22: ^1H und ^{13}C NMR Spektrum von 1-Butyl-3-methylimidazoliumtris(pentafluorethyl)trifluorophosphat in CD_3CN .

Anhang

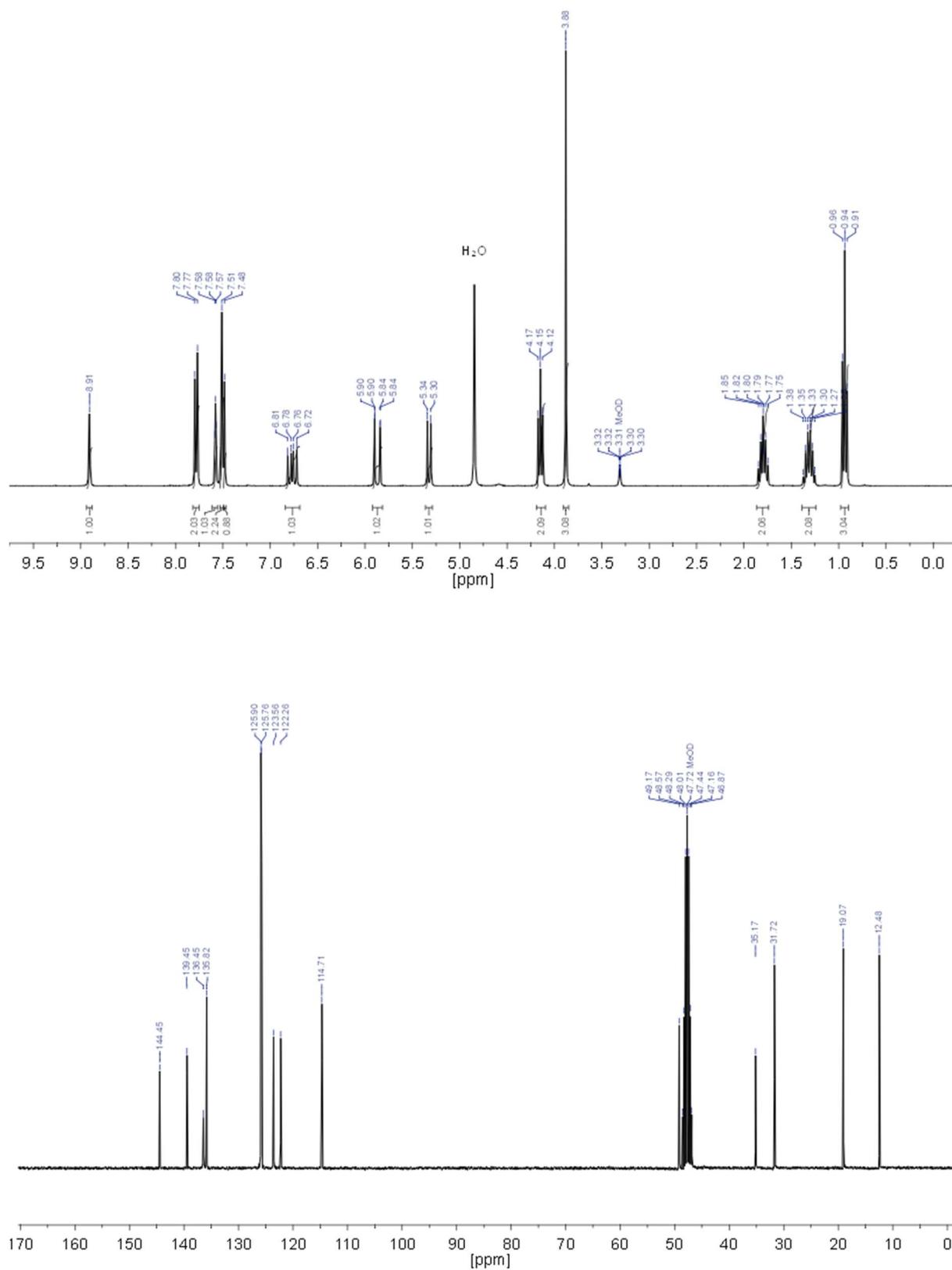


Abbildung A-23: ^1H und ^{13}C NMR Spektrum von 1-Butyl-3-methylimidazoliumstyrolsulfonat in MeOD.

Anhang

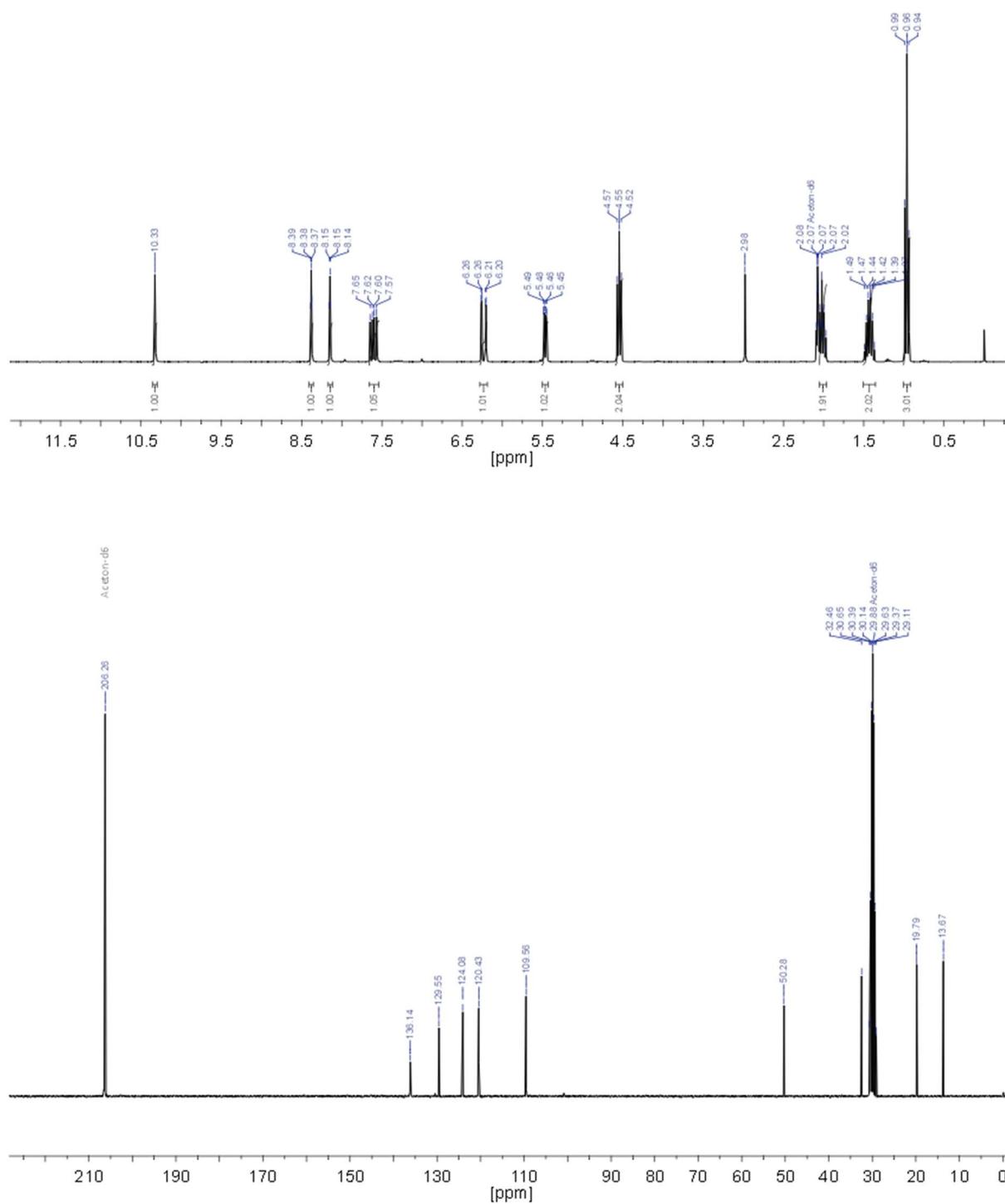


Abbildung A- 24: ¹H und ¹³C NMR Spektrum von 1-Butyl-3-vinylimidazoliumiodid in Aceton-d₆.

Anhang

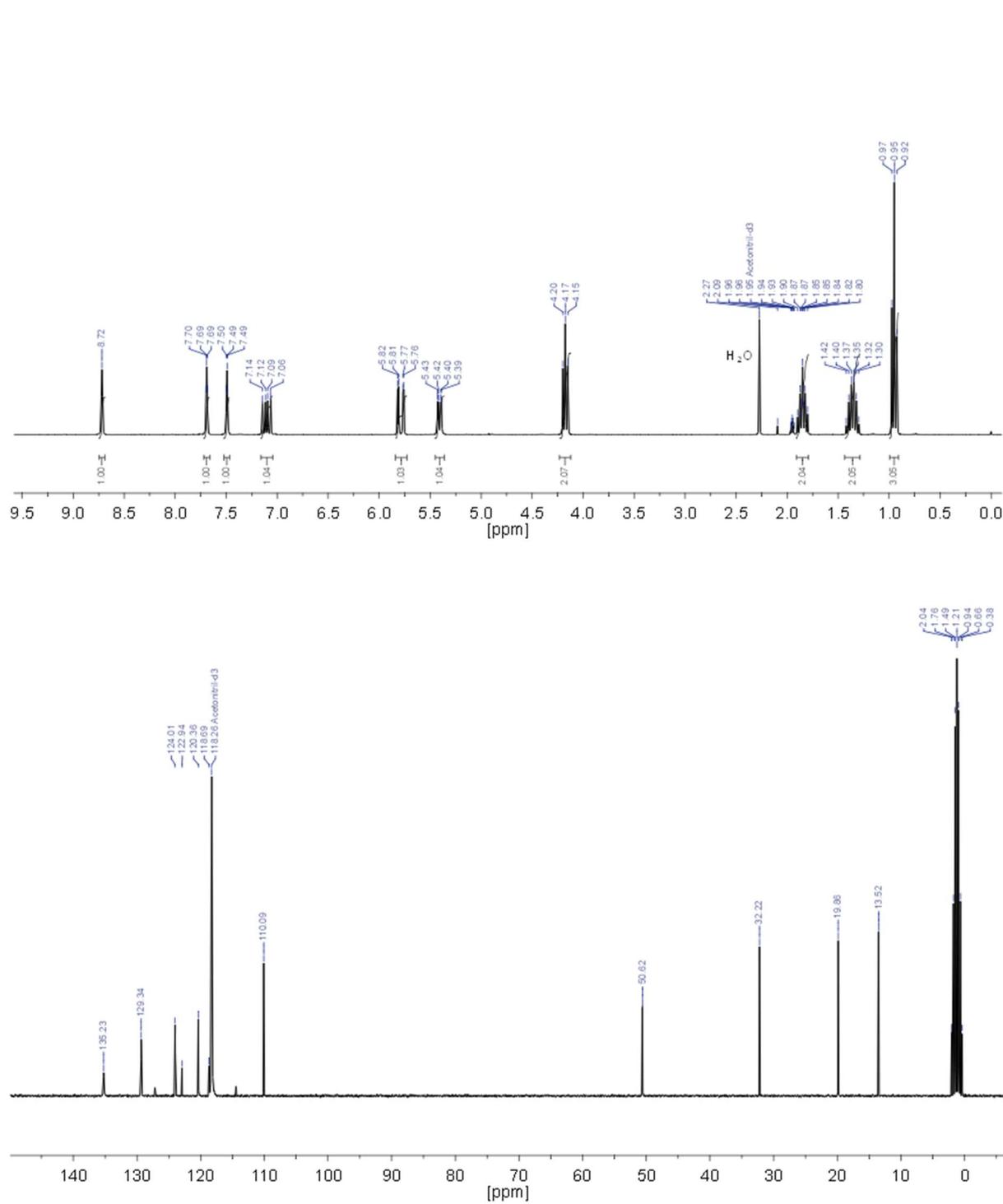


Abbildung A-25: ¹H und ¹³C NMR Spektrum von 1-Butyl-3-vinylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imid in CD₃CN.

Anhang

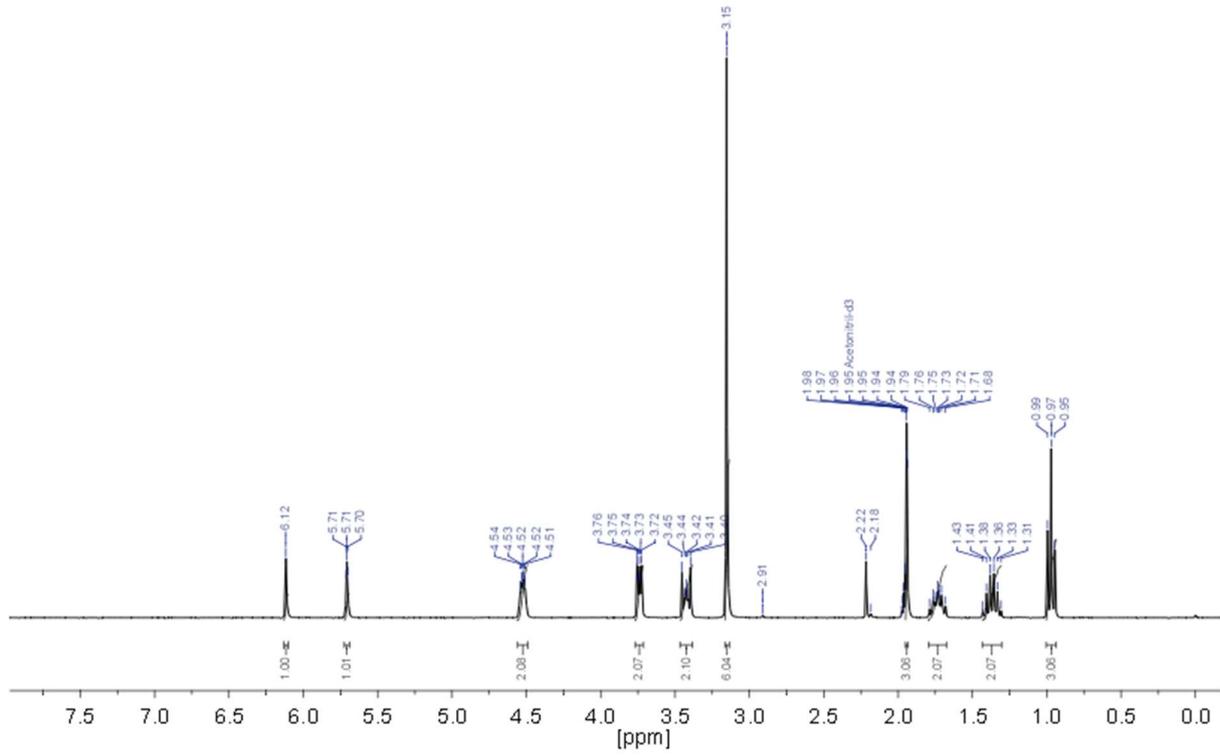


Abbildung A-26: ^1H Spektrum von [2-(Methacryloyloxy)ethyl]dimethylbutylammoniumiodid in CD_3CN .

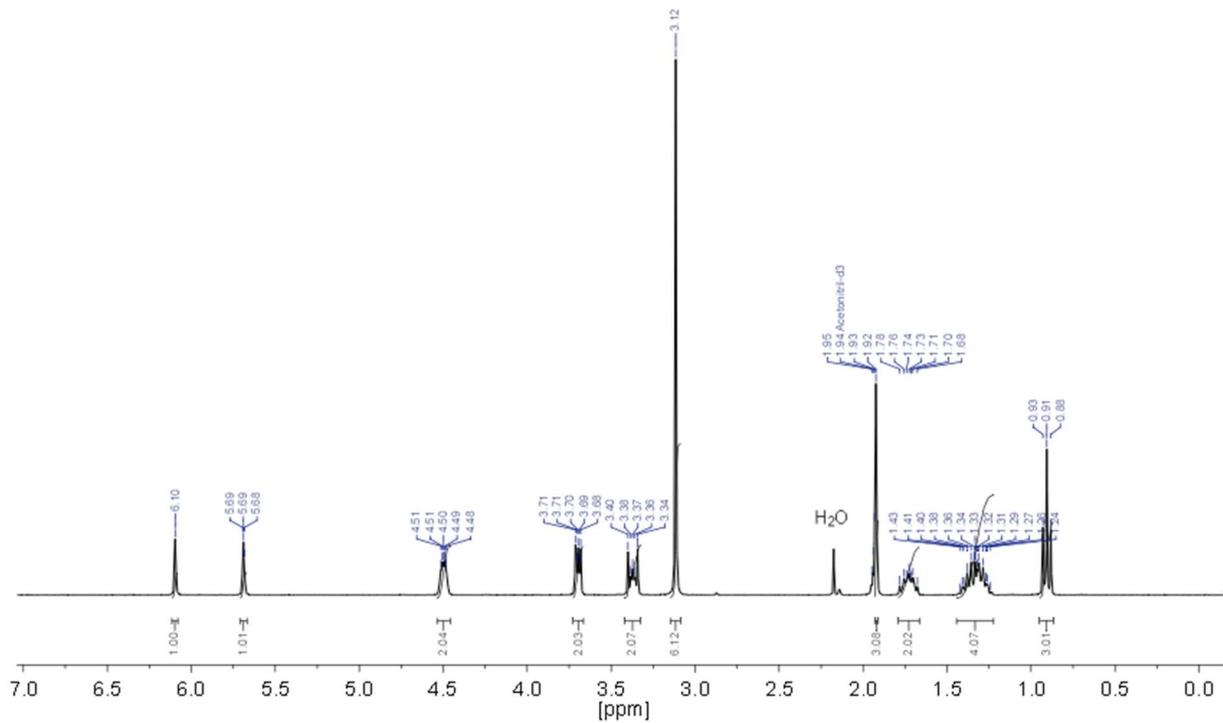


Abbildung A-27: ^1H NMR Spektrum von [2-(Methacryloyloxy)ethyl]dimethylpentylammoniumiodid in CD_3CN .

Anhang

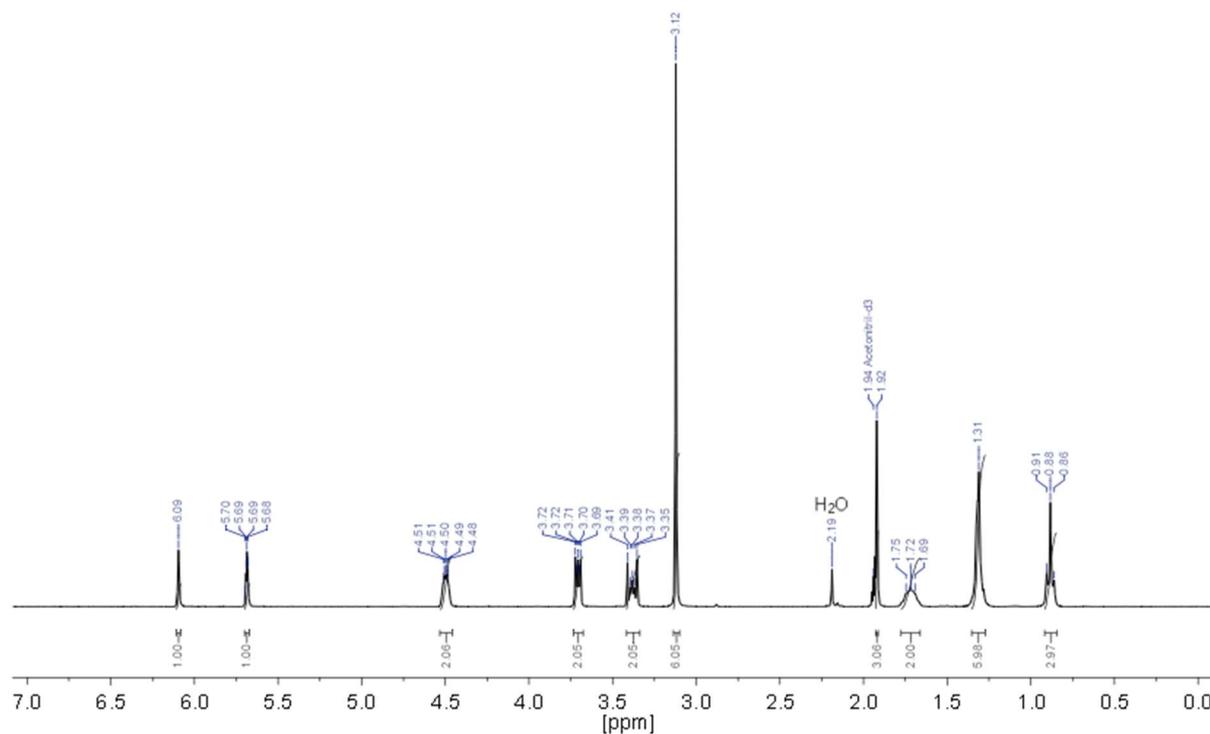


Abbildung A-28: ^1H NMR Spektrum von [2-(Methacryloyloxy)ethyl]dimethylhexylammoniumiodid in CD_3CN .

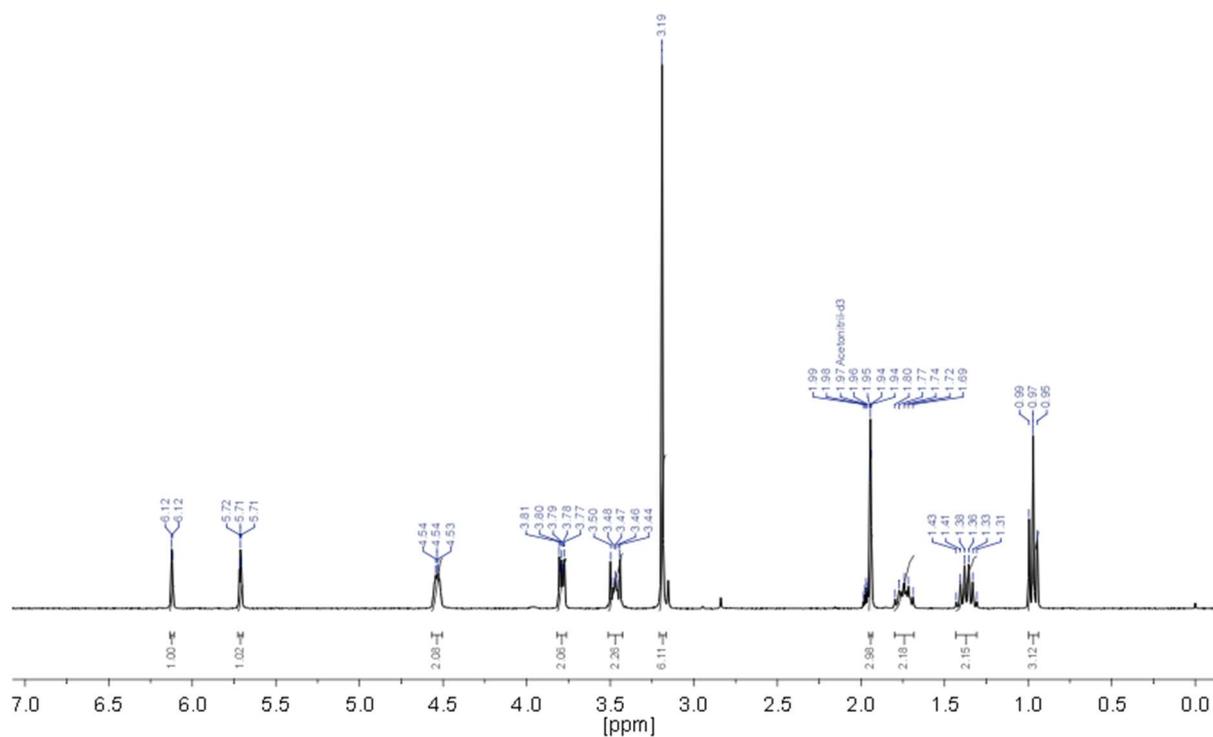


Abbildung A-29: ^1H NMR Spektrum von [2-(Methacryloyloxy)ethyl]dimethylbutylammoniumtrifluoracetat in CD_3CN .

Anhang

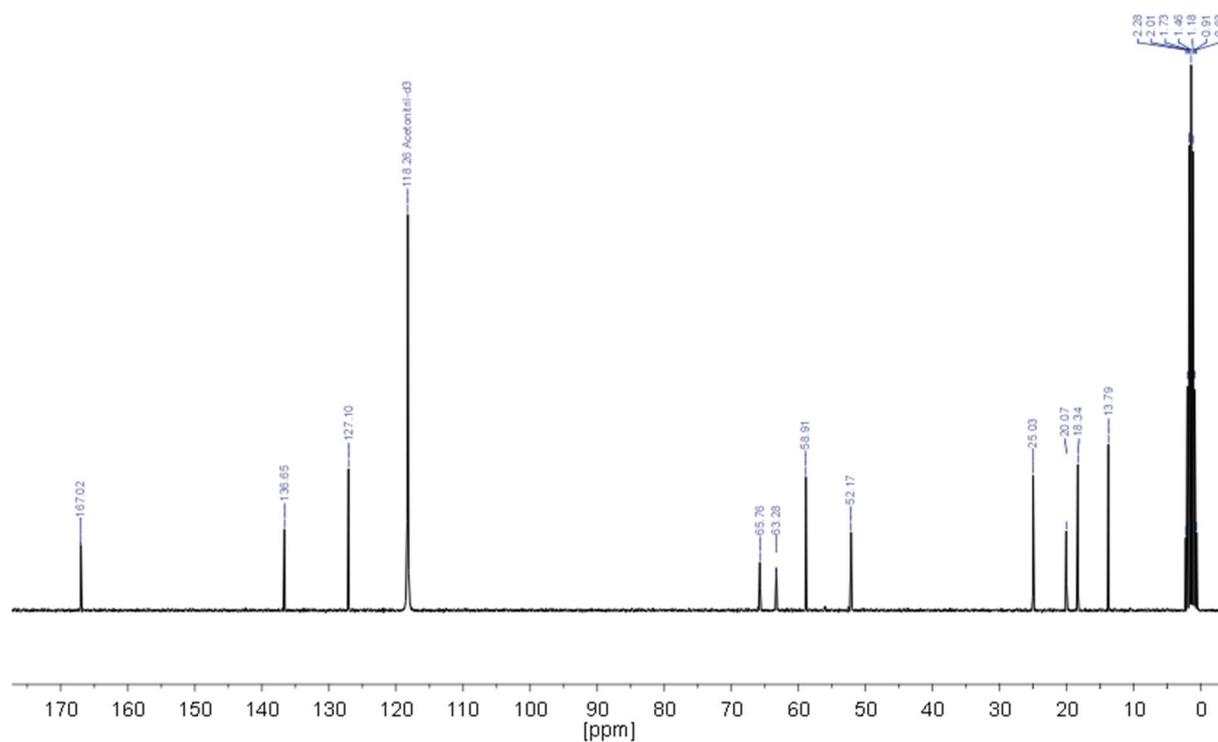


Abbildung A-30: ^{13}C NMR Spektrum von [2-(Methacryloyloxy)ethyl]dimethylbutylammoniumtrifluoroacetat in CD_3CN .

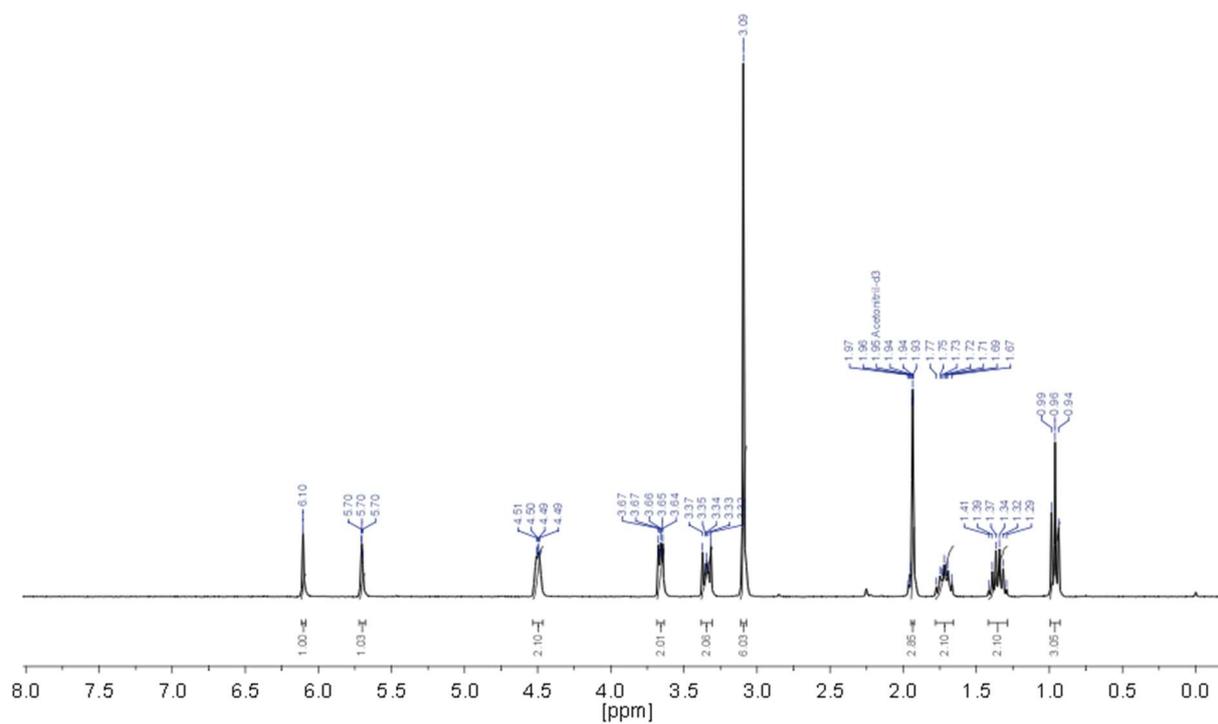


Abbildung A-31: ^1H NMR Spektrum von [2-(Methacryloyloxy)ethyl]dimethylbutylammoniumtriflat in CD_3CN .

Anhang

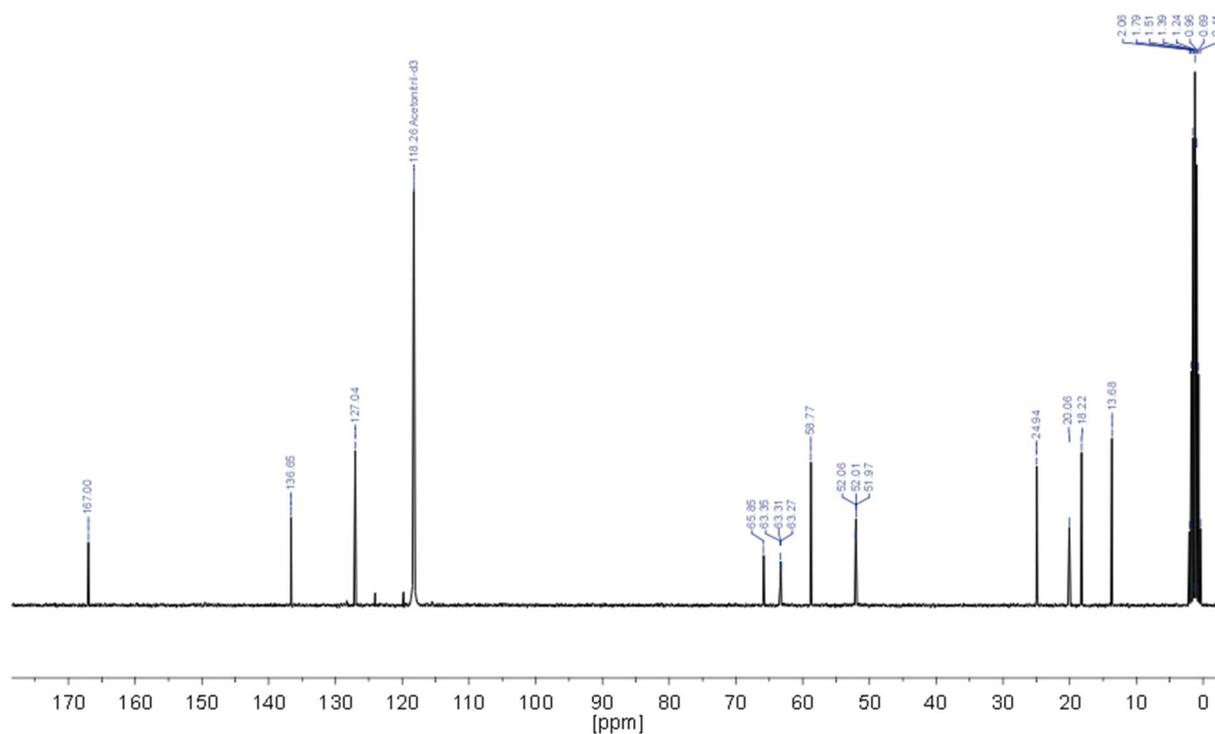


Abbildung A-32: ^{13}C NMR Spektrum von [2-(Methacryloyloxy)ethyl]dimethylbutylammoniumtriflat in CD_3CN .

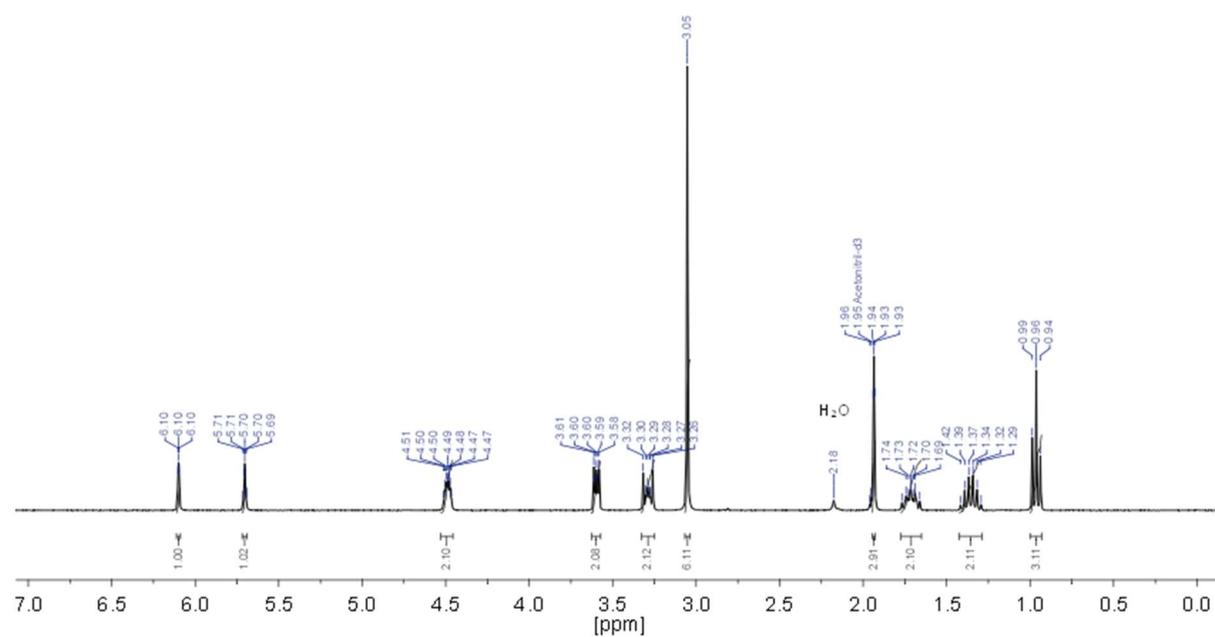


Abbildung A-33: ^1H Spektrum von [2-(Methacryloyloxy)ethyl]dimethylbutylammoniumbis(trifluoromethylsulfonyl)imid in CD_3CN .

Anhang

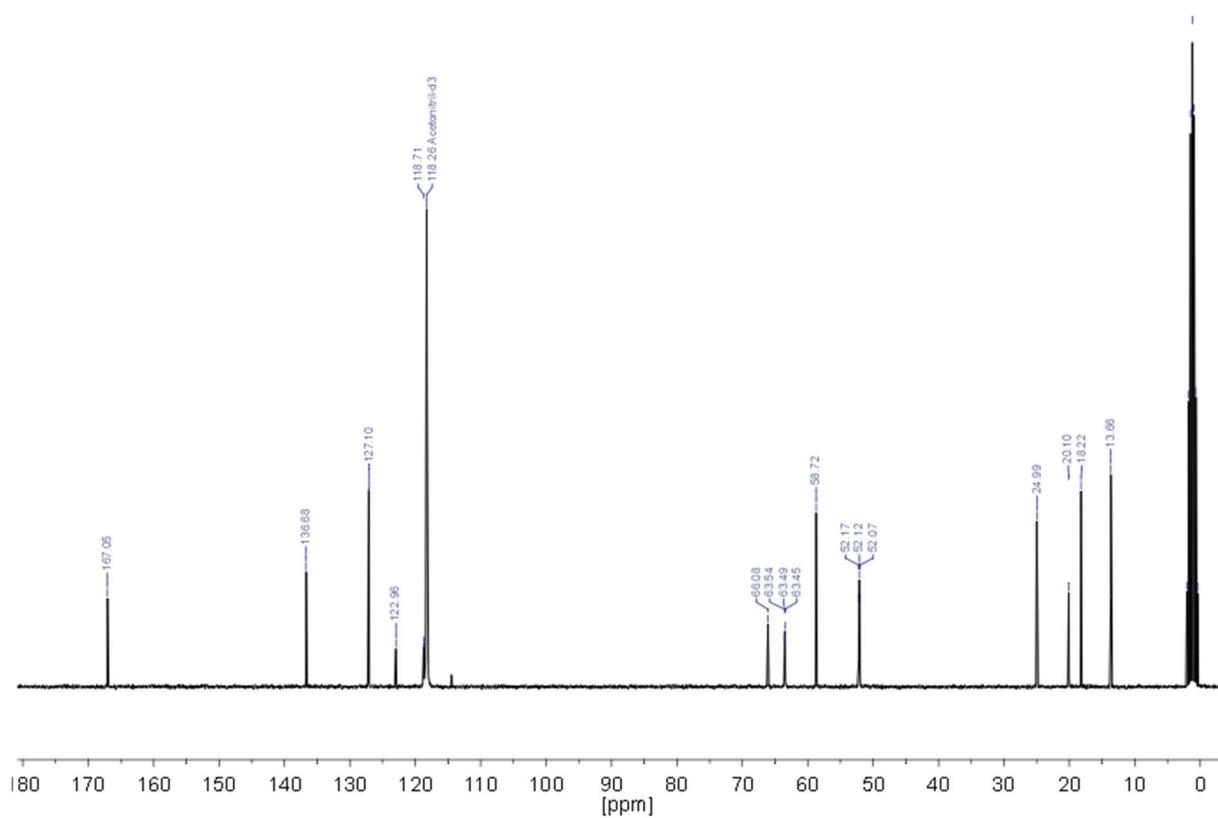


Abbildung A-34: ^{13}C NMR Spektrum von [2-(Methacryloyloxy)ethyl]dimethylbutylammonium-bis(trifluormethylsulfonyl)imid in CD_3CN .

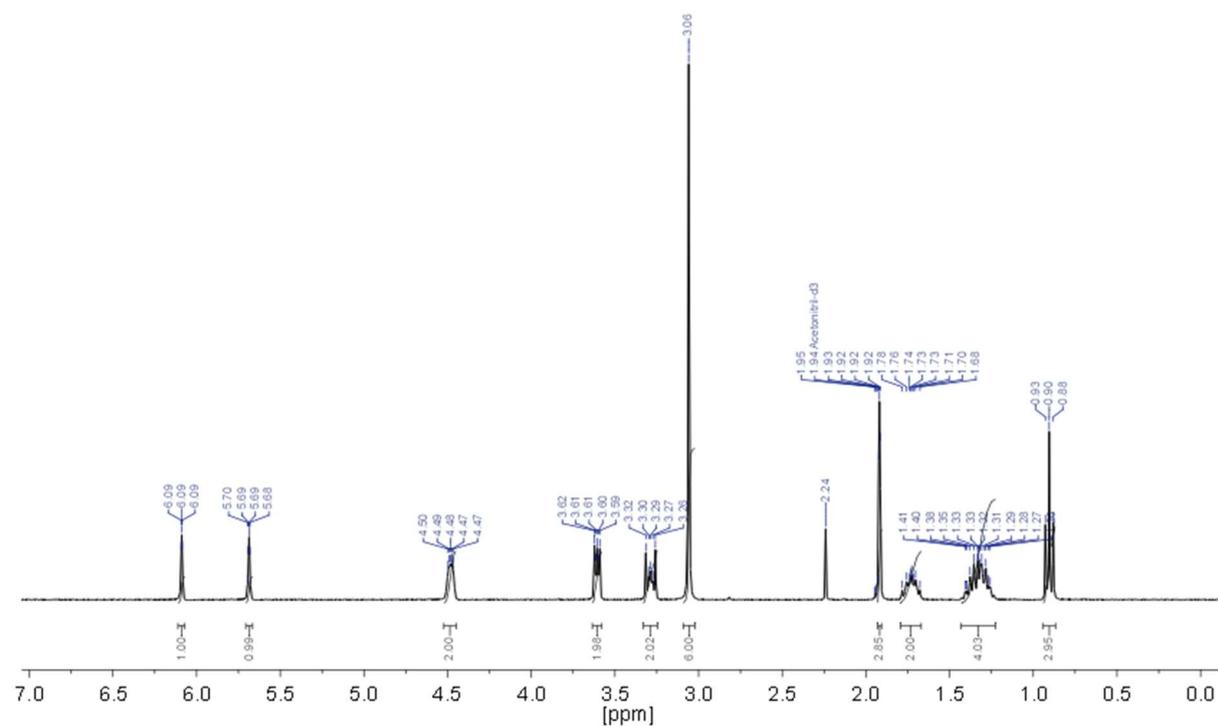


Abbildung A-35: ^1H NMR Spektrum von [2-(Methacryloyloxy)ethyl]dimethylpentylammonium-bis(trifluormethylsulfonyl)imid in CD_3CN .

Anhang

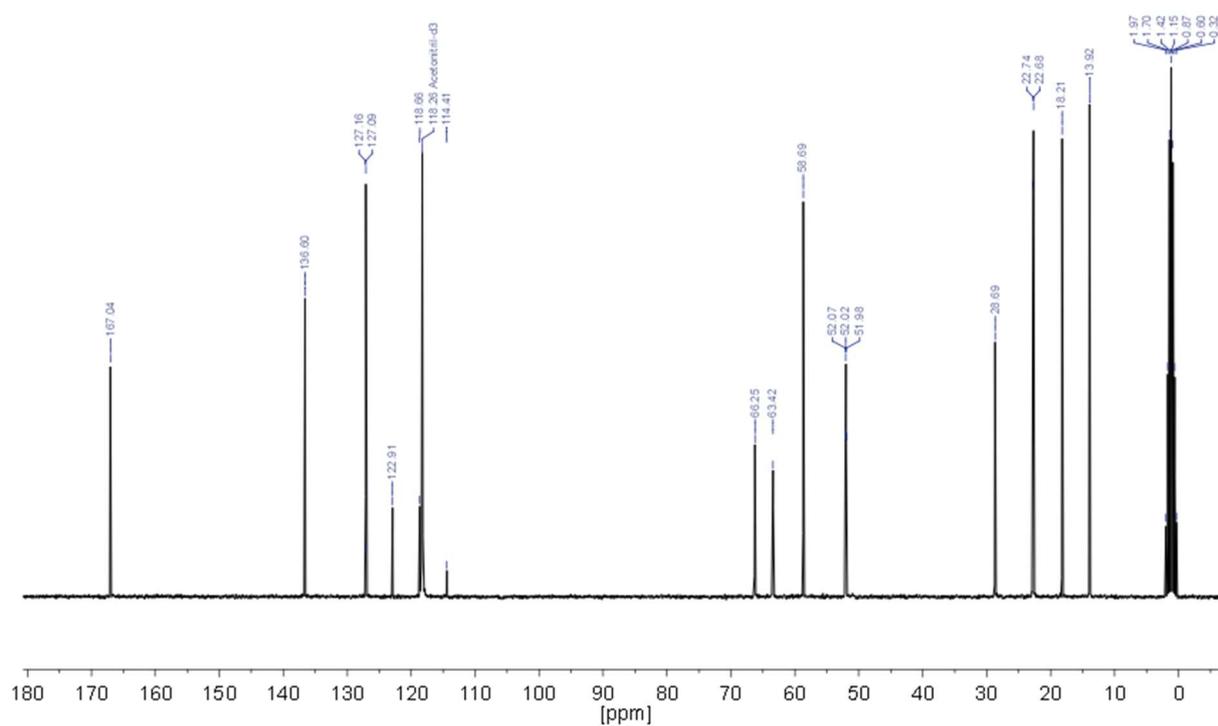


Abbildung A-36: ^{13}C NMR Spektrum von [2-(Methacryloyloxy)ethyl]dimethylpentylammonium-bis(trifluormethylsulfonyl)imid in CD_3CN .

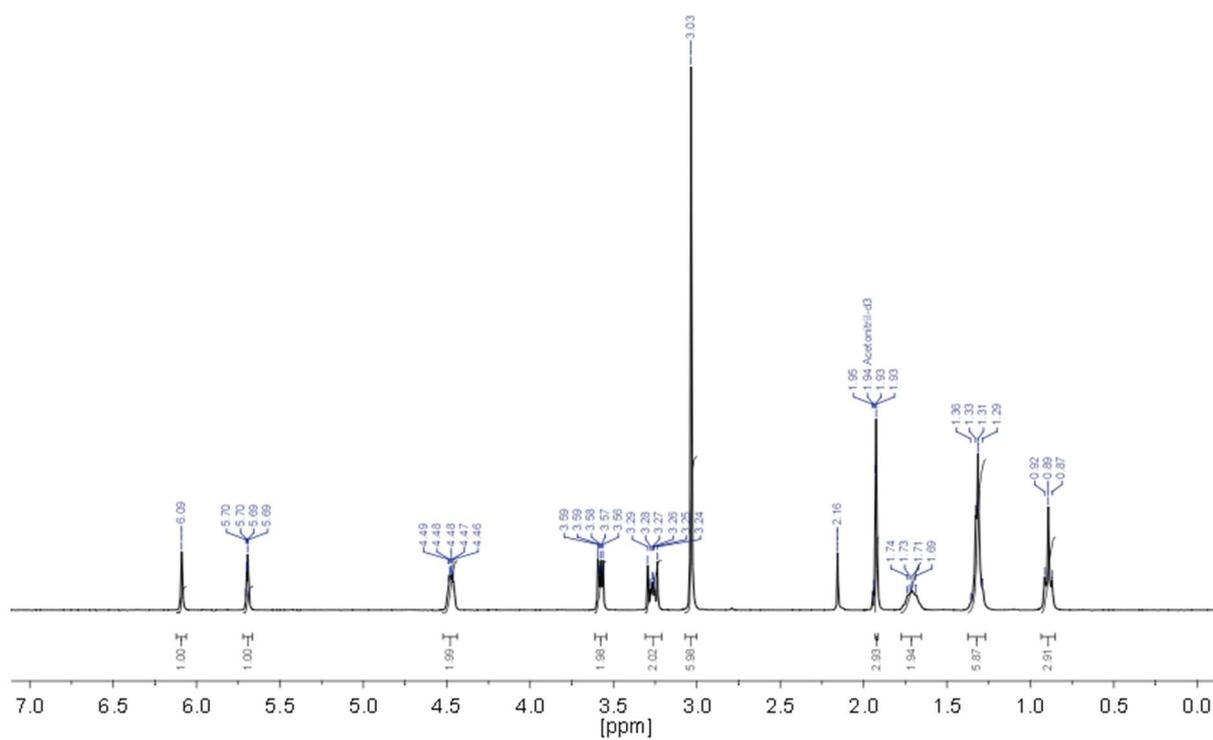


Abbildung A-37: ^1H Spektrum von [2-(Methacryloyloxy)ethyl]dimethylhexylammonium-bis(trifluormethylsulfonyl)imid in CD_3CN .

Anhang

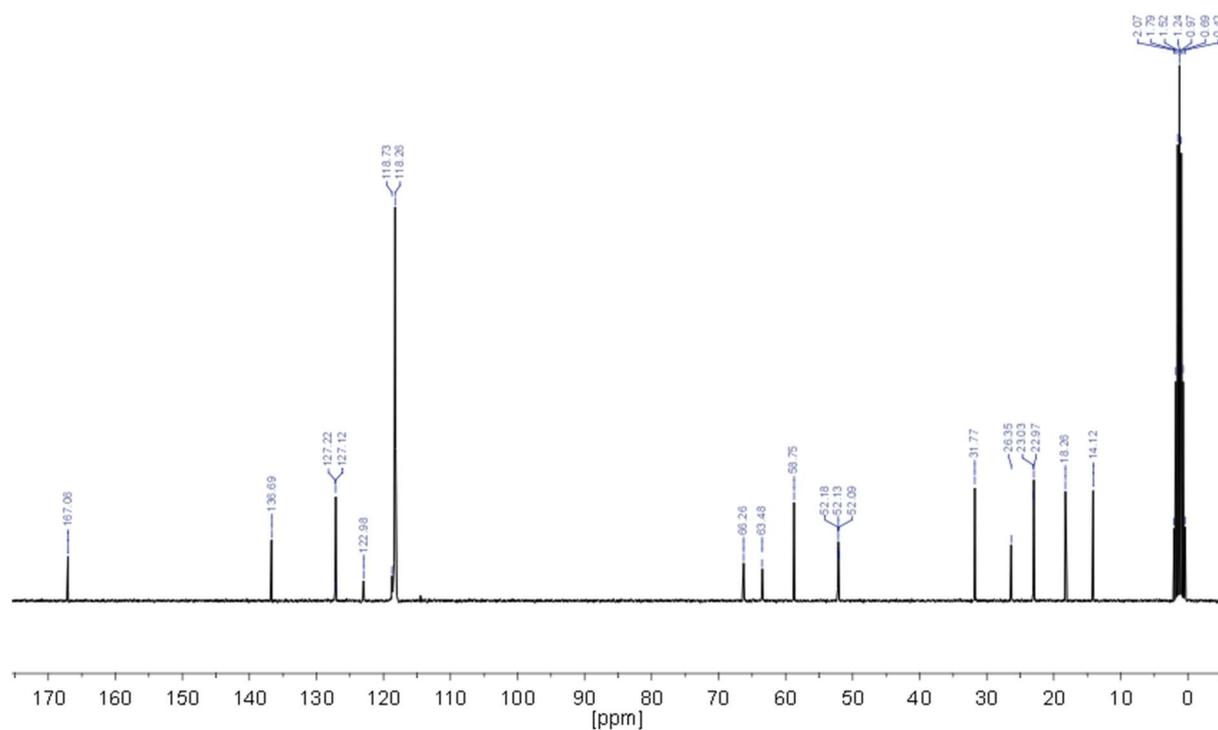


Abbildung A-38: ^{13}C NMR Spektrum von [2-(Methacryloyloxy)ethyl]dimethylhexylammonium-bis(trifluormethylsulfonyl)imid in CD_3CN .

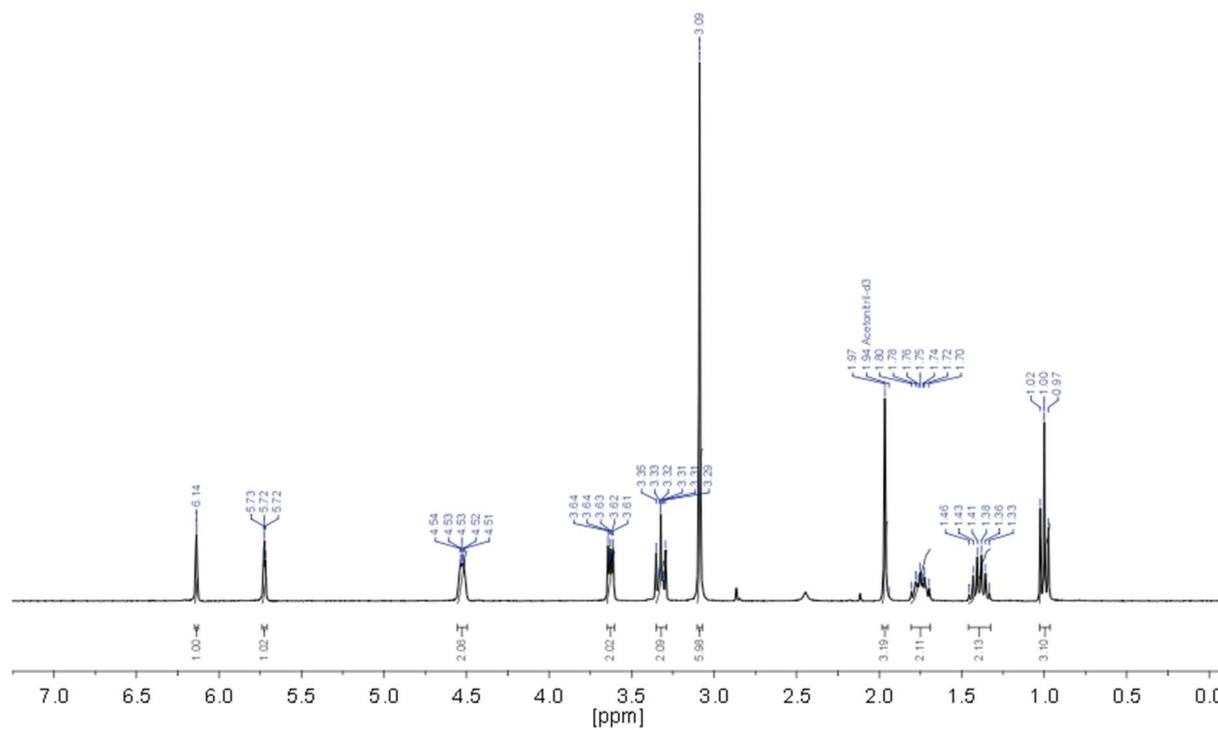


Abbildung A-39: ^1H Spektrum von [2-(Methacryloyloxy)ethyl]dimethylbutylammoniumtris(pentafluorethyl)trifluorophosphat in CD_3CN .

Anhang

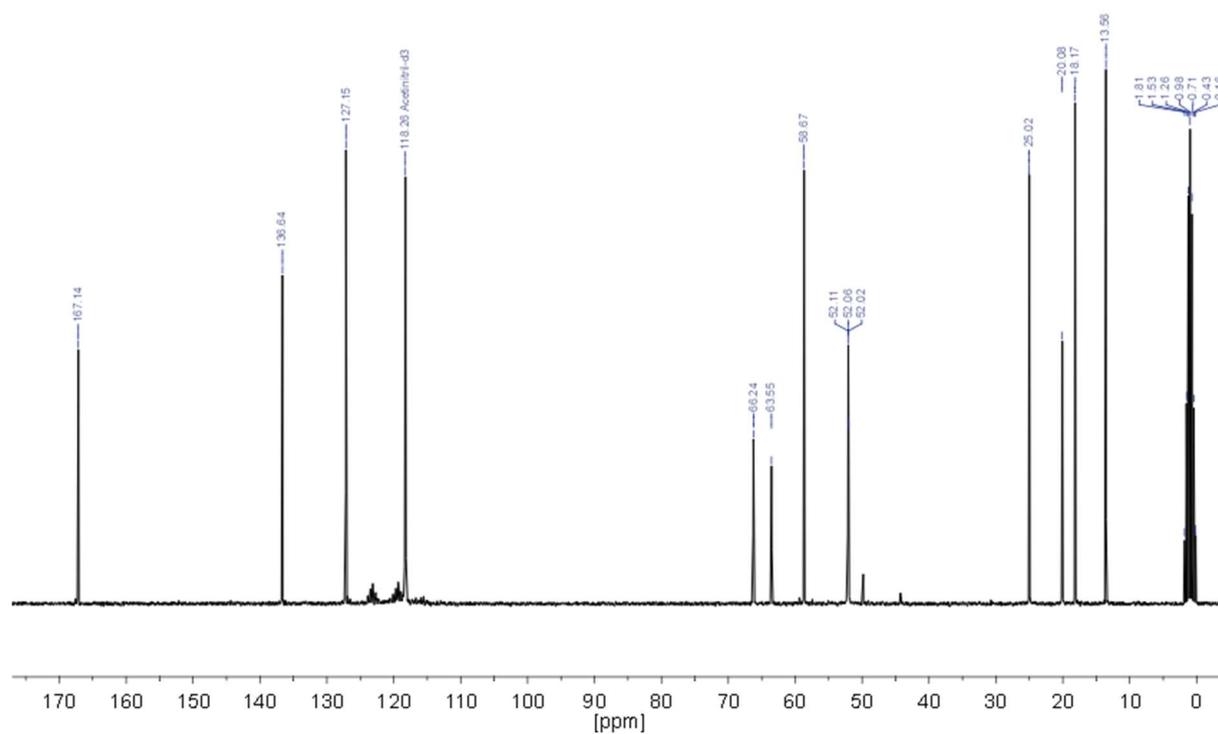


Abbildung A-40: ^{13}C NMR Spektrum von [2-(Methacryloyloxy)ethyl]dimethylbutylammonium-tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat in CD_3CN .

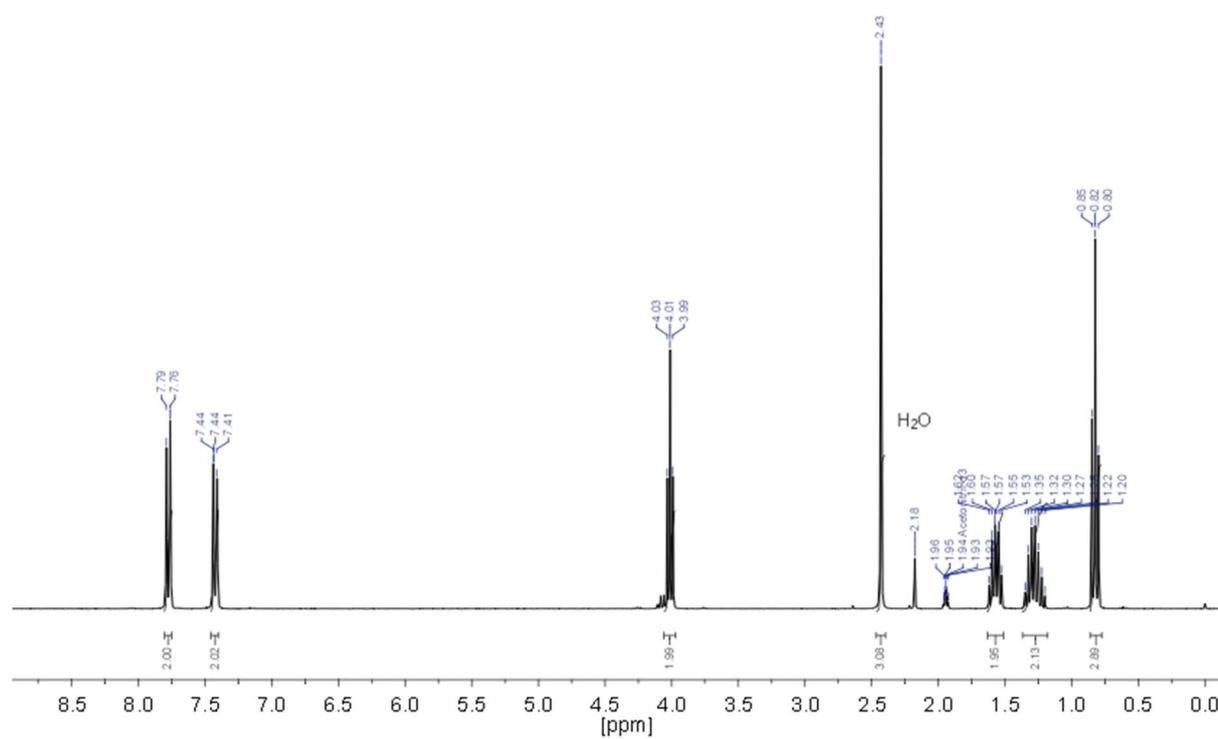


Abbildung A-41: ^1H Spektrum von *p*-Toluolsulfonsäurebutylester in CD_3CN .

Anhang

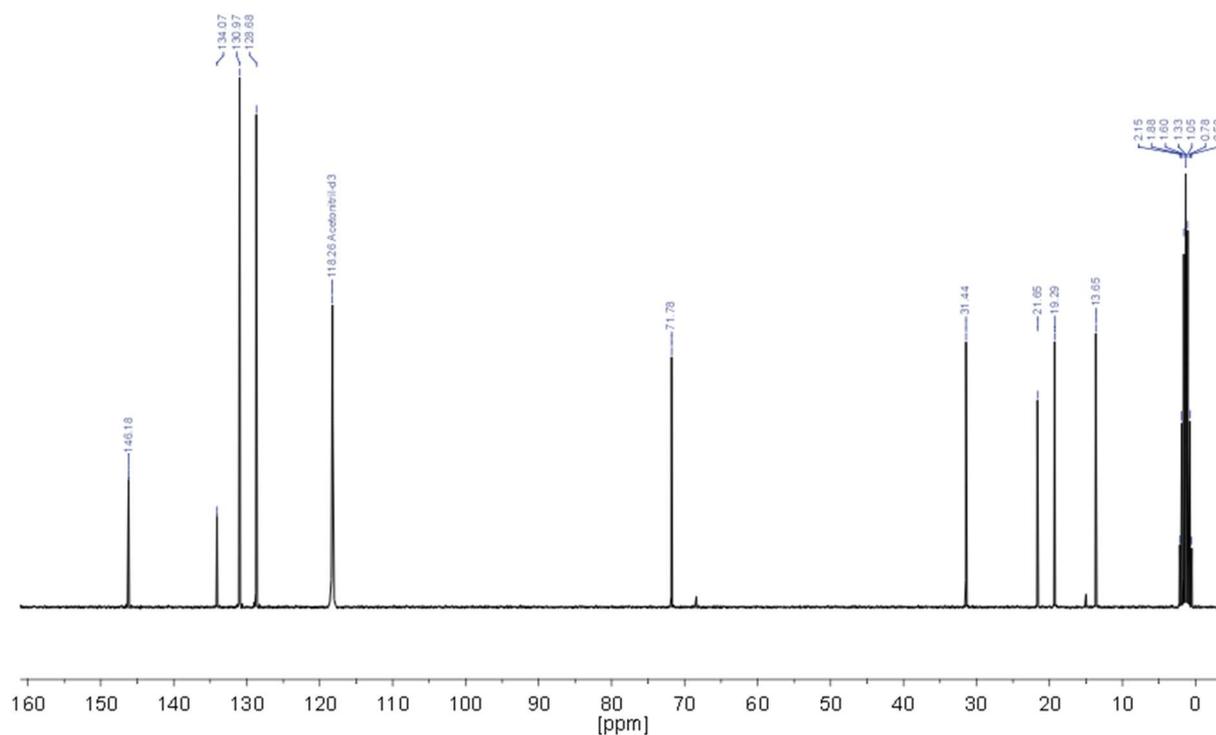


Abbildung A-42: ^{13}C NMR Spektrum von *p*-Toluolsulfonsäurebutylester in CD_3CN .

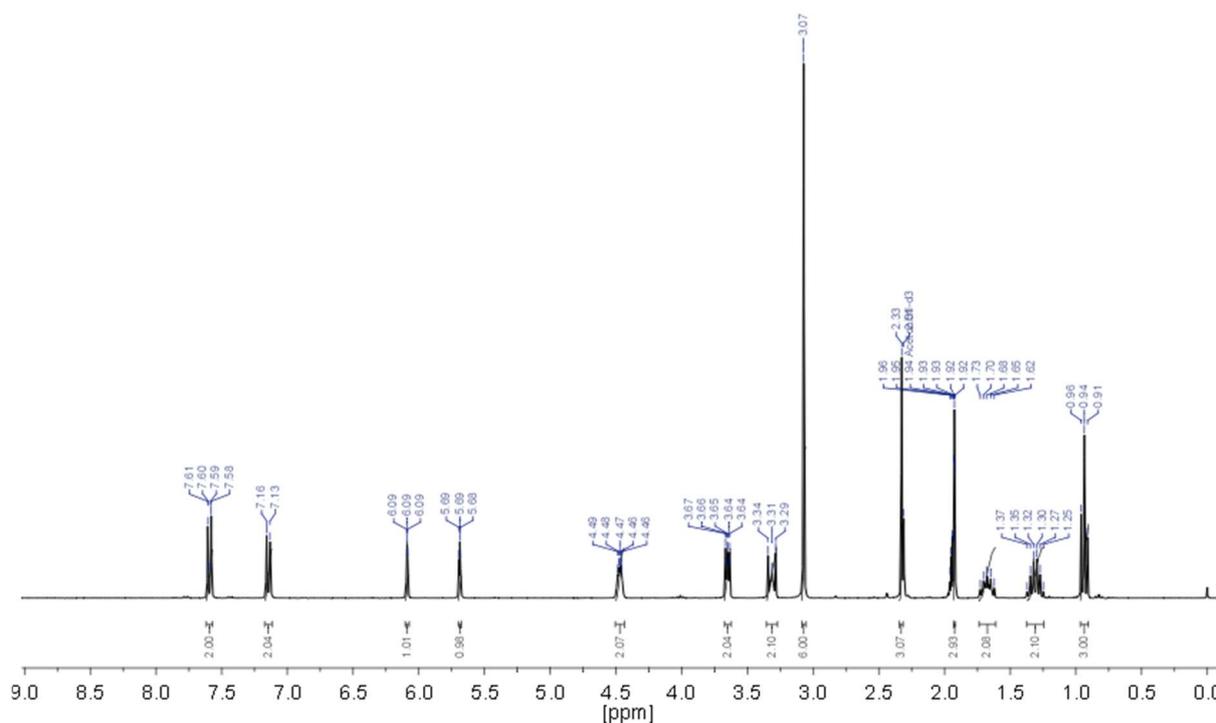


Abbildung A-43: ^1H NMR Spektrum von [2-(Methacryloyloxy)ethyl]dimethylbutylammoniumtosylat in CD_3CN .

Anhang

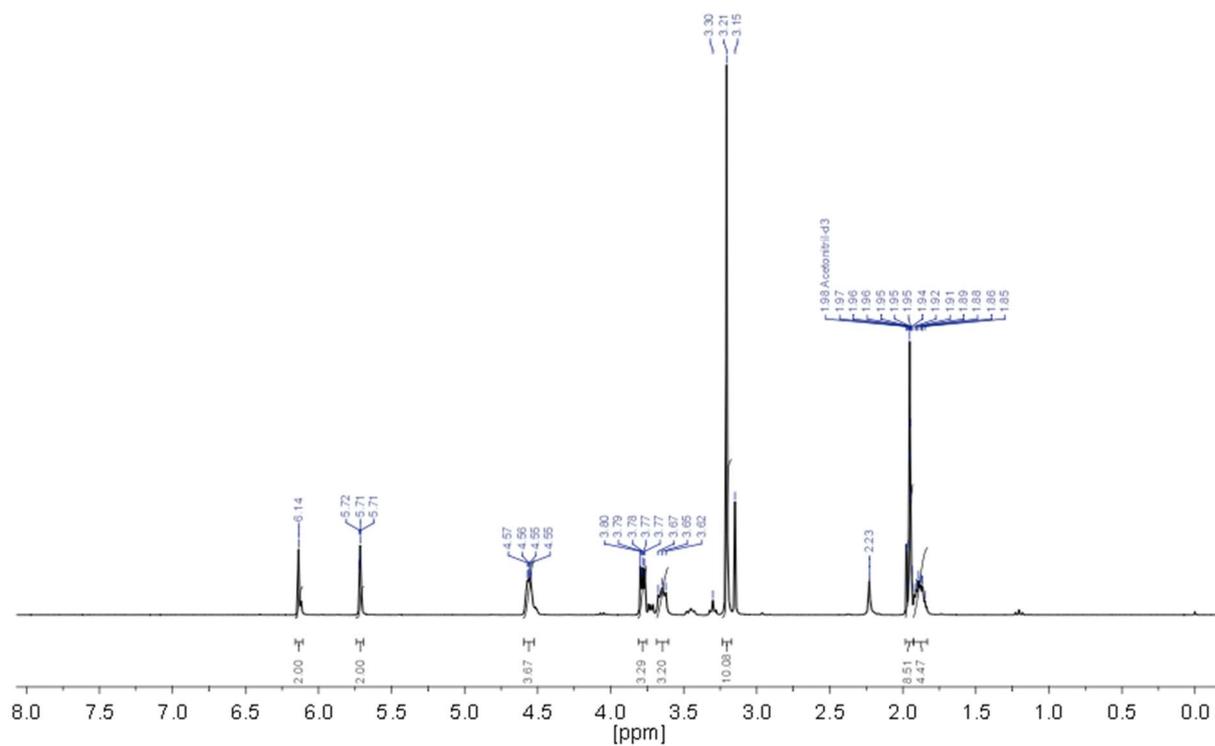


Abbildung A-44: ^1H NMR Spektrum in CD_3CN von der Quaternisierung von 2-(Dimethylamino)ethylmethacrylat mit 1,4-Diiodbutan.

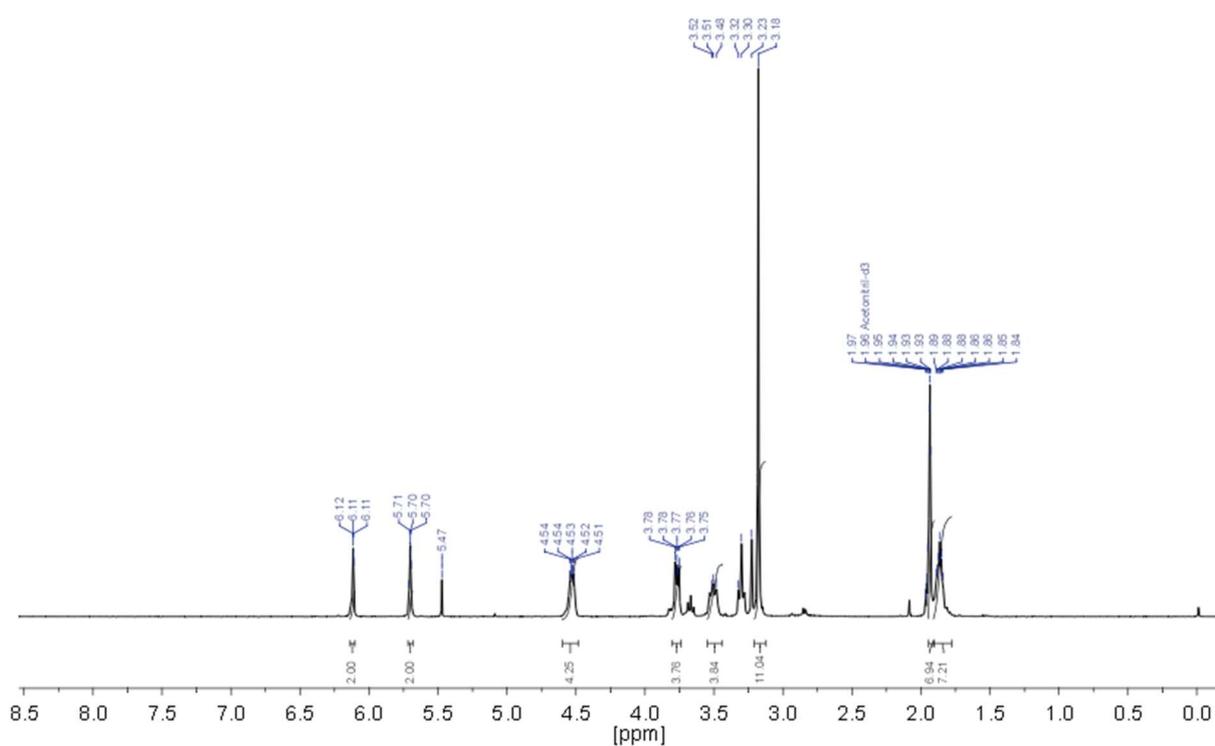


Abbildung A-45: ^1H Spektrum von Di-[2-(Methacryloyloxy)ethyl]dimethylbutylammoniumtrifluoroacetat in CD_3CN .

Anhang

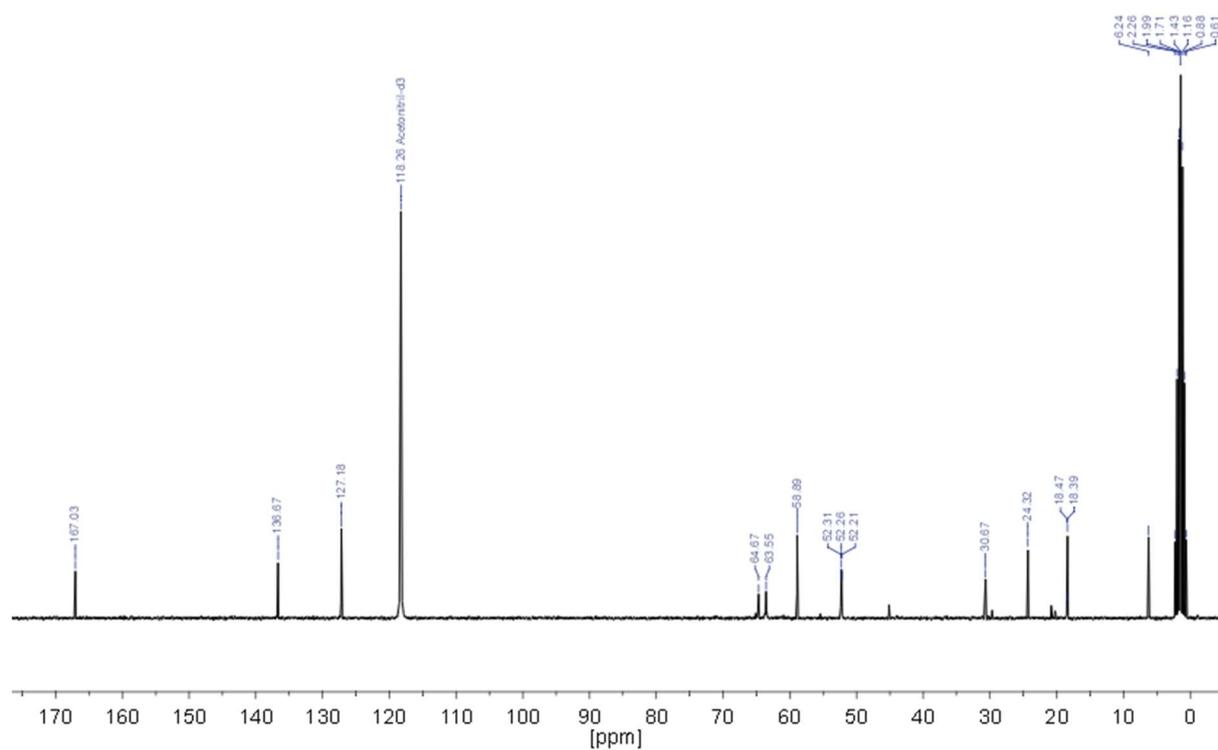


Abbildung A-46: ^{13}C NMR Spektrum von Di-[2-(Methacryloyloxy)ethyl]dimethylbutylammoniumtrifluoroacetat in CD_3CN .

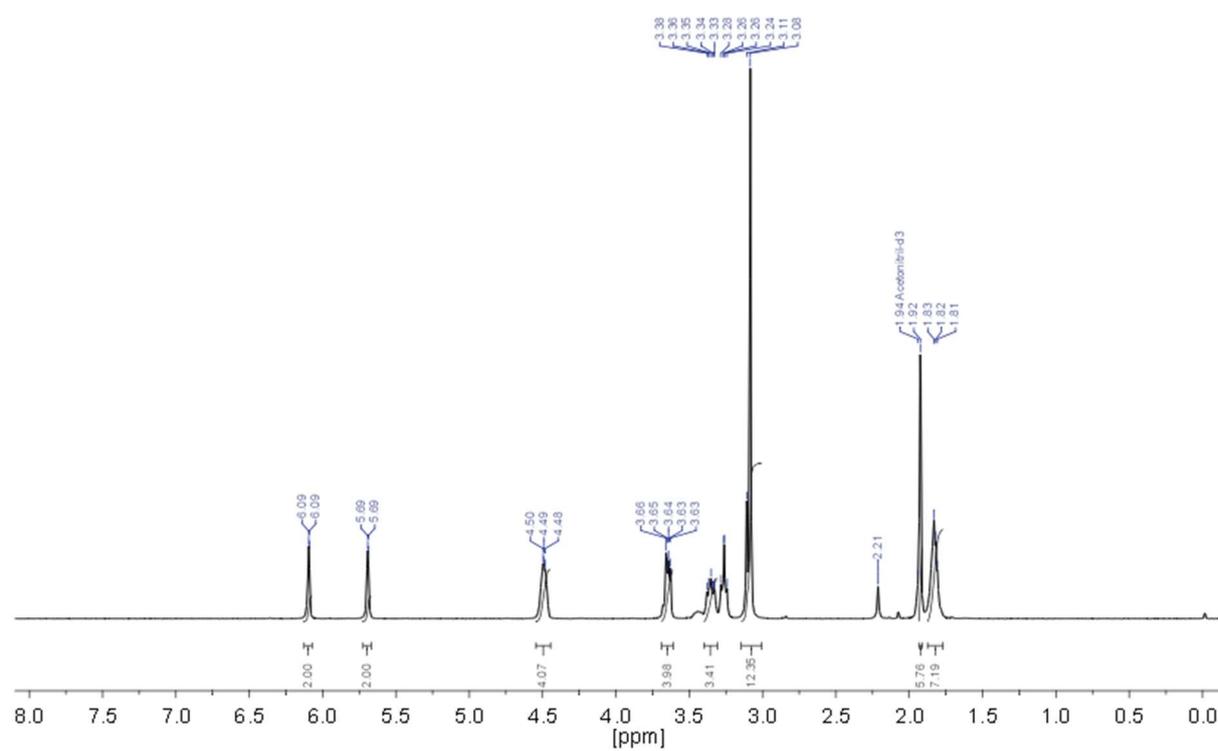


Abbildung A-47: ^1H Spektrum von Di-[2-(Methacryloyloxy)ethyl]dimethylbutylammoniumtriflat in CD_3CN .

Anhang

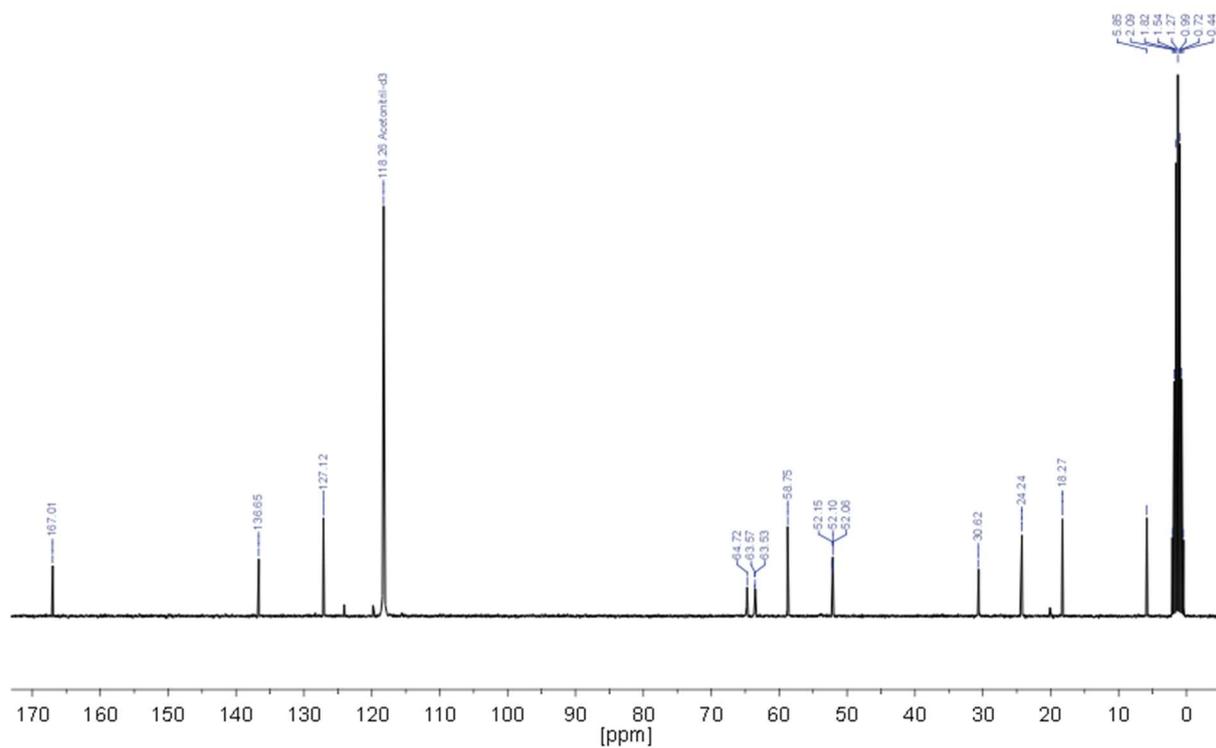


Abbildung A-48: ^{13}C NMR Spektrum von Di-[2-(Methacryloyloxy)ethyl]dimethylbutylammoniumtriflat in CD_3CN .

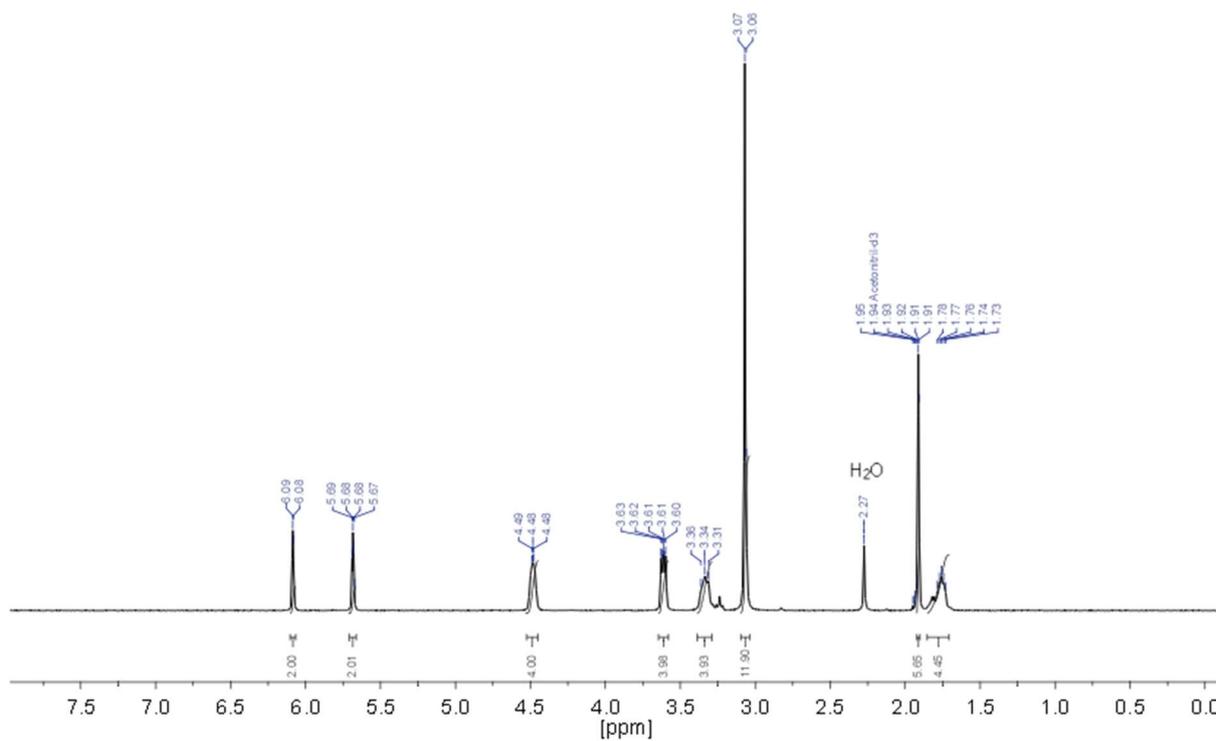


Abbildung A-49: ^1H NMR Spektrum von Di-[2-(Methacryloyloxy)ethyl]dimethylbutylammoniumbis(trifluormethylsulfonyl)imid in CD_3CN .

Anhang

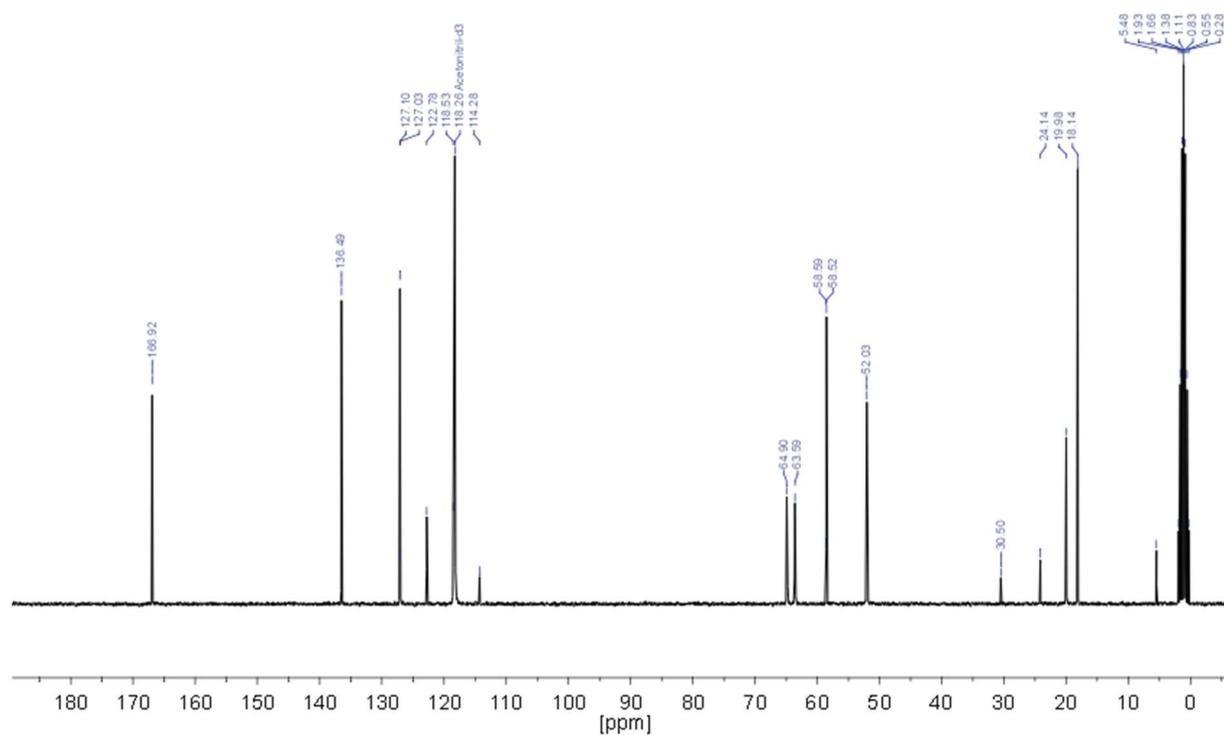


Abbildung A-50: ^{13}C NMR Spektrum von Di-[2-(Methacryloyloxy)ethyl]dimethylbutylammonium-bis(trifluormethylsulfonyl)imid in CD_3CN .

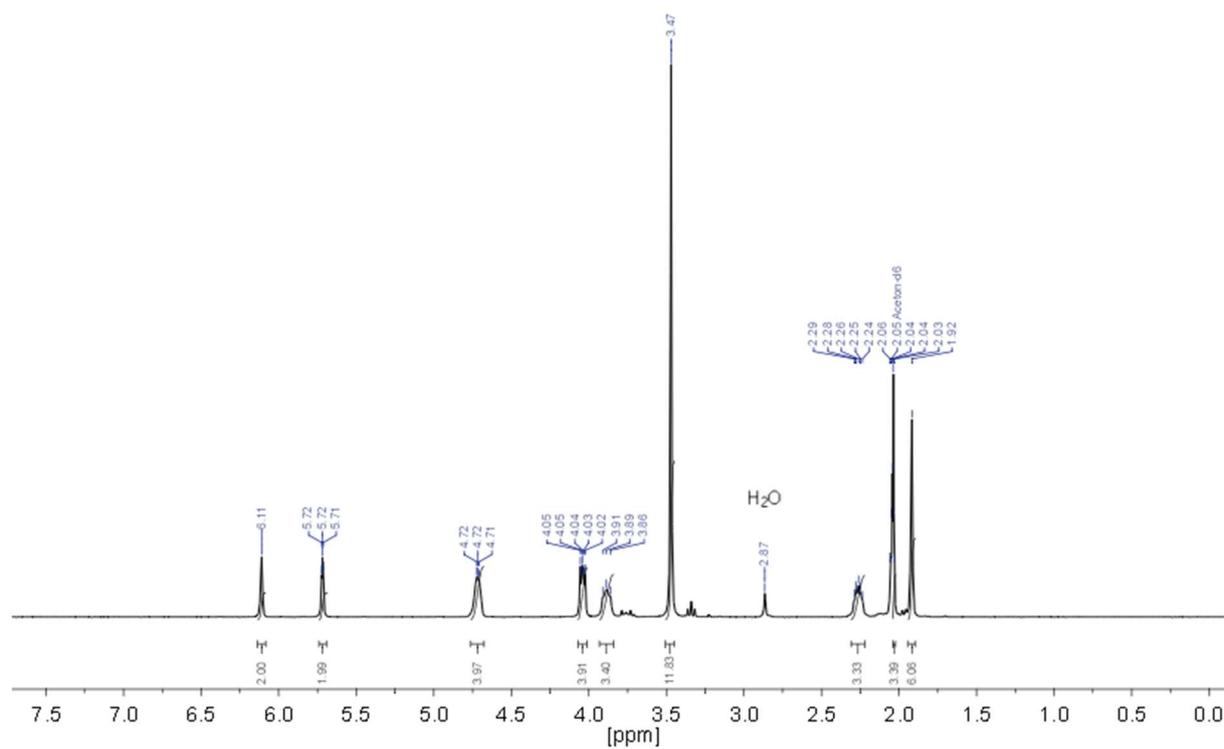


Abbildung A-51: ^1H NMR Spektrum von Di-[2-(Methacryloyloxy)ethyl]dimethylbutylammonium-tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat in $\text{Aceton-}d_6$.

Anhang

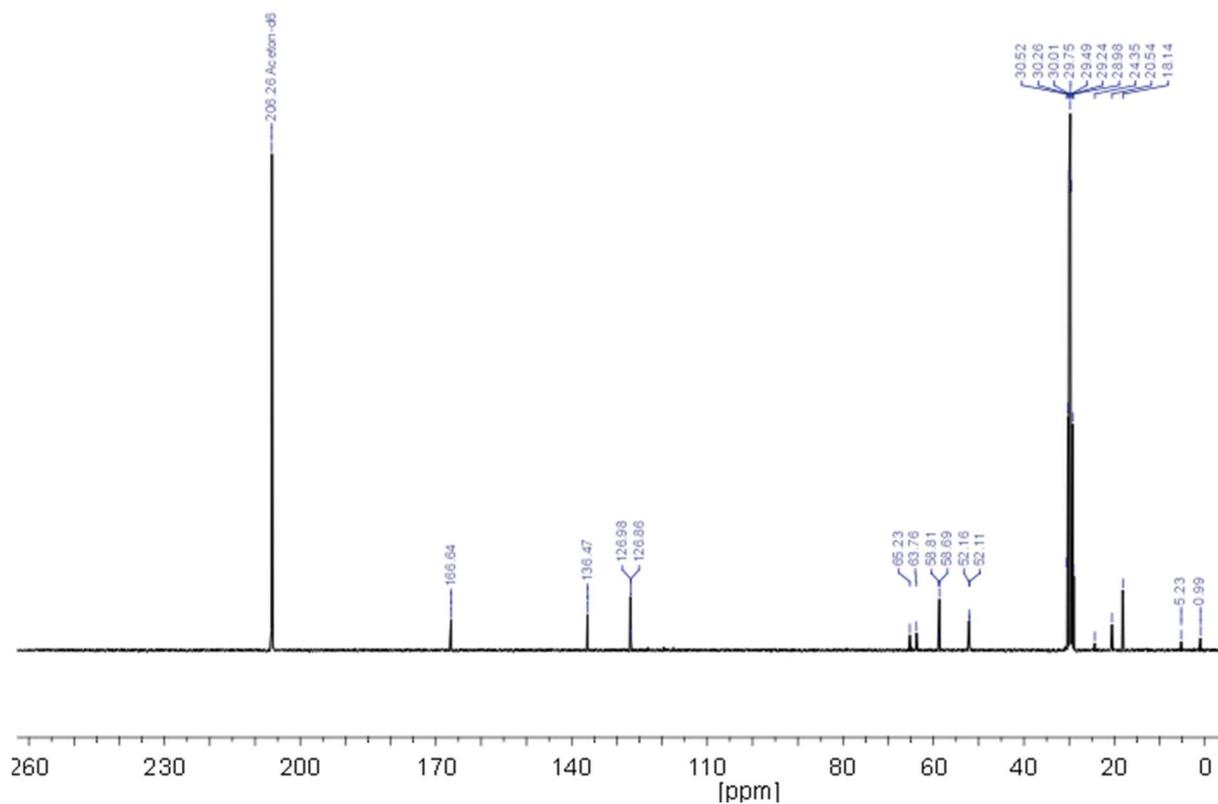


Abbildung A-52: ^{13}C NMR Spektrum von Di-[2-(Methacryloyloxy)ethyl]dimethylbutylammonium-tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat in Aceton- d_6 .

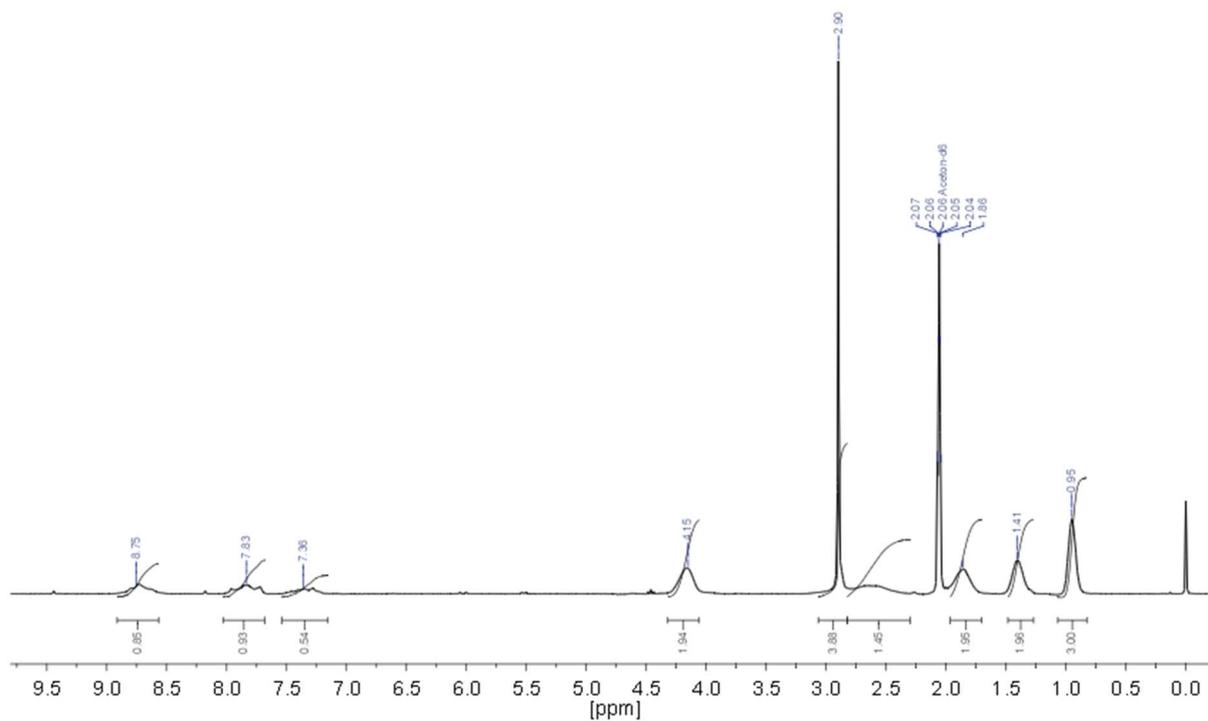


Abbildung A-53: ^1H NMR Spektrum von Poly 1-Butyl-3-vinylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imid in Aceton- d_6 .

Anhang

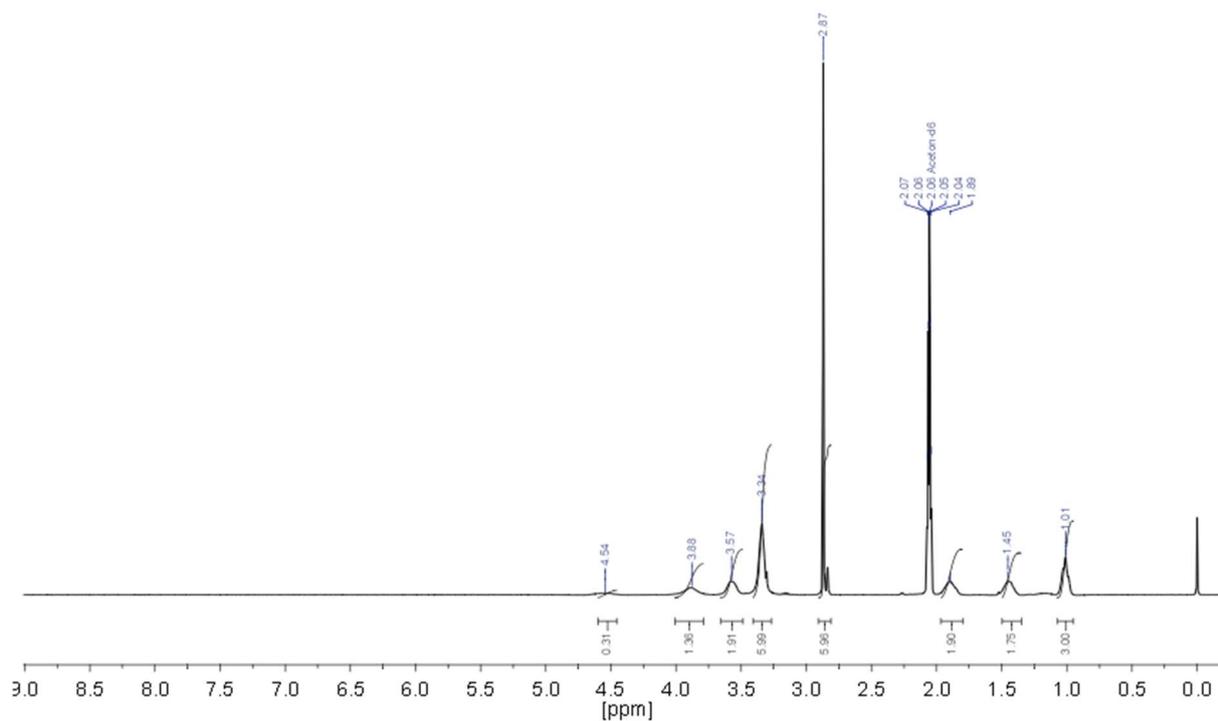


Abbildung A-54: ¹H NMR Spektrum von Poly [2-(Methacryloyloxy)ethyl]dimethylalkylammonium-bis(trifluormethylsulfonyl)imid in Aceton-d₆.

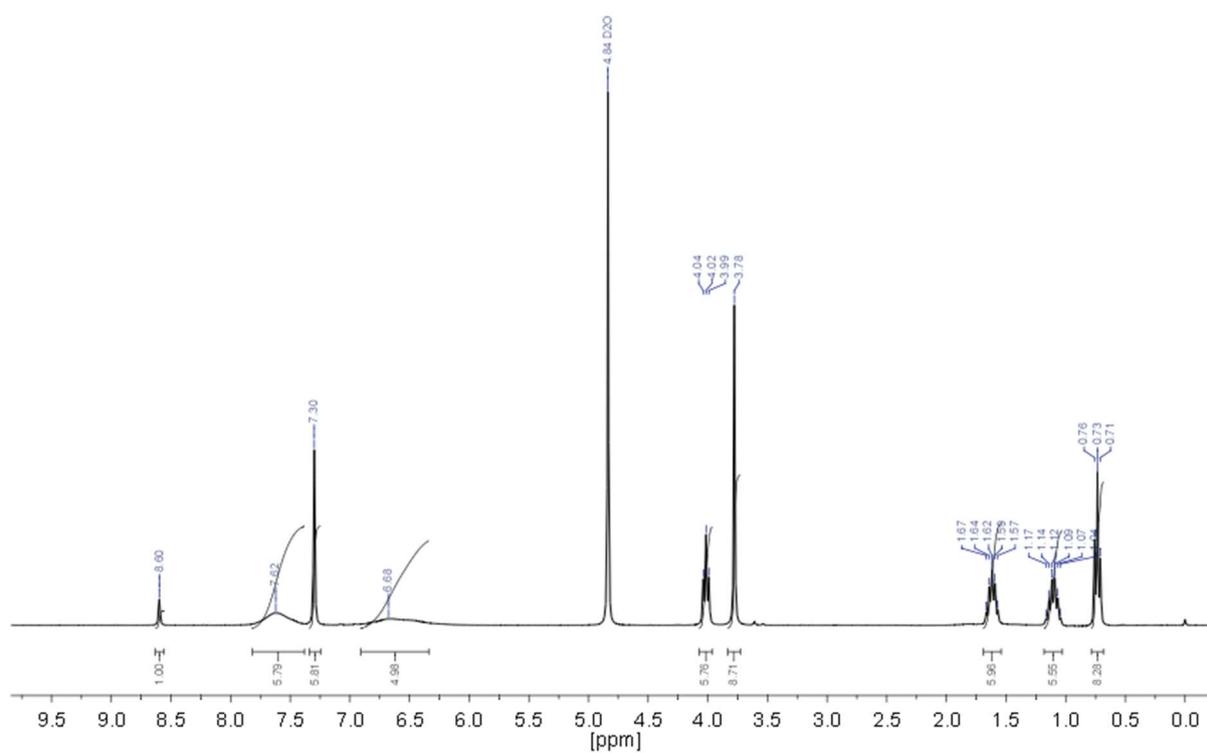


Abbildung A-55: ¹H NMR Spektrum von Poly 1-Butyl-3-methylimidazoliumstyrolsulfonat in D₂O.

Anhang

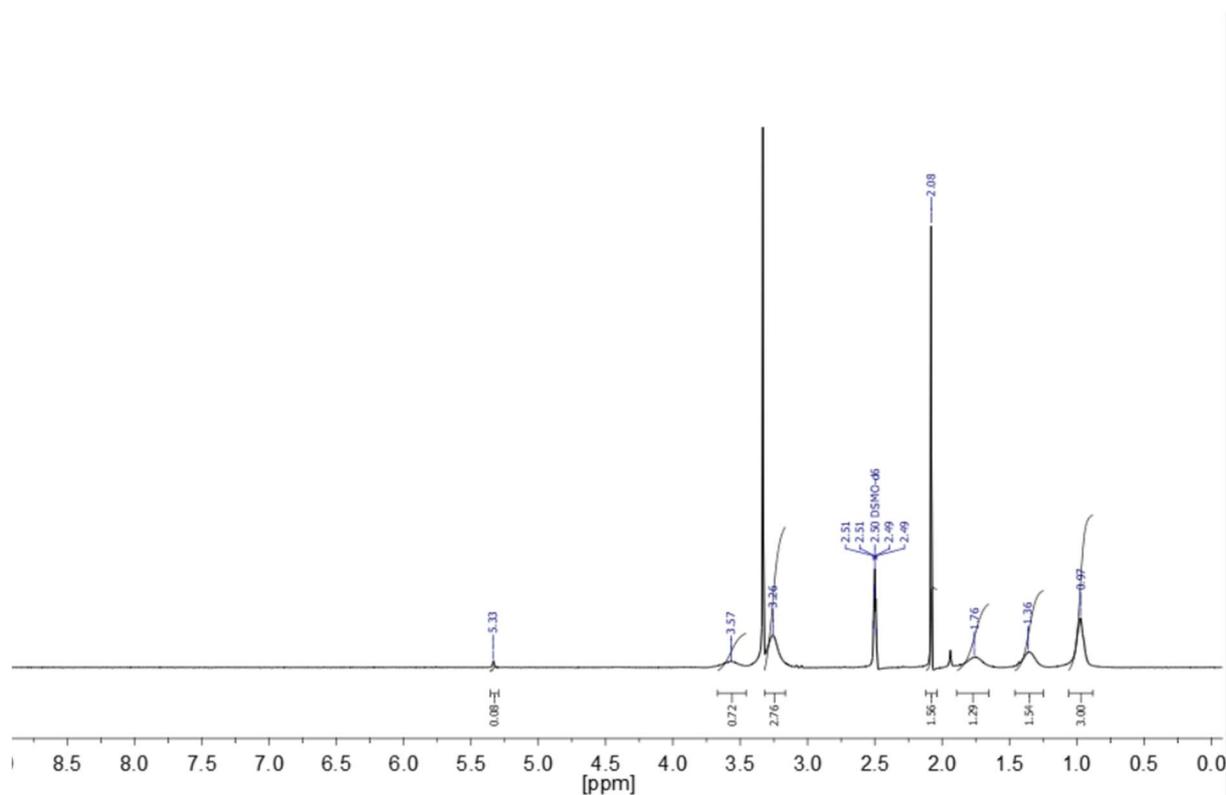


Abbildung A-56: ¹H NMR Spektrum von Poly (BDMAEMA Ace) in DMSO-d₆.

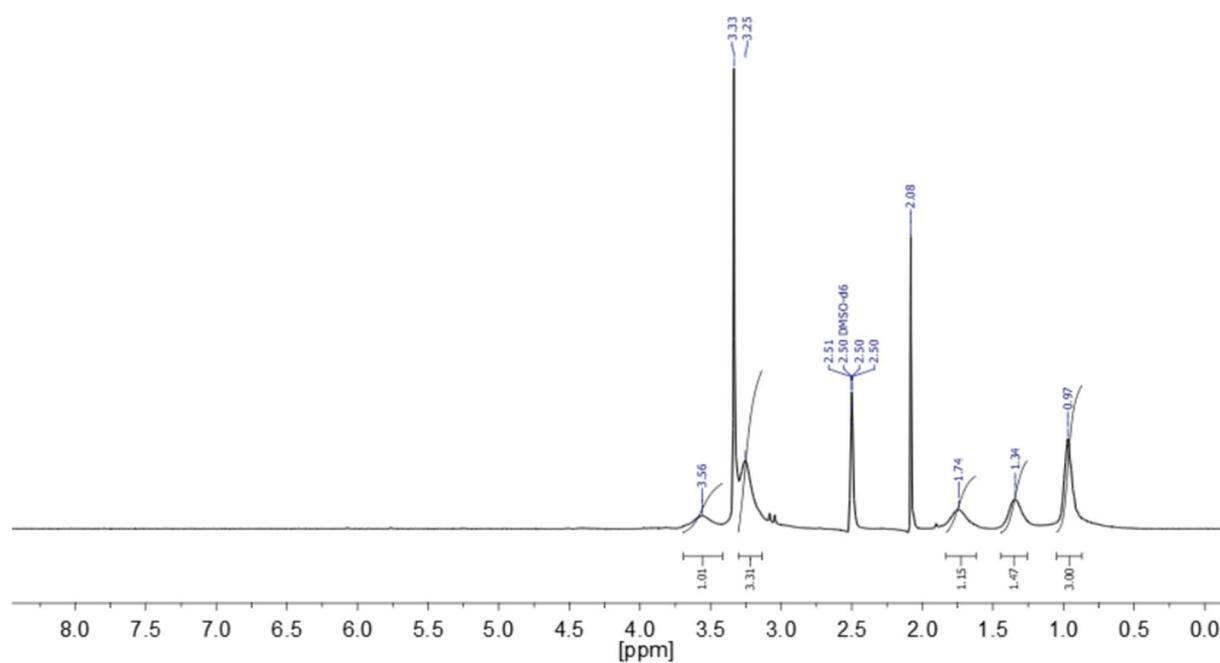


Abbildung A-57: ¹H NMR Spektrum von Poly (BDMAEMA TfAc) in DMSO-d₆.

Anhang

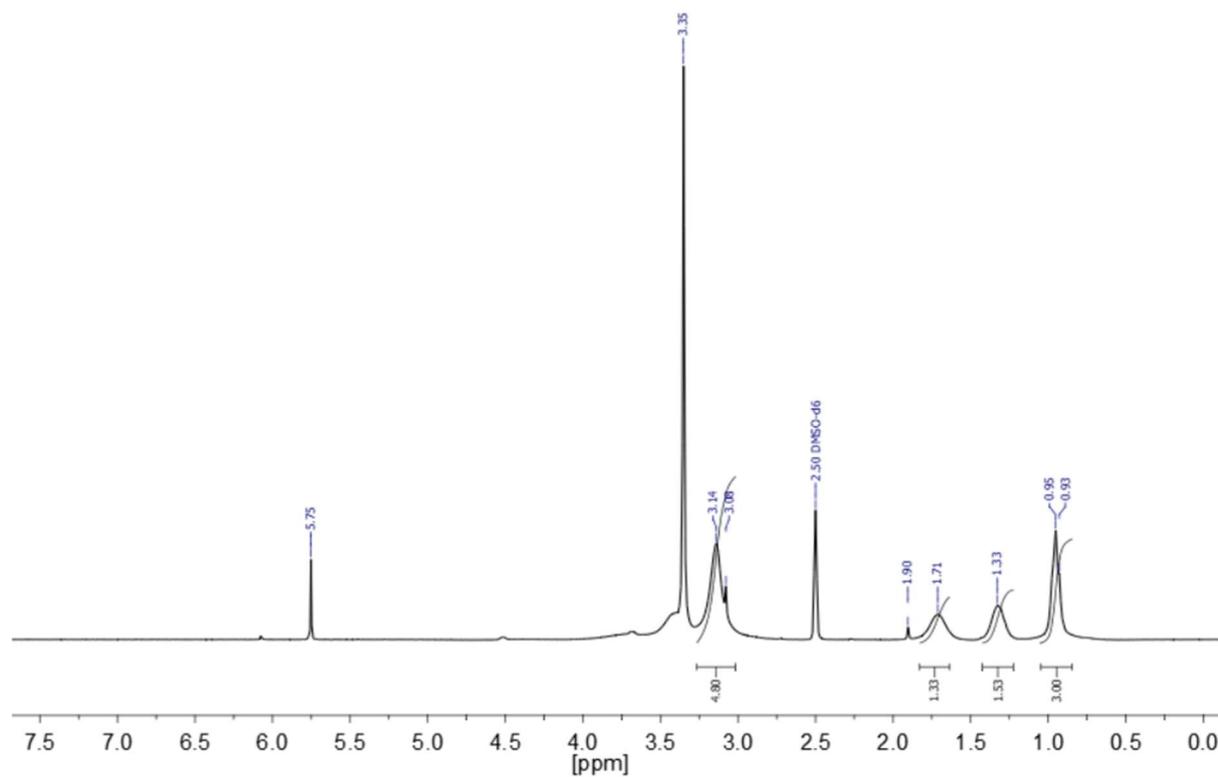


Abbildung A-58: ¹H NMR Spektrum von Poly (BDMAEMA TfO) in DMSO-d₆.

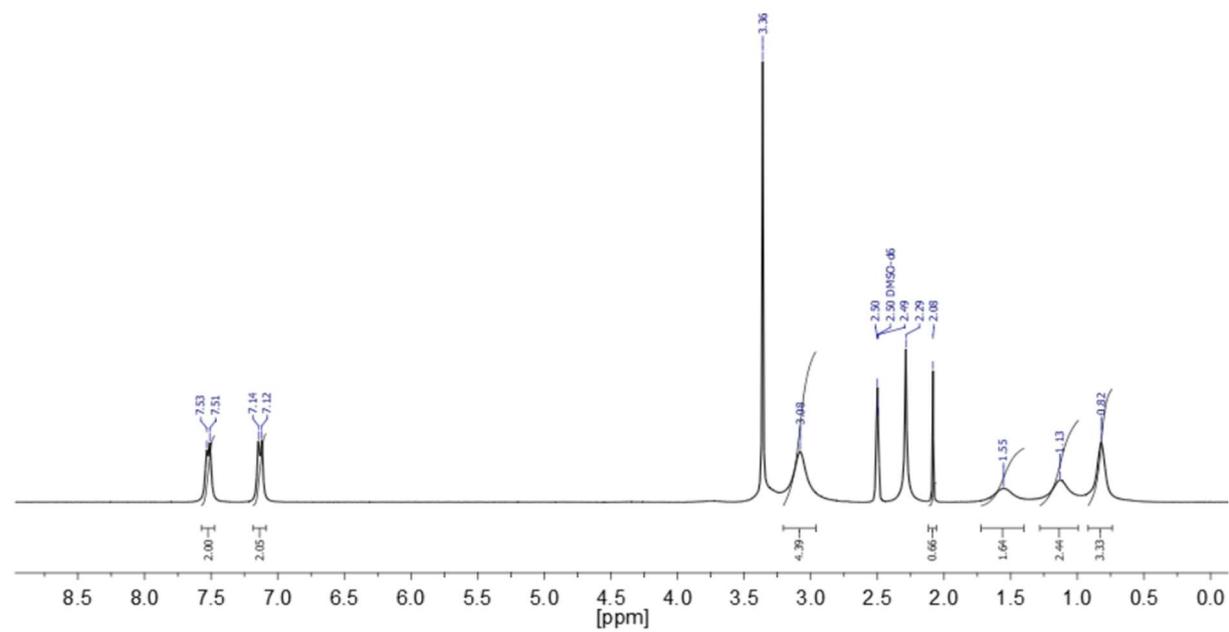


Abbildung A-59: ¹H NMR Spektrum von Poly (BDMAEMA TOS) in DMSO-d₆.

Anhang

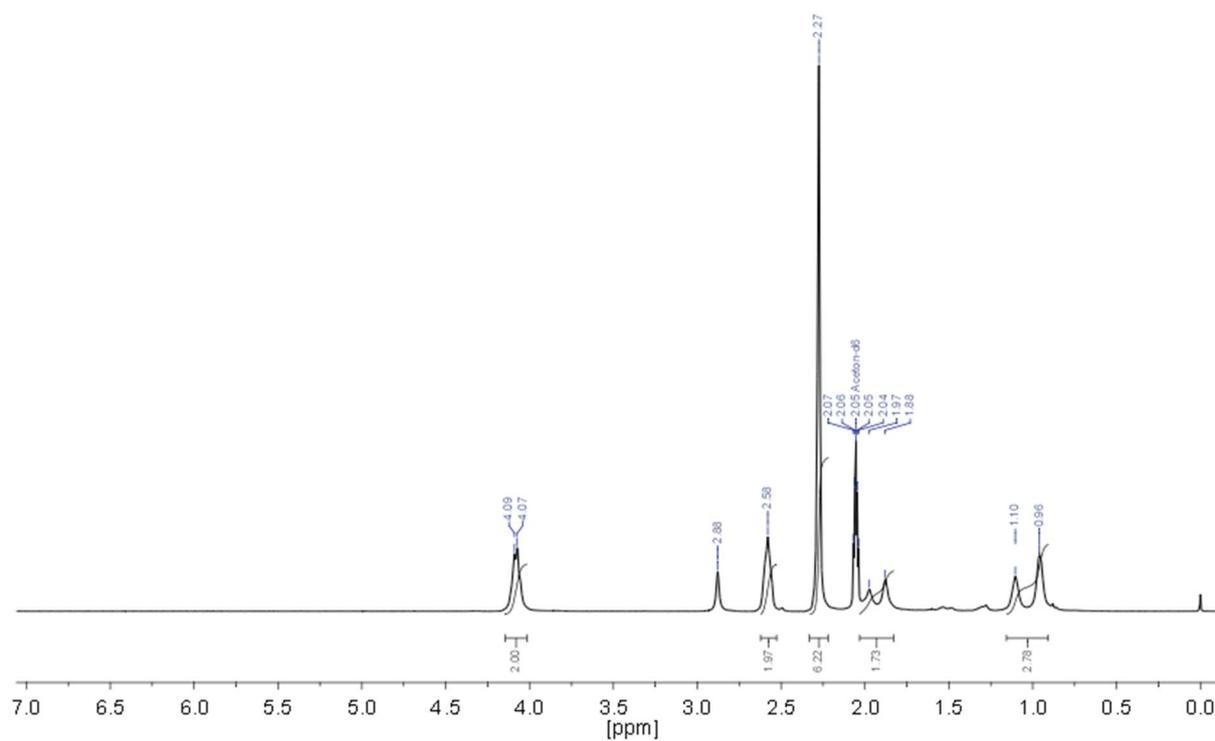


Abbildung A-60: ^1H NMR Spektrum von Poly(DMAEMA) in Aceton- d_6 .

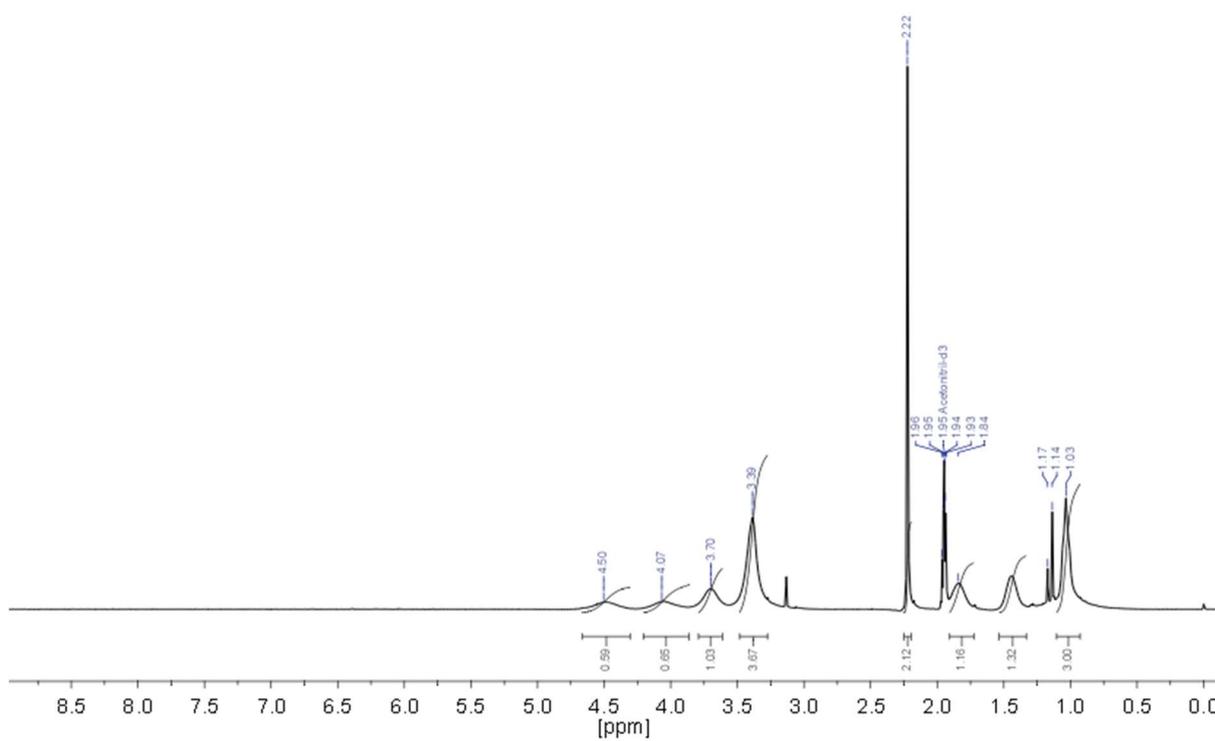


Abbildung A-61: ^1H NMR Spektrum von Polymeranalog hergestelltes Poly(DMAEMA-Butan-iodid) in CD_3CN .

Anhang

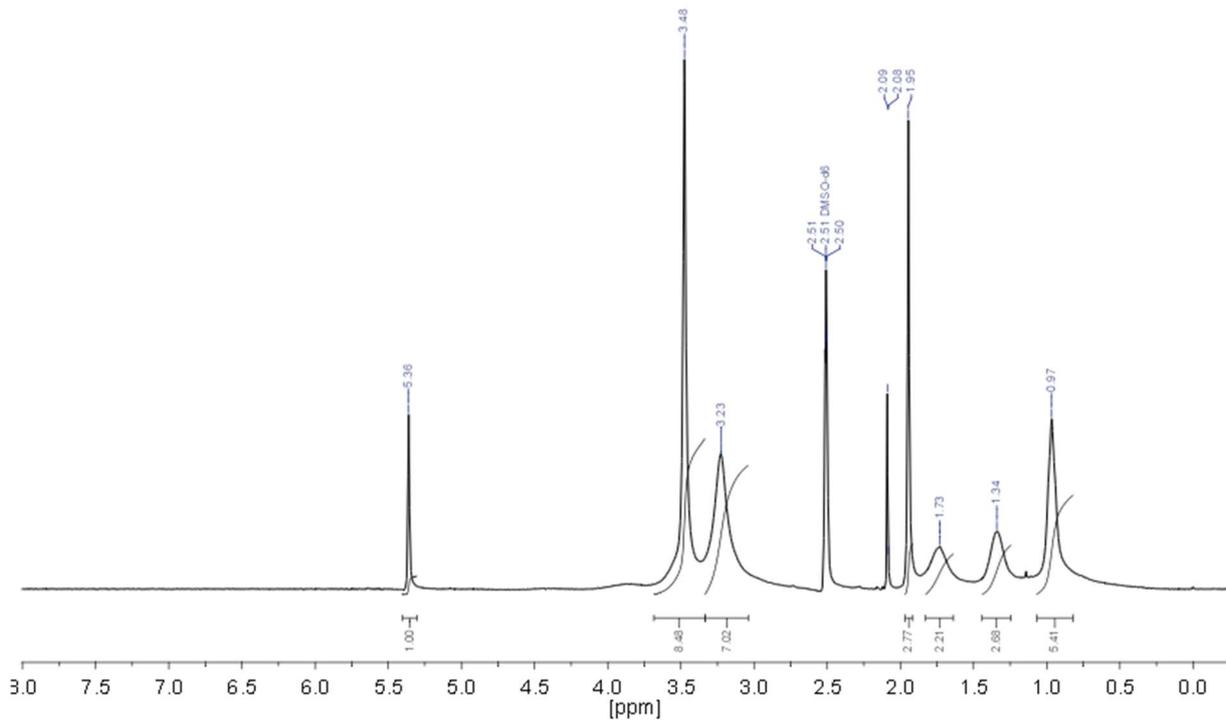


Abbildung A-62: ^1H NMR Spektrum von Polymeranalog hergestelltes Poly(DMAEMA-Butan-Ace) in DMSO-d_6 .

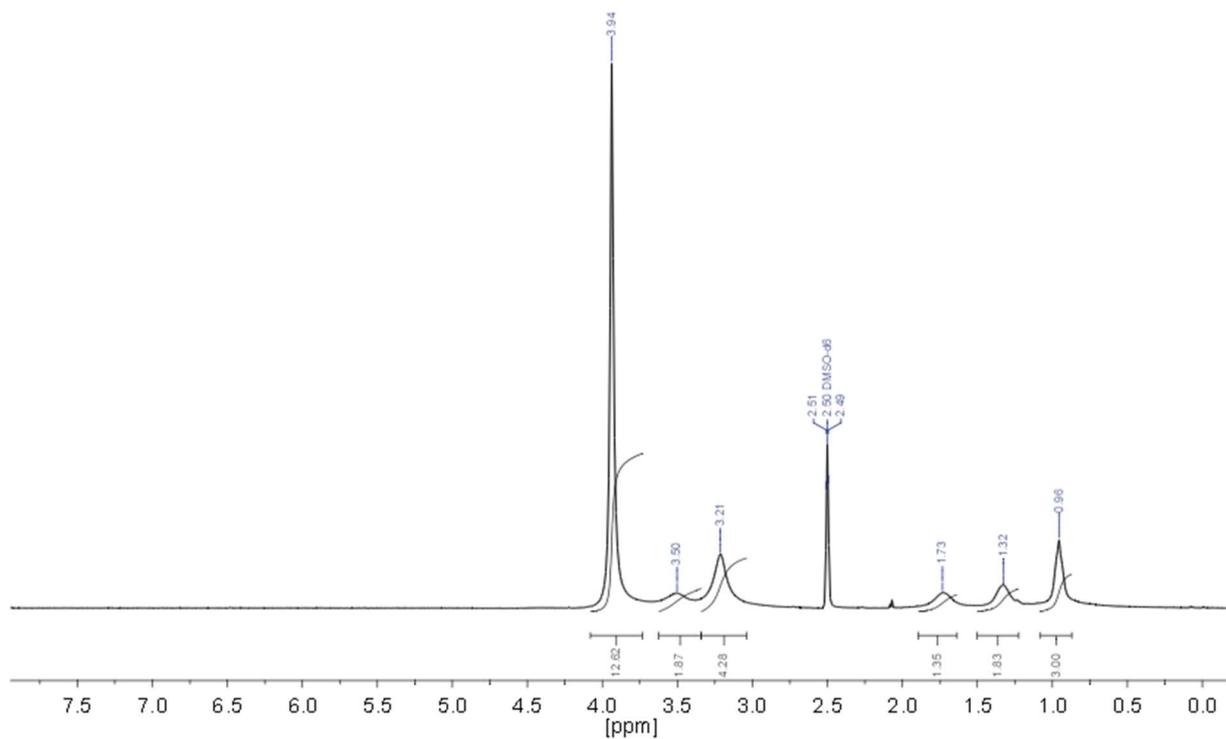


Abbildung A-63: ^1H NMR Spektrum von Polymeranalog hergestelltes Poly(DMAEMA-Butan-TfAc) in DMSO-d_6 .

Anhang

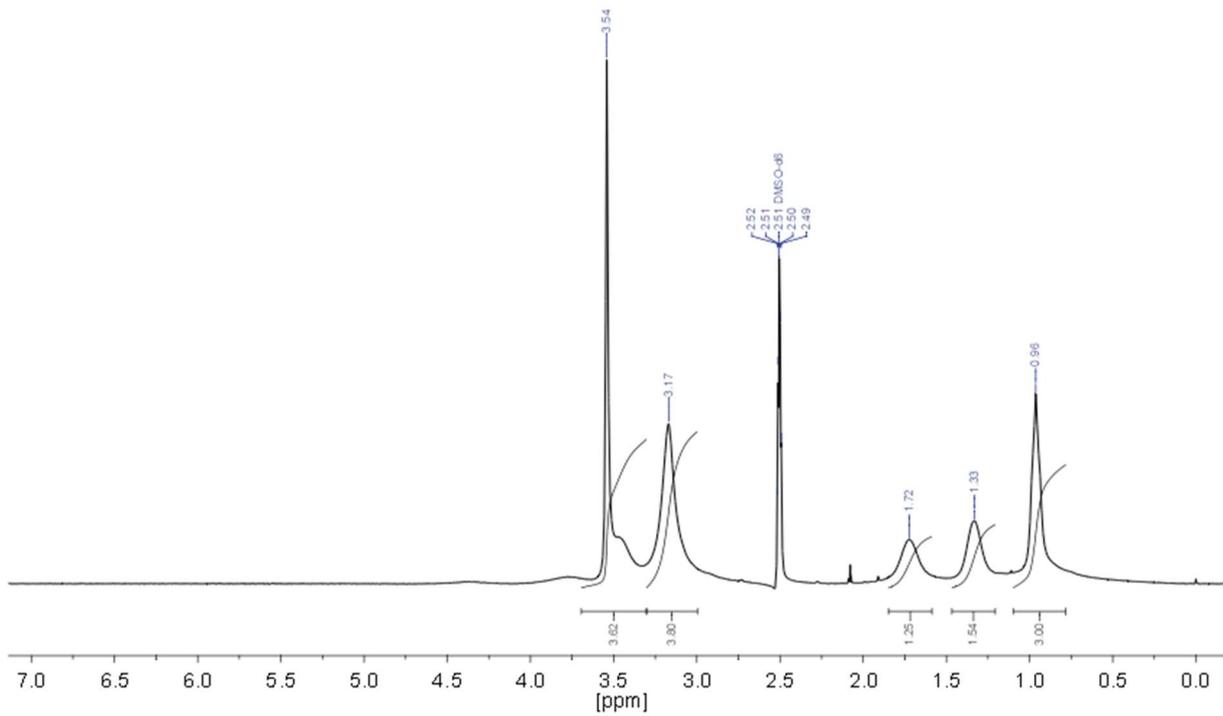


Abbildung A-64: ^1H NMR Spektrum von Polymeranalog hergestelltes Poly(DMAEMA-Butan-Tfo) in DMSO-d_6 .

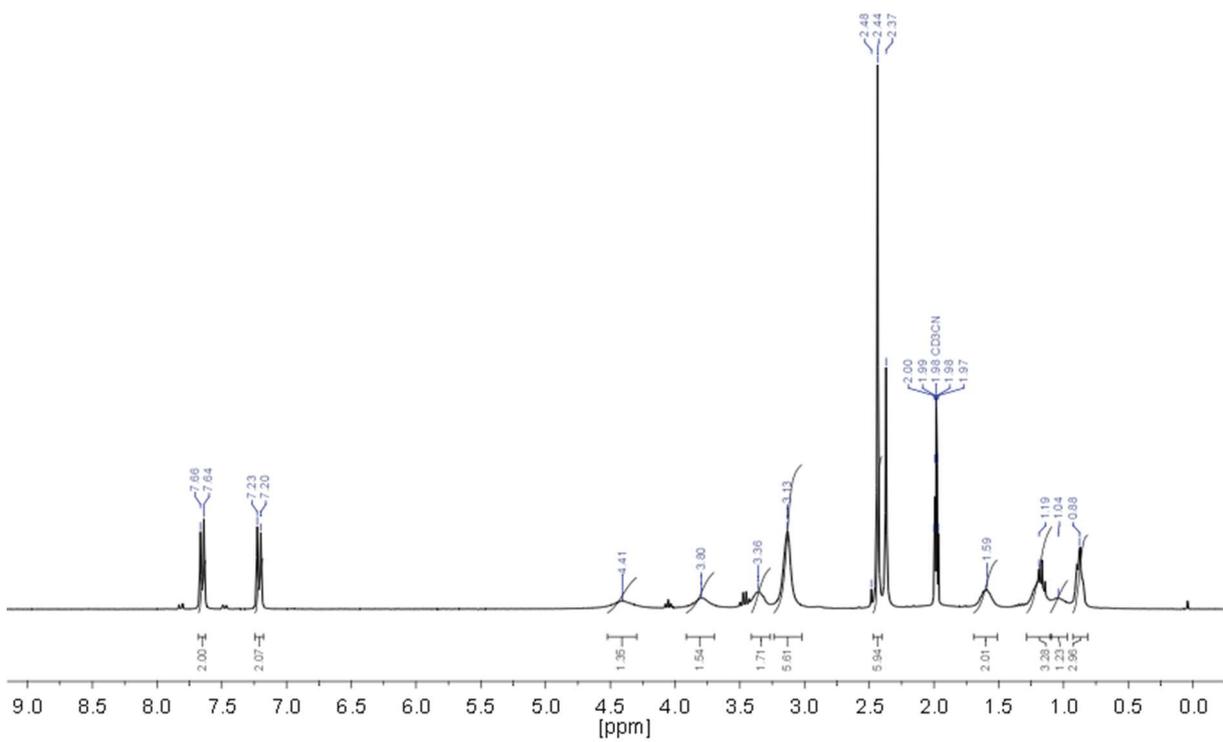


Abbildung A-65: ^1H NMR Spektrum von Polymeranalog hergestelltes Poly(DMAEMA-Butan-TOS) in CD_3CN .

Anhang

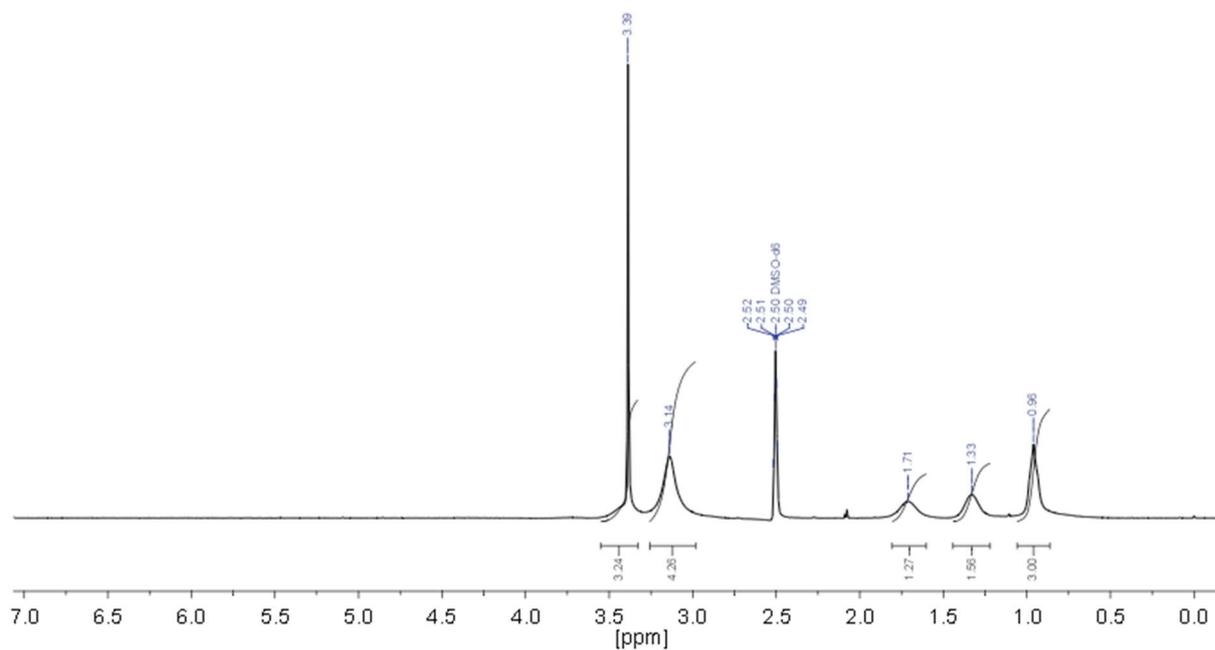


Abbildung A-66: ^1H NMR Spektrum von Polymeranalog hergestelltes Poly(DMAEMA-Butan-NTf₂) in DMSO-d₆.

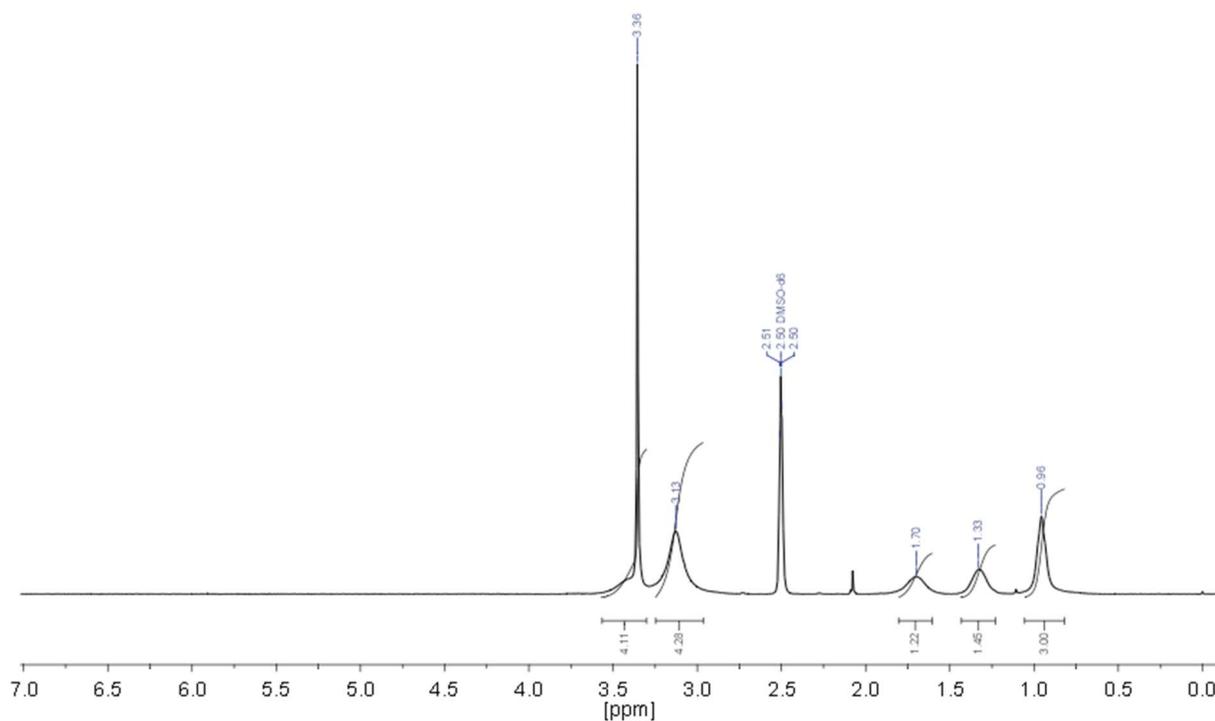


Abbildung A-67: ^1H NMR Spektrum von Polymeranalog hergestelltes Poly(DMAEMA-Butan-FAP) in DMSO-d₆.

Anhang

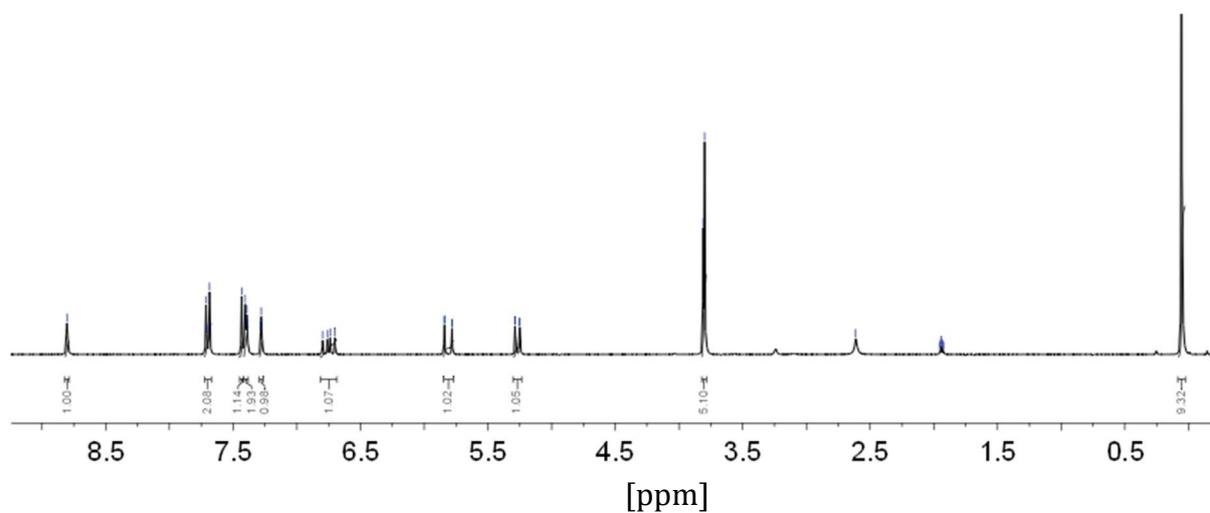


Abbildung A-68: ¹H NMR Spektrum: TMSM MIm StySu in CD₃CN.

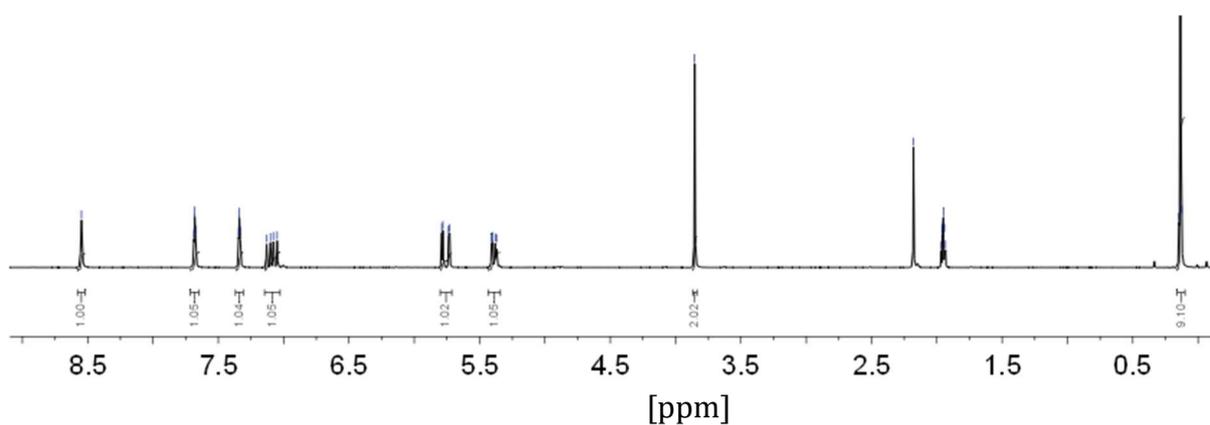


Abbildung A-69: ¹H NMR Spektrum: TMSM ViIm NTf₂ in CD₃CN.

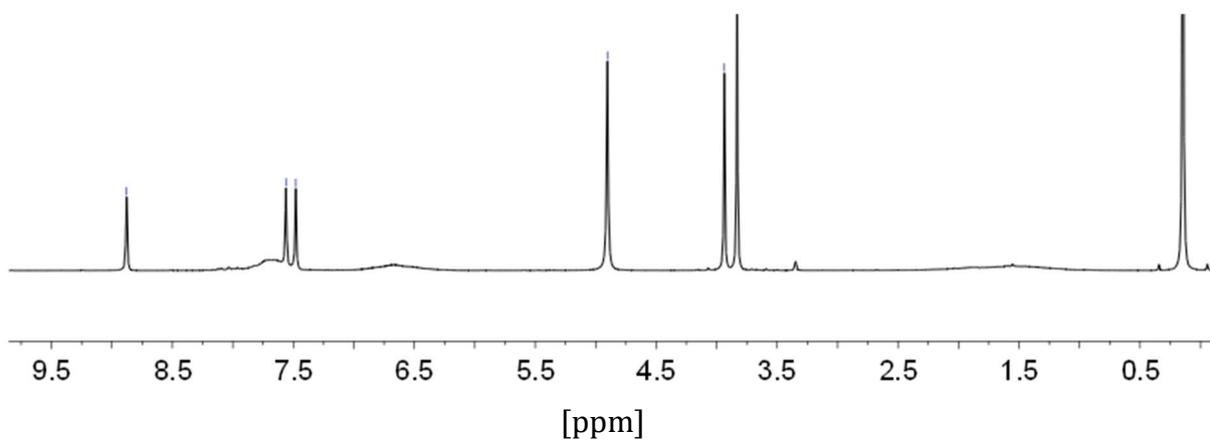


Abbildung A-70: ¹H NMR Spektrum von Poly TMSM MIm StySu in MeOD.

Anhang

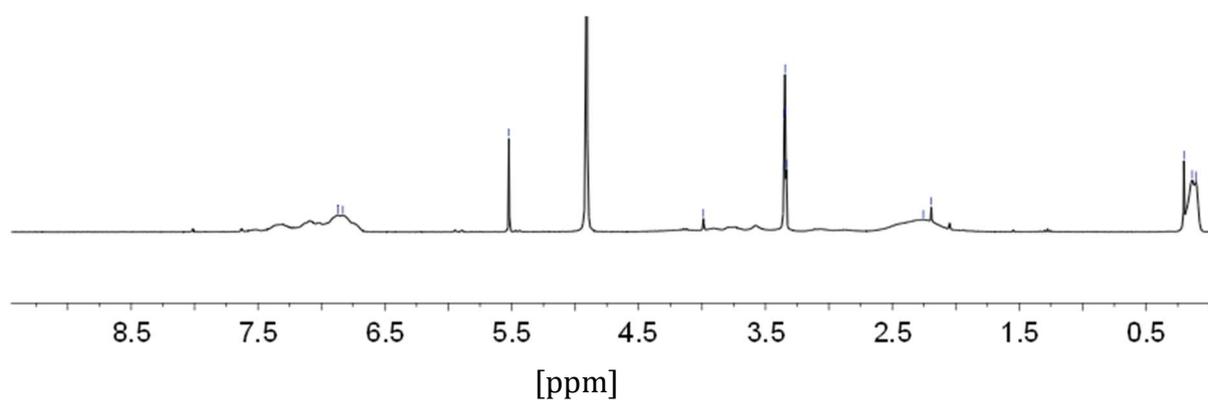


Abbildung A-71: ^1H NMR Spektrum von Poly TMSM ViIm NTf_2 in MeOD.

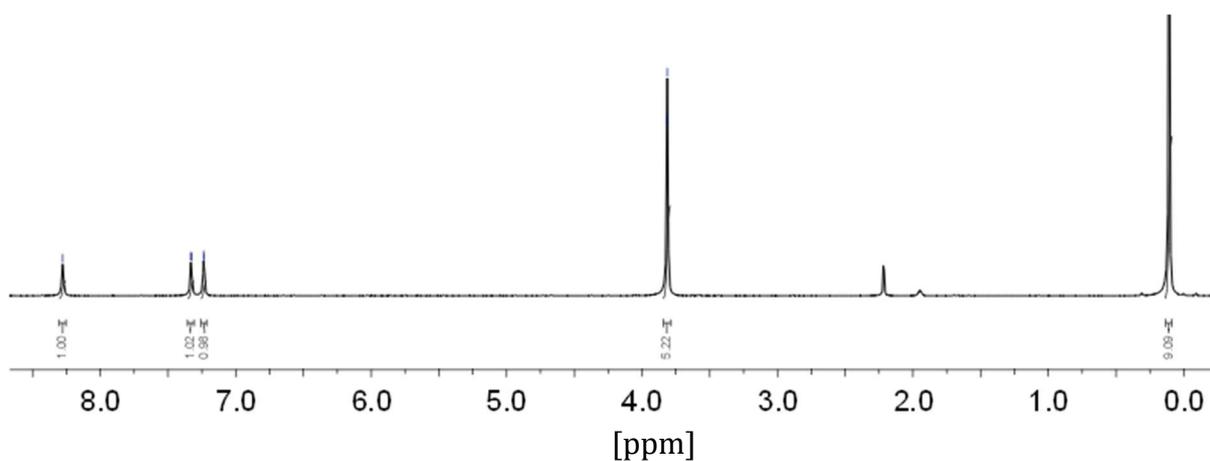


Abbildung A-72: ^1H NMR Spektrum: TMSM MIM NTf_2 in CD_3CN .

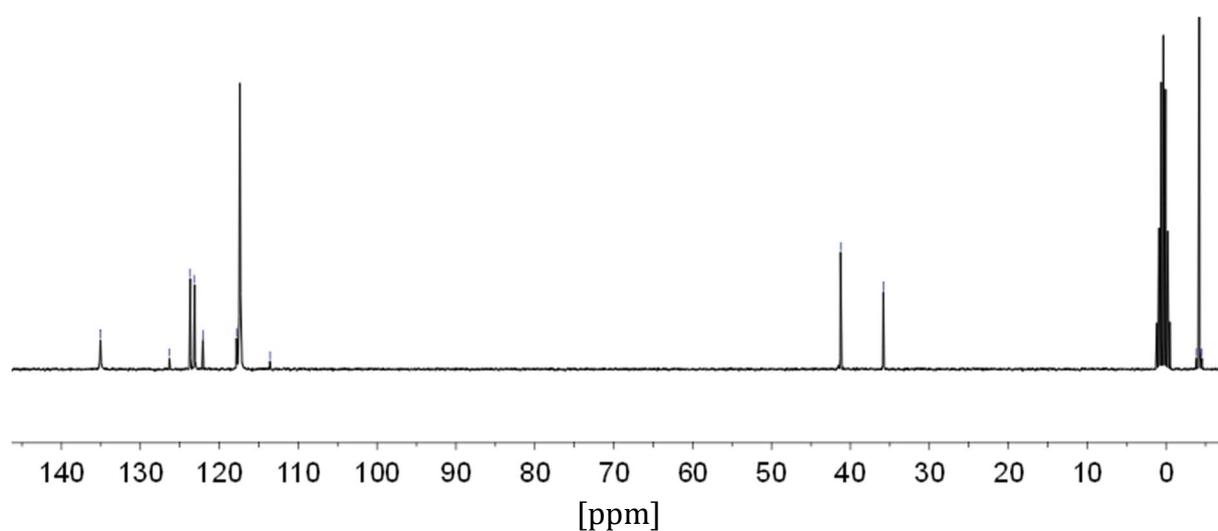


Abbildung A-73: ^{13}C NMR Spektrum von TMSM MIM NTf_2 in CD_3CN .

Anhang

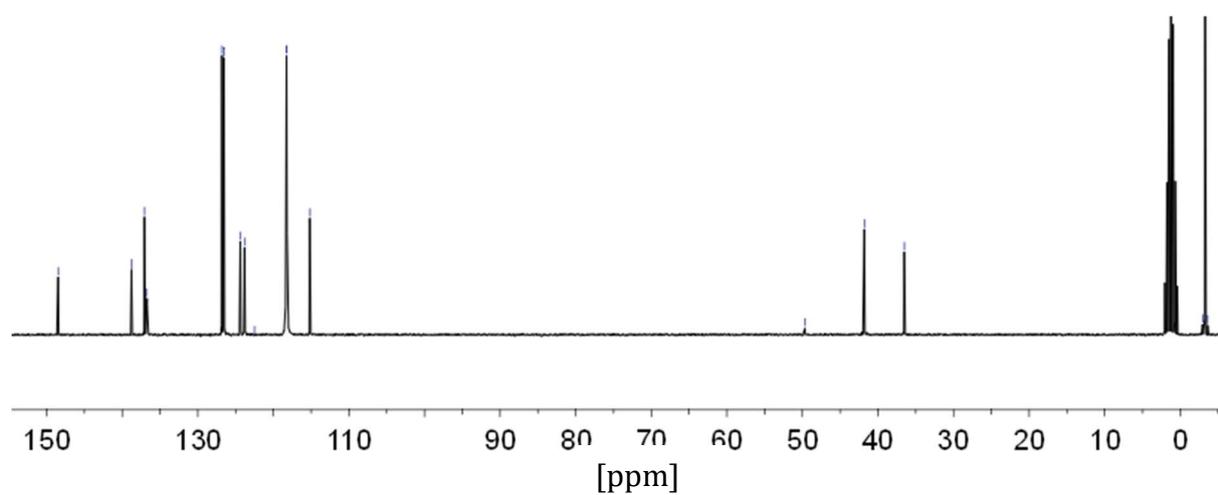


Abbildung A-74: ^{13}C NMR Spektrum von TMSM MIm StySu in CD_3CN .

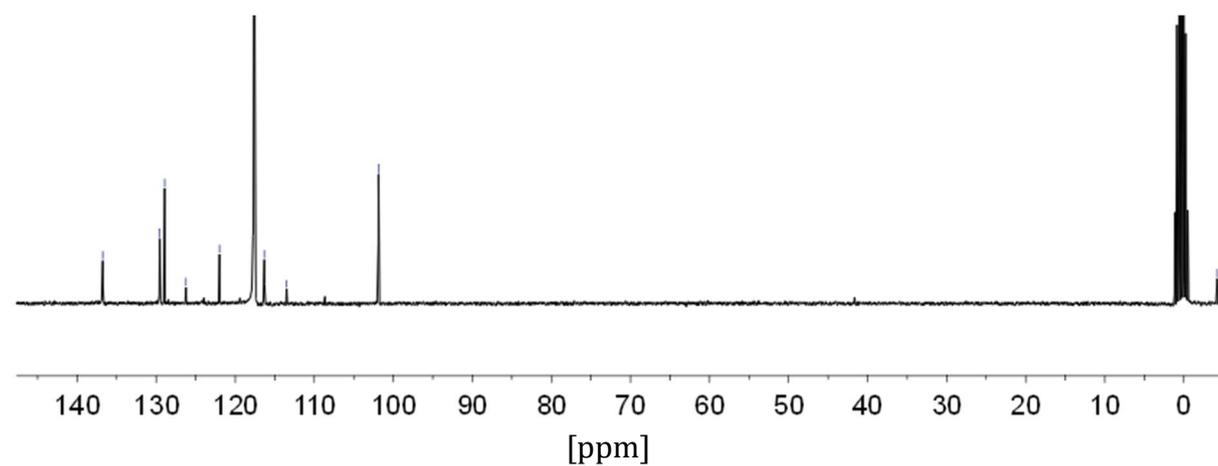


Abbildung A-75: ^{13}C NMR Spektrum von TMSM VilM NTf_2 in CD_3CN .

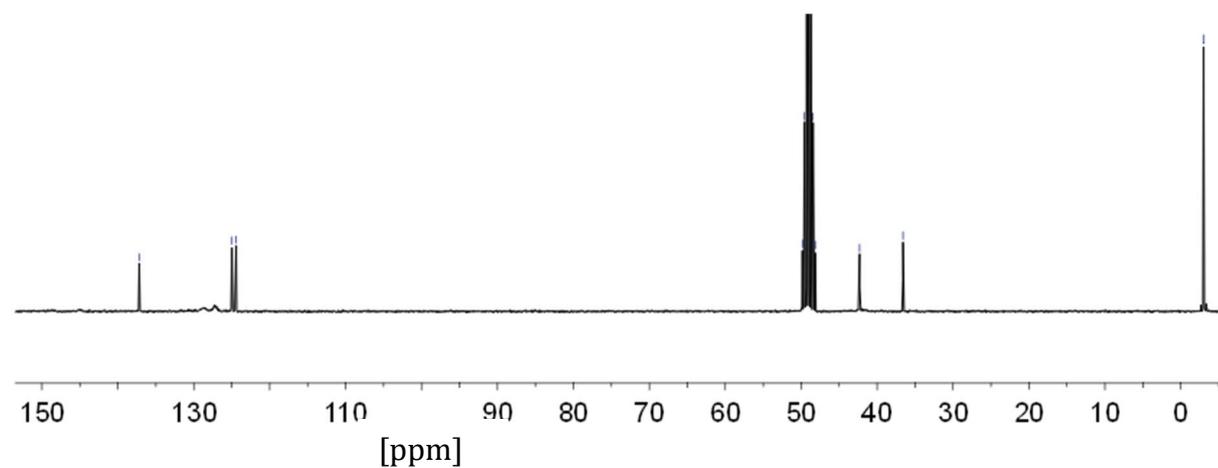


Abbildung A-76: ^{13}C NMR Spektrum von Poly TMSM MIm StySu in MeOD.

Anhang

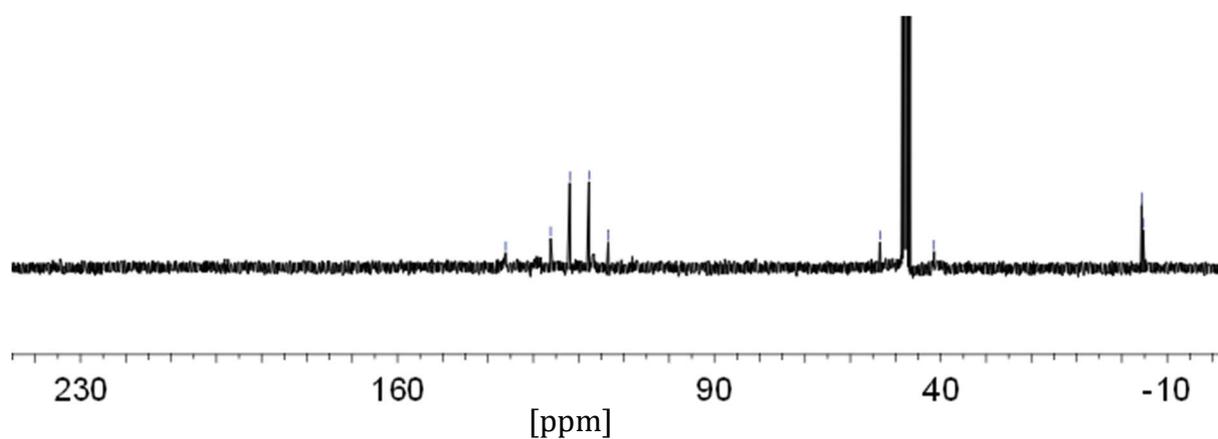


Abbildung A-77: ^{13}C NMR Spektrum von Poly TMSM Vilm NTf_2 in MeOD.

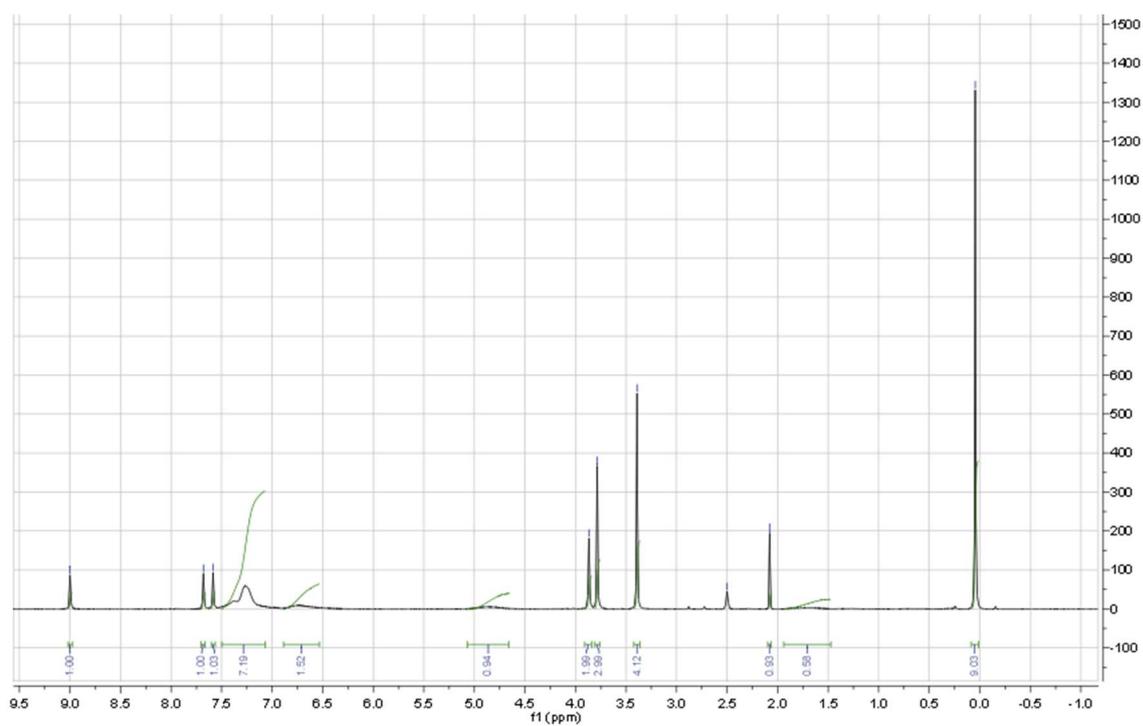


Abbildung A-78: ^1H NMR Spektrum von dem Copolymer aus TMSMMImStysu und Benzylmethacrylat in DMSO-d_6 .

Anhang

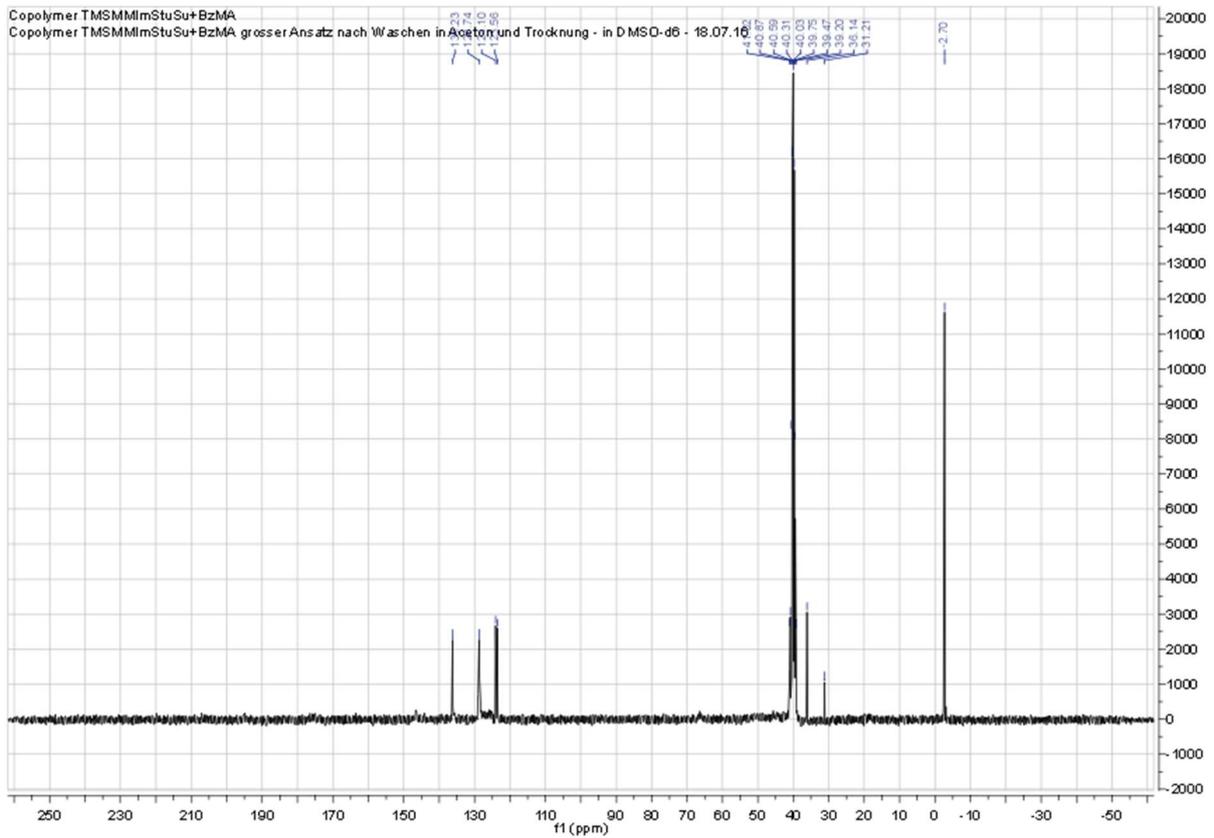


Abbildung A-79: ^{13}C NMR Spektrum von dem Copolymer aus TMSMMImStySu und Benzylmethacrylat in DMSO-d6.

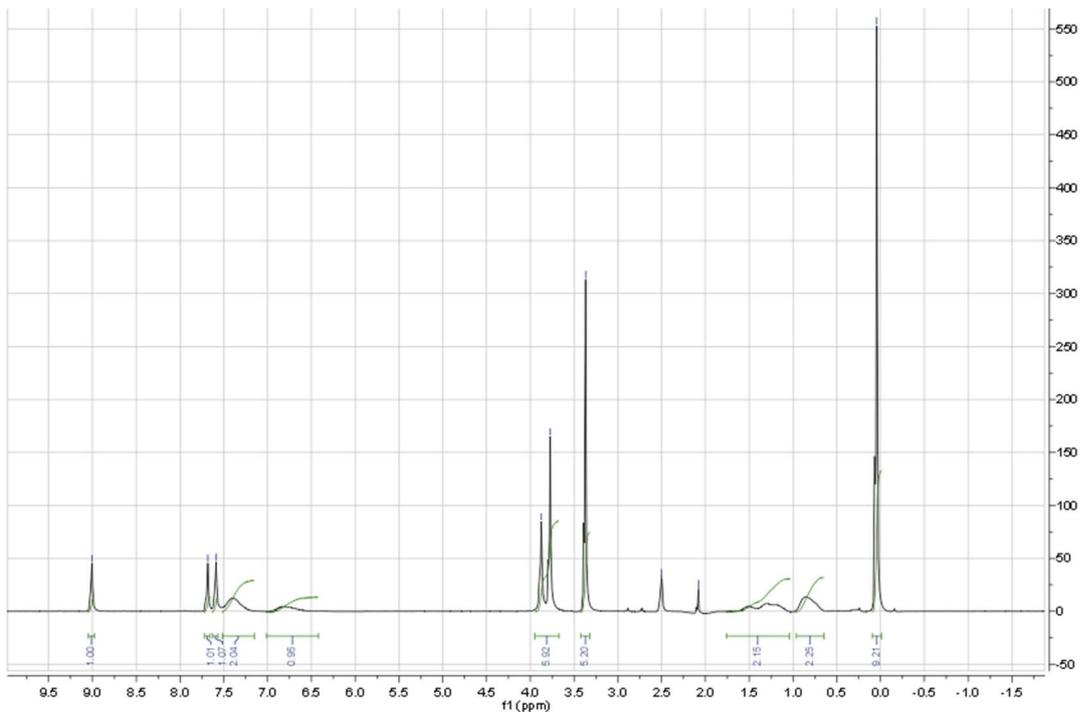
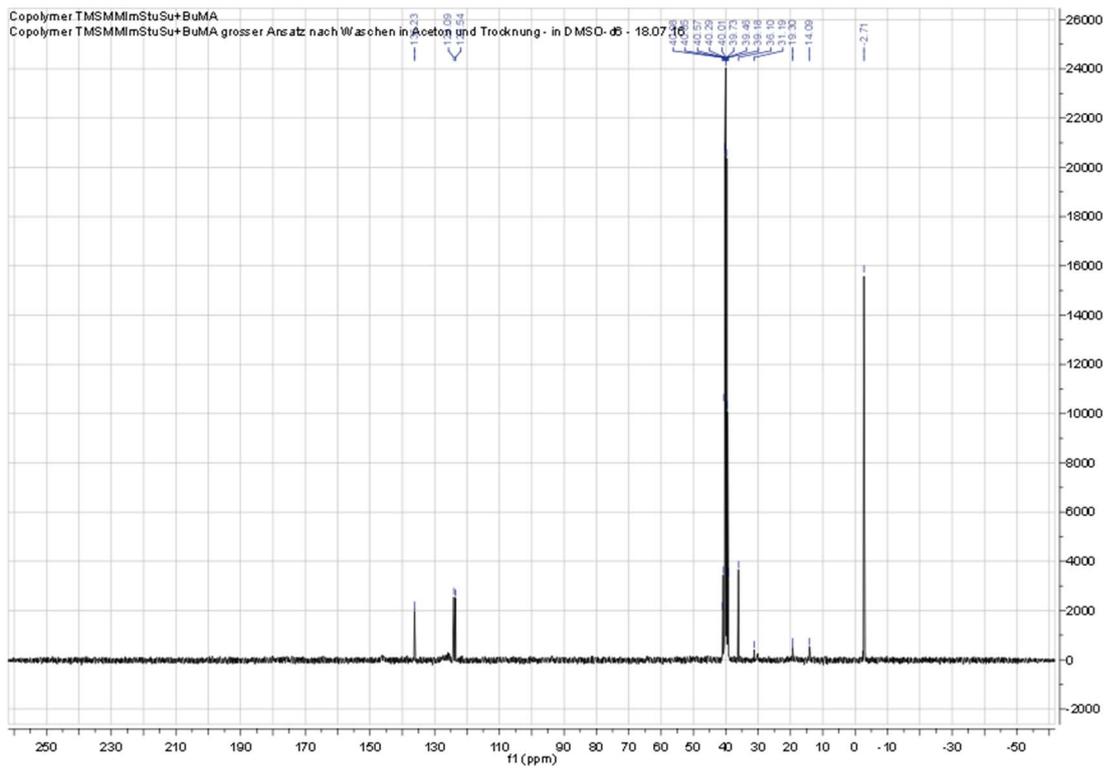


Abbildung A-80: ^1H NMR Spektrum von dem Copolymer TMSMMImStySu und Butylmethacrylat in DMSO-d6.

Anhang



8 Lebenslauf

Die Seiten 162-163 (Lebenslauf) enthalten persönliche Daten. Sie sind deshalb nicht Bestandteil der Online-Veröffentlichung.

Lebenslauf

9 Danksagung

Diese Arbeit wäre nicht zustande gekommen ohne die Unterstützung und Mithilfe von einigen Personen; auch bei allen nicht namentlich erwähnten Mitarbeitern und Doktoranden bedanke ich mich vielmals.

Frau Prof. Dr. Strehmel danke ich zunächst für die interessante Themenstellung und die Chance diese Promotion an der Hochschule Niederrhein durchzuführen. Dabei gilt mein besonderer Dank den anregenden Diskussionen bei den häufigen Besprechungen der Monatsberichte und für die Möglichkeit an Tagungen und an einer wissenschaftlichen sowie industriellen Kooperation der Firma Merck im Rahmen des Erkenntnistransferprojekts der DFG teilzunehmen. Herrn Prof. Dr. Laschewsky danke ich für die Übernahme des Mentorats und die äußerst interessanten Dialoge im Rahmen der *Polydays* und des Doktorandenseminars in Potsdam. Bei Herrn Prof. Dr. Kremer und Herrn Falk Frenzel möchte ich mich ausdrücklich für die großartige Kooperation und die vielen interessanten Gespräche bei unseren Projekttreffen und Telefonaten bedanken. Herrn Prof. Dr. Strehmel danke ich für die Bereitstellung diverser Geräte (u.a. Photo-DSC, DMA, Bandanlage) und für den Photoinitiator Ivocerin® und natürlich auch für die vielen Diskussionen bei den Doktorandenseminaren. Herrn Dr. Ali aus der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Gutmann möchte ich für die AFM Messungen der Polymerfilme danken.

Mein besonderer Dank gilt den Mitarbeitern und den Doktoranden der Hochschule Niederrhein. Ohne Frau Dr. Knopf, Herrn Vanvlodorp und Herrn Horst wären deutlich weniger Messungen zustande gekommen. Für die tägliche Unterstützung aller Art möchte ich mich herzlich bei Gabi Jansen, Detlef König und Henrik Klien bedanken. Und natürlich bedanke ich mich bei meinen ehemaligen Kollegen und Mitstreitern. Allen voran Dr. David Strunk, Dr. André Wenda, Dr. Sebastian Walther, Dr. Annett Halbhuber und Dr. Micheal Schläpfer.

Bei meiner besten Freundin Miri möchte ich mich für die unermüdliche, liebevolle und jahrelange Unterstützung bedanken.

Zu guter Letzt gilt mein außerordentlicher Dank selbstverständlich meinem Ehemann – aus einer Freundschaft im deutschen Kindergarten in Taipei entstand eine einzigartige Liebe. Was möchte man mehr?