

**Analyse der Molekülstrukturen
und des Netzwerkaufbaus von
mono- und difunktionellen Cyanaten
bei Coreaktionen mit Thiolen und Alkoholen**

Von der Fakultät für Mathematik, Naturwissenschaften und Informatik
der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Diplom-Chemikerin
Daniela Sibylle Glaser
geboren am 02. März 1972 in Pirmasens

Gutachter: Prof. Dr. Monika Bauer

Gutachter: Prof. Dr. Jürgen Grotemeyer

Gutachter: PD Dr. Christian Weickhardt

Tag der mündlichen Prüfung: 23.04.2003

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von August 1999 bis Januar 2003 an der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus (BTU) am Lehrstuhl Polymermaterialien unter der Anleitung von Frau Prof. Dr. Monika Bauer angefertigt.

Tag der Einreichung: 29.1.2003

Tag der mündlichen Prüfung: 23.4.2003

Zusammenfassung

Die Reaktion von Cyanatestermonomeren läuft in einem typischen Stufenwachstumsprozess ab. Die entstandenen Netzwerkpolymere werden aufgrund ihrer Eigenschaften, wie hohe Temperaturbeständigkeit, hohe Glastemperaturen, gute Adhäsion sowie niedrige Dielektrizitätskonstanten, als Lamine, Klebstoffe, Verbundwerkstoffe und in der Elektroindustrie eingesetzt. Strukturelle und chemische Modifikationen können durch Verwendung von Comonomeren, z.B. mono- und polyfunktionellen Phenolen, erzielt werden.

Bei der Polymerisation von mono- und difunktionellen Cyanaten werden in dieser Arbeit Thiophenol, 1-Dodecanthiol und Benzylalkohol als Comonomere eingesetzt. Die Analyse der Molekülstrukturen und der Polymerverteilungen der Reaktionsprodukte erfolgte mittels Massenspektrometrie (MALDI-TOF-MS) und Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC). Abschließend wurden Aktivierungsenergie verschiedener Cyanat/Comonomer-Mischungen bestimmt.

Abstract

The reaction of cyanate ester monomers follows a typical step-growth network building process which leads to cyanurates. These polymers can be used as laminates, adhesives, casting resins in electronics and composite applications because of their characteristics like high temperature stability, high glass temperatures, good adhesion and low dielectric losses. Structural as well as chemical modifications can be achieved by using comonomers e.g. mono- and polyfunctional phenols.

In this study thiophenol, 1-dodecanethiol and benzyl alcohol are used as comonomers in the polymerisation of mono- and difunctional cyanates. The molecular structures and the polymer distributions of the reaction products are analysed by mass spectrometry (MALDI-TOF-MS) and high performance liquid chromatography (HPLC). Finally, activation energies of different cyanat/comonomer-mixtures are determined.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Aufgabenstellung	3
2	Theoretische Grundlagen	6
2.1	Chemie der Polycyanurate	6
2.1.1	Synthese von Cyansäureestern	6
2.1.2	Di- und Polycyanate	7
2.1.3	Reaktionen der Cyansäureester.....	8
2.1.3.1	Reaktionen mit OH-haltigen Verbindungen	8
2.1.3.2	Reaktionen mit SH-haltigen Verbindungen.....	9
2.1.4	Cyclotrimerisierung	10
2.2	Polycyclotrimerisierung	13
2.3	Kinetik	15
2.4	Aktivierungsenergien.....	17
2.5	MALDI-TOF-MS	18
3	Ergebnisse und Diskussion	21
3.1	Reaktion von Cyanaten mit Thiophenol.....	21
3.1.1	Umsetzung von 4-tert. Butylphenylcyanat mit Thiophenol	21
3.1.2	Umsetzungen von DCBA mit Thiophenol.....	34
3.1.3	Zusammenfassung und Vergleich der Reaktionen mit Thiophenol	42
3.2	Reaktion von Cyanaten mit 1-Dodecanthiol	44
3.2.1	Umsetzung von 4tbPC mit 1-Dodecanthiol	44
3.2.2	Umsetzung von DCBA mit 1-Dodecanthiol	46
3.2.3	Zusammenfassung der Reaktionen mit 1-Dodecanthiol.....	53
3.3	Reaktion von Cyanaten mit Benzylalkohol	54
3.3.1	Umsetzung von 4tbPC mit Benzylalkohol	54
3.3.2	Umsetzung von DCBA mit Benzylalkohol	57
3.3.3	Zusammenfassung und Vergleich der Reaktionen mit Benzylalkohol	65
3.4	Reaktionen von DCBA mit difunktionellen Verbindungen.....	66
3.4.1	Umsetzung von DCBA mit 4,4'-Thiodiphenol	66
3.4.2	Umsetzung von DCBA mit 4,4'-Dimercaptodiphenylsulfid.....	71
3.5	Aktivierungsenergien.....	74
4	Zusammenfassung und Ausblick	79

5	Experimenteller Teil	83
5.1	Herstellung der Proben	83
5.1.1	Umsetzungen mit 4-tert. Butylphenylcyanat	83
5.1.2	Umsetzungen des Dicyanates des Bisphenols A	84
5.2	Charakterisierung	86
5.2.1	GPC	86
5.2.2	HPLC	86
5.2.3	DSC	88
5.2.4	MALDI-TOF-MS	88
5.3	Chemikalien	89
6	Anhang	90
6.1	Verzeichnis der Abkürzungen und Symbole	90
6.2	Verzeichnis der Abbildungen	92
6.3	Verzeichnis der Tabellen	96
7	Literatur	97
8	Eigene Veröffentlichungen	102

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Mitte des 19. Jahrhunderts entwickelte J. W. Hyatt aus Campher und Cellulosenitrat den ersten Kunststoff, das Celluloid. Davor waren nur natürliche Polymere wie z.B. Proteine (Eiweiße) und Polysaccharide (Stärke) bekannt. Seit 1869 begann man diese natürlichen Polymere zu modifizieren.

Den ersten vollsynthetischen Kunststoff stellte 1907 Leo H. Baekeland (1863-1944) her. Das *Bakelit* ist ein Kondensationsprodukt aus Phenolen und Formaldehyd. Dabei entstehen je nach Reaktionsbedingungen Novolake oder Resole. Dies war der Ausgangspunkt der heutigen Polymerchemie. Diese Phenolharze sind in vielfältigen Anwendungen, z.B. als Bindemittel in Verbundmaterialien, zu finden. Bekannteste Beispiele für Kompositmaterialien sind Lamine, Formmassen, Lacke, Schleifmittel, Reibmaterialien etc.. Aufgrund ihrer Vernetzung sind ausgehärtete Phenolharze bei hohen Temperaturen nicht mehr verformbar. Diese Netzwerkpolymere gehören somit zur Klasse der Duromere (Duroplaste). Ihre charakteristischen Eigenschaften sind eine hohe Festigkeit, Steifigkeit, Zähigkeit, Wärmebeständigkeit und Härte.

Zur Klasse der Duromeren gehören neben den Phenol- und den Epoxidharzen auch die Cyanatharze aus denen Polycyanurate gebildet werden. Seit Anfang der 60er Jahre die ersten aromatischen Cyansäureester synthetisiert wurden und kommerziell erhältlich waren, fand die Bildung der Polycyanurate technisches Interesse. Niedrige Dielektrizitätskonstanten, eine geringe Feuchtigkeitsaufnahme bei gleichzeitig hohen Glastemperaturen und hoher thermischer Beständigkeit sind die Voraussetzungen für den Einsatz in der Elektroindustrie. Cyanatharze ersetzen dabei oft Epoxidharze zur Verbesserung der Eigenschaftsprofile [1]. Weitere Anwendungsmöglichkeiten finden sich in Strukturverbunden und in Spezialklebstoffen [2].

Ausgangsprodukte der Polycyanurate sind die Cyansäureester. Diese bilden in einem Stufenwachstumsprozess ein Netzwerk, dessen Verknüpfungspunkte durch eine Cyclotrimerisierung der Cyanatgruppen zu Cyanurat-Strukturen gebildet werden. Eine Katalyse der Reaktion kann beispielsweise durch Lewis-Säuren (z.B. ZnCl_2 , AlCl_3), Triethylamin, etc. stattfinden [3].

Gezielte Modifikationen der Eigenschaften dieser Polymere und deren Netzwerkstruktur lassen sich durch Coreaktion von Dicyanat-Monomeren mit verschiedenen difunktionellen und polyfunktionellen Monomeren erreichen. Eine umfassende Darstellung ist in [4] enthalten.

Des Weiteren gibt es eine Reihe von Untersuchungen zur Kinetik und zum Netzwerkaufbau bei der Reaktion von Dicyanaten mit Mono- [5, 6] und Diphenolen [5, 7].

Die Flammfestigkeit spielt eine wichtige Rolle beim Einsatz polymerer Werkstoffe. Polycyanurate besitzen auf Grund ihrer chemischen Zusammensetzung flammhemmende Eigenschaften, aber in Verbindung mit weiteren Komponenten müssen oftmals Flammfestmacher zugesetzt werden. Die beste Flammfestigkeit bei den kommerziell erhältlichen Cyanatharzen wird für T 10 (Bis(4-cyanatophenyl)thioether) und F 10 (2,2'-Bis(4cyanatophenyl)-1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropyliden) erhalten, was auf den vorliegenden Schwefel bzw. das Halogen Fluor zurückgeführt werden kann. Bei Blends von Cyanatharzen mit diesen Monomeren kann ein Anstieg der Flammfestigkeiten festgestellt werden [8].

Wie schon erwähnt, können Coreaktionen von Cyanaten mit mono- und difunktionellen Phenolen zur Modifikation ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften durchgeführt werden. Diese Reaktionen sollten auch mit Thiophenolen, aufgrund ihrer mit den Phenolen vergleichbaren chemischen Struktur, zu Eigenschaftsänderungen führen. Beim Einbau der Thiophenole in das Polymernetzwerk wäre eine Steigerung des Schwefelgehaltes und somit eine größere Flammfestigkeit möglich.

In der vorliegenden Arbeit soll nun die Reaktion eines Monocyanates mit Thiophenol untersucht werden, um genauere Daten zur Reaktion, wie ihrer Produkte und ihrer Reaktionskinetik, zu erhalten. Als Modellverbindung wird 4-tert-Butylphenylcyanat eingesetzt. Dabei wird der Einfluss des Comonomers durch den Einsatz unterschiedlicher Eduktverhältnisse auf die Reaktion und die Produktbildung untersucht. In einem weiteren Schritt wird ein Kinetikmodell entwickelt. Zur Produktanalytik wird ein MALDI-TOF-Massenspektrometer eingesetzt.

Basierend auf diesen Ergebnissen wird als weitere Modellverbindung ein difunktionaler Cyansäureester, das Dicyanat des Bisphenols A (DCBA), eingesetzt und mit dem gleichen Comonomer (Thiophenol) umgesetzt. Zum Vergleich werden die Untersuchungen mit weiteren monofunktionellen Thiolen und Alkoholen, wie 1-Dodecanthiol und Benzylalkohol, als Comonomere durchgeführt. Des Weiteren werden difunktionelle Thiole und Phenole als Reaktionspartner eingesetzt. Der Hauptaspekt ist die massenspektrometrische Analyse der gebildeten Netzwerke der Copolymere.

Eine Bestimmung der Aktivierungsenergien der untersuchten Reaktionen erfolgt durch Differential Scanning Calorimetry.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Chemie der Polycyanurate

2.1.1 Synthese von Cyansäureestern

Schon 1845 wurden von Wöhler erste Versuche zur Darstellung von Cyansäureestern unternommen. Durch Einwirken von Cyansäure-Dämpfen auf Alkohol erhielt er allerdings, wie er später feststellte, nicht den erhofften Cyansäureester, sondern eine Verbindung, die er Allophansäure ($\text{H}_2\text{N-CO-NH-COOH}$) nannte [9]. Auch Cloez (1857, Einwirken von Chlorcyan auf eine alkoholische Natriumethylatlösung [10]), Mulder (1884, Abspaltung von Schwefelwasserstoff aus Thiocarbamidsäure-Oethylester [11]) und Sandmeyer (1886, Umsetzung von Ethylhypochlorid mit Kaliumcyanid [12] sowie Nef [13], Hantzsch und Mai [14] (1895, Einwirkung von Halogencyanen auf Alkoholate und Phenolate) blieben erfolglos [9].

Aufgrund ihrer leichten Isomerisierung zu Isocyanaten sowie der Trimerisierung zu Cyanuraten schien es nicht möglich, Cyansäureester zu synthetisieren [9].

Erst 1960 gelang Stroh und Gerber aus den entsprechenden sterisch gehinderten Phenolen und Chlorcyan die Synthese von Cyansäure-(2,6-di-tert.-butyl)-phenylester [15, 16]. In diesem Fall wird die Reaktion des gebildeten Cyanates mit Phenolat zum Imid sowie die Trimerisierung zum Cyanurat durch die abschirmende Wirkung der tert. Butylgruppen verhindert.

1964 wurden zwei weitere Methoden zur Darstellung von Cyansäureestern entwickelt. Mit der Thiatriazol-Methode synthetisierten D. Martin [17] und K. A. Jensen [18] unabhängig voneinander hochreine Cyansäureester. Diese werden durch die Abspaltung von Stickstoff und Schwefel bei der Thermolyse von 5-Aryloxy-1,2,3,4-thiatriazolen erhalten. Diese Methode ist im Prinzip für jede mit Thiophosgen acylierbare aromatische Hydroxylgruppe geeignet. Die Ausbeuten sind praktisch quantitativ. Ein Nachteil der Methode ist, dass sich keine polyfunktionellen Cyanate darstellen lassen, da Bishydroxyverbindungen mit Thiophosgen leicht Polythionkohlen säureester bilden.

Schon 1963 entwickelten E. Grigat und R. Pütter die Halogencyan-Methode [19, 20, 21]. Wie bereits in früheren Arbeiten [10, 13, 14, 16, 22, 23] beschrieben, werden

auch bei dieser Methode Alkoholate bzw. Phenolate mit Halogencyan in Gegenwart einer Base umgesetzt (s. Abb. 2.1).

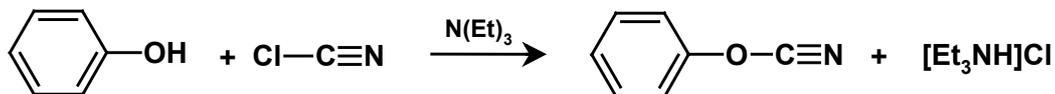


Abb. 2.1: Umsetzung von Phenol mit Chlorcyan zu Phenylcyanat nach der Halogencyan-Methode [1].

Damit eine Addition der Hydroxylkomponente an bereits gebildetes Cyanat zum Kohlensäurediesterimid verhindert wird, werden nur äquimolare Mengen eingesetzt um einen Überschuss an Alkoholat bzw. Phenolat zu vermeiden. Die geringe Menge an reaktionsfähigen Alkoholat- bzw. Phenolat-Anionen reagiert nun mit einem Überschuss an Halogencyan. Die stärkere Elektrophilie des Halogencyans im Vergleich zum Cyansäureester bevorzugt die Bildung von weiterem Cyansäureester anstelle der Addition zum Imid [19]. Als Basen werden tertiäre Amine eingesetzt und als Halogencyan-Komponente sind Chlor- und Bromcyan geeignet. Chlorcyan ist Bromcyan allerdings vorzuziehen, da aufgrund der geringeren Nukleophilie des Chlorid-Ions weniger Nebenreaktionen ablaufen.

2.1.2 Di- und Polycyanate

Das 2,2-Bis(4-cyanatophenyl)propan (Dicyanat des Bisphenols A, DCBA) war das erste kommerziell erhältliche Cyanat-Monomer (s. Abb. 2.2). Es wurde in den 60er Jahren erstmals synthetisiert und von der Bayer AG auf der Basis der Halogencyan-Methode von Grigat und Pütter industriell hergestellt. Die

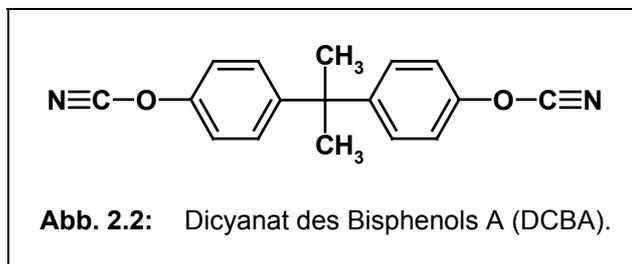


Abb. 2.2: Dicyanat des Bisphenols A (DCBA).

Dicyanat-Prepolymere wurden unter dem Namen ‚Triazin A‘ bekannt [24].

Nach diesem von der Bayer AG entwickelten Prinzip wurde eine größere Zahl von Di- und Polycyanaten synthetisiert. Die Dicyanate sind bei Raumtemperatur im allgemeinen kristallin und besitzen einen scharfen Schmelzpunkt (z.B. Schmp.

(DCBA) 81,5-82°C). Die meisten Polycyanate sind harzartige Stoffe [25]. Sie sind in der Regel in den gebräuchlichsten organischen Lösungsmitteln leicht löslich [26]. Beim Erhitzen findet in fast allen Fällen eine Eigenvernetzung durch Polycyclotrimerisierung statt [25]. Auf die Cyclotrimerisierung wird im nächsten Kapitel (s. 2.1.4) näher eingegangen.

Diese Produkte der Polycyclotrimerisierung besitzen nach vollständigem Umsatz der funktionellen Gruppen eine sehr hohe Formbeständigkeit in der Wärme, eine sehr gute Resistenz gegen chemische Angriffe und sehr gute elektrische Eigenschaften [25, 27]. Eine Änderung dieser Eigenschaften ist durch Modifizierung des Grundgerüsts möglich. Fluorsubstitution im aliphatischen Gerüst der Polycyanate bedingt eine relative Elastizität in den Polymeren. Gute Adhäsion zu verschiedenen Materialien zeichnet Bor-haltige Cyanat-Polymere aus [26].

Durch die Kombination von DCBA mit Bismaleinimid entstanden die Bismaleinimid-Triazin-Harze (BT-Harze). Durch Zusatz von weiteren Monomeren, Oligomeren etc. lassen sich auch hier gezielt die Eigenschaften (Wärmebeständigkeit, Isolationswiderstand, Abriebfestigkeit,...) verändern. Verwendung finden BT-Harze in Schichtpressstoffen, Laminaten, Prepregs, Pulverlacken etc. [28].

2.1.3 Reaktionen der Cyansäureester

2.1.3.1 Reaktionen mit OH-haltigen Verbindungen

Das Kohlenstoffatom in der OCN-Gruppe ist stark elektrophil. Dies wird durch die Elektronegativität der Nachbaratome bedingt. Dadurch ist eine Addition nukleophiler Reaktionspartner schon bei recht milden Bedingungen möglich. Die Reaktion kann sowohl sauer als auch basisch katalysiert werden [29].

Aromatische Cyansäureester (1) setzen sich mit Wasser (2a) in Gegenwart von Säure glatt zu Carbamidsäureestern (3a) um (s. Abb. 2.3) [4].

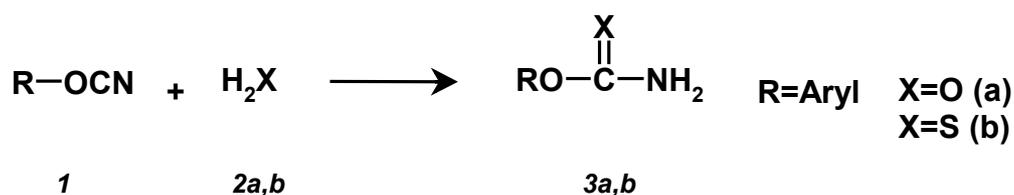


Abb. 2.3: Reaktion von Cyansäureestern mit Wasser bzw. Schwefelwasserstoff [4, 31].

Bei der Umsetzung mit Alkoholen (4a) bilden sich Kohlensäure-alkylester-arylesterimide (5a) (s. Abb. 2.4). Die Addition von Phenolen (4b) führt zu Kohlensäure-diarylester-imiden (5b) (s. Abb. 2.4). Je nach Wahl der Phenole können sich symmetrische oder unsymmetrische Imide bilden. Bei einer Zersetzung der Imide, z.B. durch Hitze, erhält man wieder Phenol und Cyanat. Es wird dabei immer das stärker saure Phenol abgespaltet [4, 29].

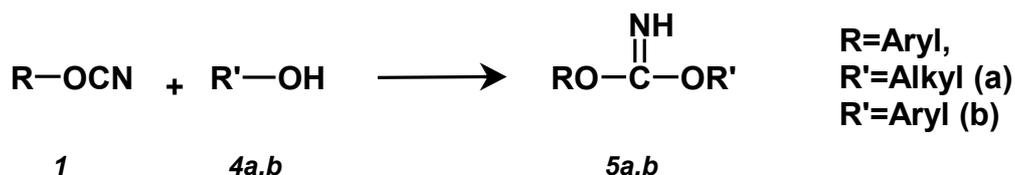


Abb. 2.4: Reaktion von Cyansäureester mit Alkoholen und Phenolen [4].

2.1.3.2 Reaktionen mit SH-haltigen Verbindungen

Die Reaktion von Cyansäureestern mit SH-haltigen Verbindungen (Thiolen und Thiophenolen) läuft fast analog zu den Umsetzungen mit Alkoholen und Phenolen ab. Da Schwefel im Vergleich zu Sauerstoff eine größere Nucleophilie besitzt, kann bei den Additionsreaktionen oft auf einen Katalysator verzichtet werden. Durch Basenkatalyse (z.B. Triethylamin) kann die Reaktion allerdings beschleunigt werden [30].

Schwefelwasserstoff (2b) addiert sich an Cyanate (1) einheitlich und fast quantitativ zu Thiocarbamidsäure-O-estern (3b) (s. Abb. 2.3). Für die Addition von Thiolen (6a,b) an Cyansäureester ist die Bildung von Thiokohlensäure-diester-imiden (7a,b) beschrieben. Beim Zerfall dieser Imide entstehen Thiocyanate (9a,b) und die entsprechenden Hydroxylverbindungen (8) (s. Abb. 2.5) [31].

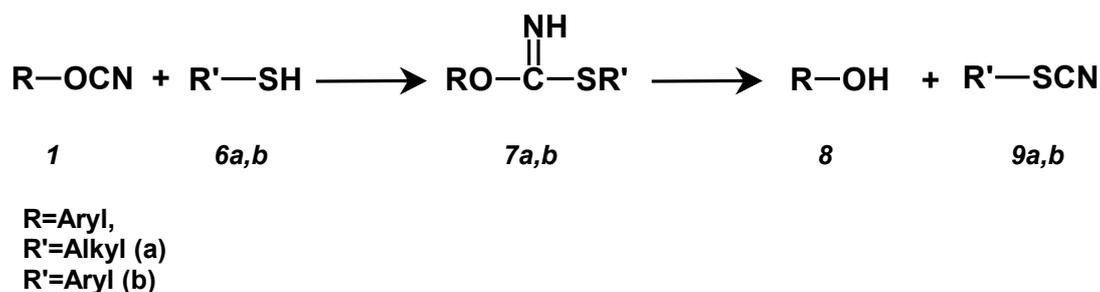


Abb. 2.5: Reaktion von Cyansäureestern mit Thiolen [31].

2.1.4 Cyclotrimerisierung

Die Cyclotrimerisierung zu 2,4,6-Trisaroxy-1,3,5-triazinen ist eine der wichtigsten Reaktionen der aromatischen Cyansäureester. Die Reaktion läuft nur in Gegenwart eines Katalysators ab. Absolut reine Cyansäureester sind selbst bei höheren Temperaturen nicht reaktiv [32]. Katalytisch wirken können synthesebedingte Spuren an eingesetzten Phenolen (in normal gereinigten Dicyanaten kann der Phenol-Rückstand bei 0,5 bis 1,5 % liegen [32]), Feuchtigkeitsspuren, oder auch Lewis-Säuren wie ZnCl_2 oder AlCl_3 [30, 32].

Der erste Reaktionsschritt der Cyclotrimerisierung ist die Addition eines Phenols (bzw. Alkohols) an die Cyanatgruppe unter Bildung eines Kohlensäurediesterimids wie in Abb. 2.4 dargestellt ist [29, 32]. In weiteren Schritten bildet sich der Triazin-Ring aus. In der Literatur werden dafür zwei verschiedene Mechanismen diskutiert. Bei Route A (s. Abb. 2.6) wird angenommen, dass ein Kohlensäurediesterimid mit zwei Cyanatgruppen unter Abspaltung eines Phenols einen Triazin-Ring ausbildet [6, 29, 32].

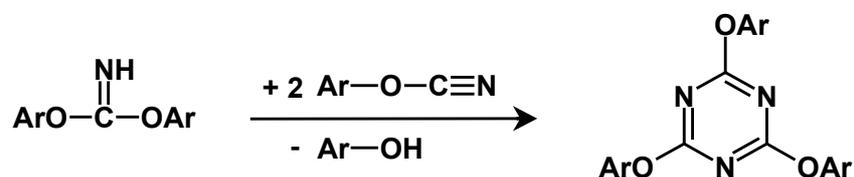


Abb. 2.6: Mechanismus der Cyclotrimerisierung, Route A [6, 29, 32].

Der zweite mögliche Mechanismus beruht auf der schrittweisen Addition von zwei weiteren Kohlensäurediesterimiden unter jeweiliger Abspaltung von Phenol (s. Abb. 2.7) [6]. Bei einem Phenol-Anteil > 5 Mol-% konnte durch kinetische Untersuchungen festgestellt werden, dass bevorzugt Route B abläuft. Bei einem geringeren Phenol-Anteil wurden keine Unterschiede in der Kinetik festgestellt [29].

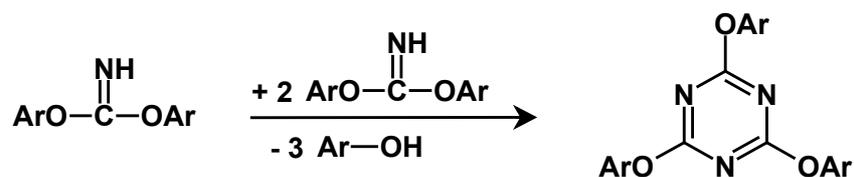


Abb. 2.7: Mechanismus der Cyclotrimerisierung, Route B [29].

Beiden Mechanismen gemeinsam ist die Bildung eines Kohlensäurediesterimids als erstes Zwischenprodukt und die Ausbildung eines Triazin-Rings unter Phenol-Abspaltung. Der Unterschied besteht in der Zahl der abgespalteten phenolischen OH-Gruppen im zweiten Reaktionsschritt. Dies hat Auswirkungen auf die Struktur der Cyanurate, die aus unsymmetrischen Diimiden entstehen.

In Abb. 2.8 sind die verschiedenen Substitutionsmuster der beiden Mechanismen dargestellt. Die Bildung der jeweiligen Produkte ist abhängig von der Spaltungsrichtung der Diimide, die wiederum (wie schon in Kapitel 2.1.3.1 erwähnt) von der Säurestärke der Phenole abhängig ist. Bei Route A sind somit zwei Produkte denkbar: Einmal ein Cyanurat mit drei gleichen Substituenten unter Abspaltung des (katalytisch) eingesetzten Phenols vom Imid und einmal ein Cyanurat, das sich in einem Substituenten unterscheidet. Da bei Einsatz von drei Diesterimiden bei Route B auch drei Phenol-Abspaltungen stattfinden müssen, sind somit alle vier Substitutionsmuster möglich, die sich aus der Cyanat-Grundstruktur und dem Phenol bilden können.

Auf die Bildung von Netzwerken durch die Reaktion von di- und polyfunktionellen Cyansäureestern mit Phenolen hat der Mechanismus ebenfalls Einfluss. Im nächsten Kapitel wird dies näher behandelt.

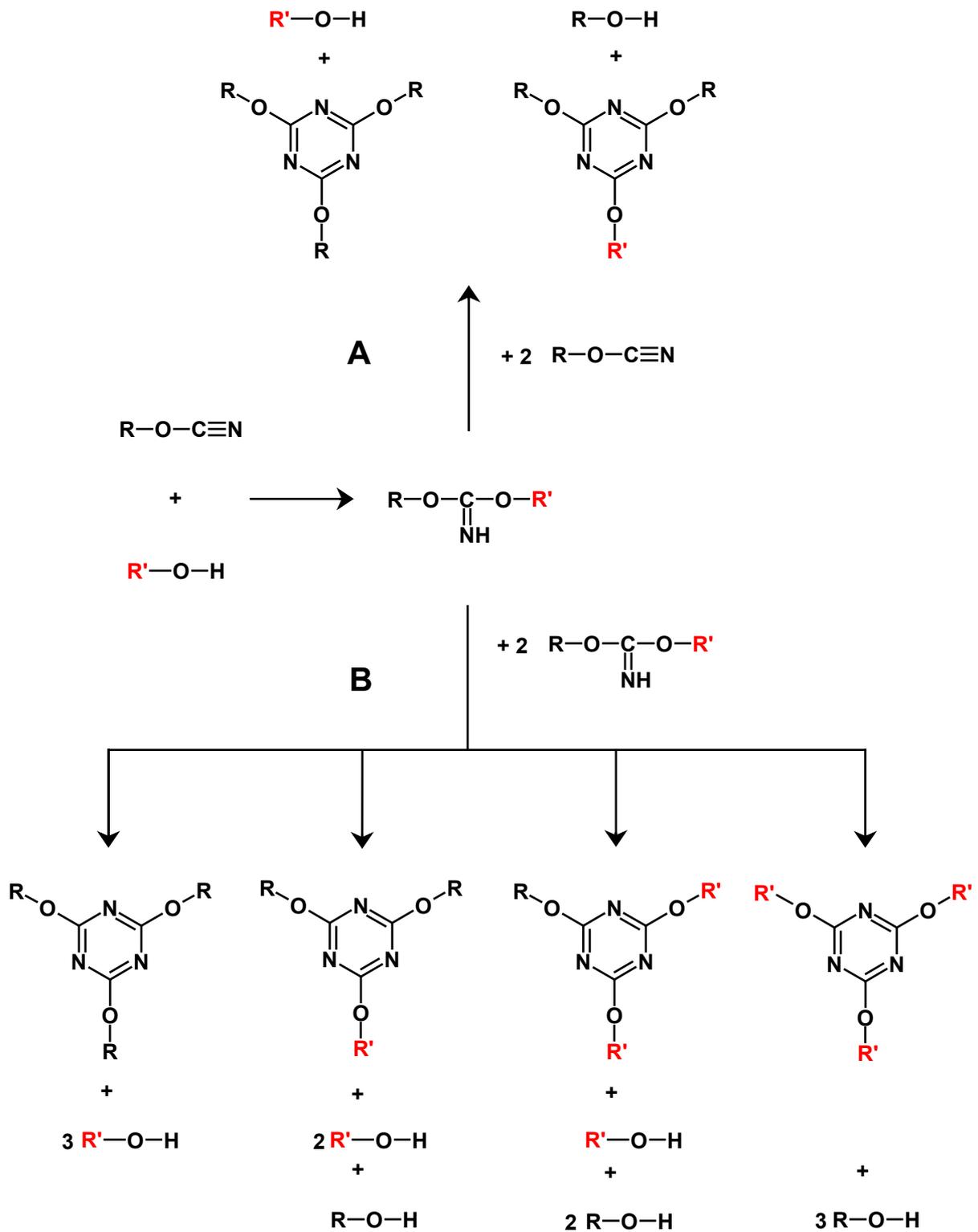


Abb. 2.8: Mögliche Reaktionsmechanismen zur Cyclotrimerisierung von Cyansäureestern mittels Phenol-Katalyse.

Alkylcyanate lagern sich sehr leicht in einer exothermen Reaktion zu Alkylisocyanaten um. Diese können teilweise zu Alkylisocyanuraten trimerisieren (s.

Abb. 2.9). Aufgrund dieser Neigung zur Isomerisierung haben die Alkylcyanate bisher keine große präparative Bedeutung und werden nicht zur Darstellung von 2,4,6-Trisalkoxy-1,3,5-triazinen herangezogen [33, 34].

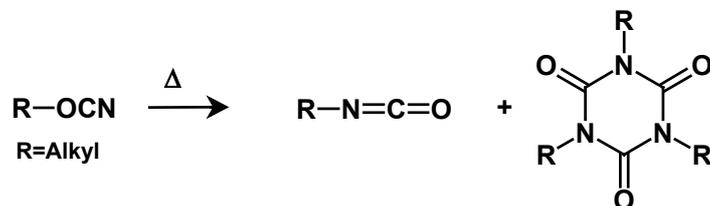


Abb. 2.9: Isomerisierung von Alkylcyanaten [9].

Neben den aromatischen Cyanaten und den Alkylcyanaten gibt es noch die Klasse der fluoraliphatischen Mono- und Dicyanate. Sie sind stabil, allerdings ist ihre Zahl noch nicht sehr groß [24, 35, 36].

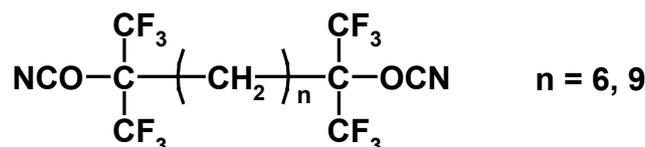


Abb. 2.10: Beispiel für ein fluoraliphatisches Dicyanat [35].

2.2 Polycyclotrimerisierung

Die Polycyclotrimerisierung von difunktionellen Cyansäureestern beginnt mit der Reaktion dreier Cyanatmonomere zu einem Triazin-Ring (s. Cyclotrimerisierung). Durch den Einsatz von Dicyanaten kann es durch Trimerisierung der zweiten freien funktionellen Gruppe zur weiteren Ausbildung von Verknüpfungspunkten kommen. Durch eine sog. Stufenwachstumsreaktion kommt es nun beginnend bei Monomeren niedriger Molmasse über den Zustand einer breiten Molmassenverteilung zum Gelpunkt mit einem definierten Umsatz an OCN-Gruppen. Anschließend erhält man bei Reaktion fast aller freien Cyanatgruppen ein Netzwerk mit makroskopischen Ausmaßen [5, 37].

In Abb. 2.11 ist eine solche Stufenwachstumsreaktion am Beispiel der Polycyclotrimerisierung eines aromatischen Dicyanates graphisch dargestellt.

2.2 Polycyclotrimerisierung

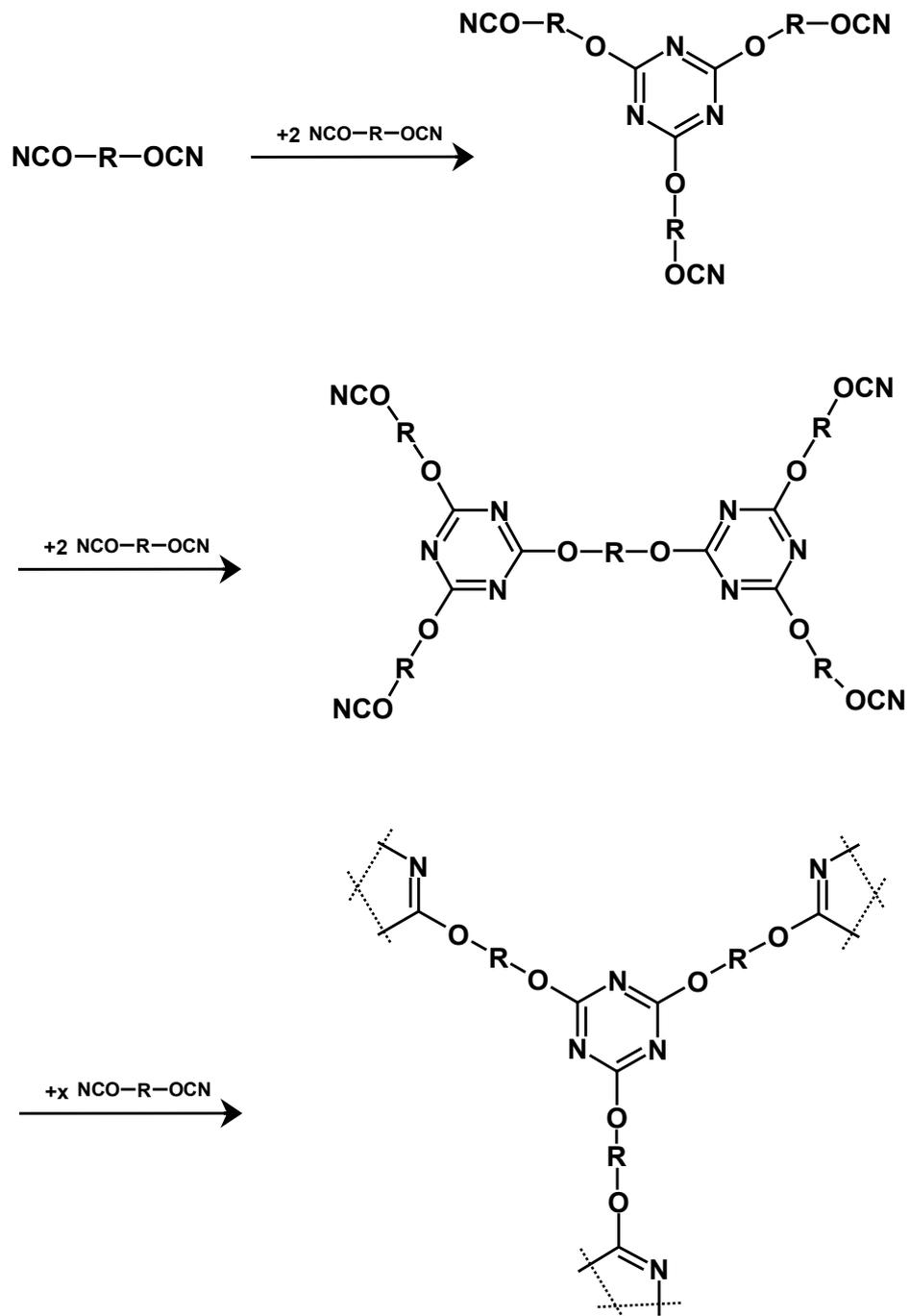


Abb. 2.11: Polycyclotrimerisierung aromatischer Dicyanate [5].

Eine Verarbeitung des vernetzten Polymers ist sehr schwierig, daher ist die Kenntnis des Gelpunktes sehr wichtig. Bis zum Gelpunkt bestehen die Prepolymere aus noch löslichen und schmelzbaren Bestandteilen, mit welchen eine Formgebung möglich ist. Bei steigendem Umsatz und somit auch steigendem Vernetzungsgrad nimmt

diese Fraktion stetig ab und es entstehen lösungsmittelfeste und thermisch gut beständige Polymere [38].

Neben der Reaktionskinetik solcher Reaktivharze sind auch die gewählten Reaktionsbedingungen entscheidend für die Gelierzeit (Reaktionszeit bis zum Erreichen des Gelpunktes oder auch B-Zeit [25]) und die Lage des Gelpunktes.

Es wurden zahlreiche theoretische Modelle entwickelt, um die Netzwerkbildung zu beschreiben. Nach Dusek [39] können diese Theorien in zwei Hauptkategorien eingeteilt werden: einmal in solche, welche die räumliche Ausdehnung der Moleküle nicht direkt berücksichtigen (Theorie der abstrahierten Netzwerke) und zum anderen in Computer-Simulationen zum Strukturaufbau im n-dimensionalen Raum.

Die erste Kategorie lässt sich noch einmal in statistische und kinetische Modelle unterteilen. Zu den statistischen Theorien gehören die Flory-Stockmeyer-Theorie [40, 41] sowie die Kaskaden-Theorie [42]. In beiden Theorien werden einzelne Struktureinheiten (Monomere oder andere Fragmente) sowie Zahl und Art von Bindungen betrachtet und mittels statistischer Gesetzmäßigkeiten können nun charakteristische Struktureinheiten des gebildeten Polymernetzwerkes berechnet werden.

In den kinetischen Modellen wird im Gegensatz zu den statistischen Modellen die Entstehungsgeschichte der Netzwerkbildung berücksichtigt. Hierbei werden Konzentrationsänderungen aller bei der Reaktion auftretender Spezies in Abhängigkeit von der Zeit bzw. dem Umsatz durch kinetische Differentialgleichungen beschrieben.

Eine Lösung der Differentialgleichungssysteme, die im Allgemeinen unendlich groß sind, kann näherungsweise numerisch, z.B. durch Monte-Carlo-Simulation, erfolgen.

2.3 Kinetik

In zahlreichen Arbeitskreisen wurde die Kinetik der Polycyclotrimerisierung von Cyansäureestern untersucht [5]. Ein Großteil der Arbeiten beschäftigte sich mit der Reaktion des Dicyanates des Bisphenols A (DCBA) [32, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49,

50, 51]. Daneben wurden auch Untersuchungen mit anderen di- und monofunktionellen Cyanaten durchgeführt [44, 46, 47, 52, 53, 54, 55].

Wie schon in Kapitel 2.1.4 gezeigt, ist der erste Schritt der Cyclotrimerisierung (ohne Zusatz eines Katalysators) die Bildung eines Kohlensäurediesterimids, welches aus dem eingesetzten Cyansäureester und einer phenolischen Hydroxylgruppe gebildet wird (siehe auch Abb. 2.4). Die Cyclotrimerisierung erfolgt erst in weiteren Schritten unter Phenol-Abspaltung. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist deshalb stark von der Konzentration der phenolischen Hydroxylgruppen abhängig. Der Einsatz von Katalysatoren kann sich ebenfalls beschleunigend auf die Cyanurat-Bildung auswirken. Es hat sich weiter gezeigt, dass fast jede Substanz einen katalytischen Einfluss auf die Reaktion ausübt [56]. Ein nahezu vollständiger Umsatz der Cyanatgruppen kann bei ausreichend hohen Temperaturen erreicht werden.

Bauer et al. [32] entwickelten ein kinetisches Schema. In der Bruttogleichung der Reaktionskinetik ist der Katalysatoreinfluss für niedrige Katalysator-Konzentrationen bereits enthalten. Simon und Gillham [53, 54] modifizierten dieses Schema und stellten folgendes Geschwindigkeitsgesetz für die Polycyclotrimerisierung von Cyanaten auf:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_1(1-\alpha)^2 + k_2\alpha(1-\alpha)^2 \quad 2.1$$

In diesem Zeitgesetz zweiter Ordnung beschreibt α den Umsatz an Cyanatgruppen und k_1 und k_2 sind die Geschwindigkeitskonstanten einer Reaktion zweiter Ordnung bzw. einer autokatalytischen Reaktion zweiter Ordnung. In Gleichung 2.2 ist ihre Temperaturabhängigkeit durch die Arrhenius-Gleichung angegeben.

$$k_{1,2} = A_{1,2} e^{-\left(\frac{E_{a1,2}}{RT}\right)} \quad 2.2$$

k_1 und k_2 beinhalten bereits, wie schon erwähnt, Effekte, die durch Verunreinigungen und katalytisch aktive Spezies [45] verursacht werden können. Sie sind also keine reinen Geschwindigkeitskonstanten. Es wurden Aktivierungsenergien von 35 bis 44 kJ/mol für k_1 und 88 bis 120 kJ/mol für k_2 ermittelt [45, 53, 54].

Bei ausreichend hoher Temperatur bzw. Katalysatorkonzentration kann die Startphase der Reaktion vernachlässigt werden und die Kinetik kann durch ein Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung beschrieben werden (siehe Gleichung 2.3) [32, 43].

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha) \quad 2.3$$

Die Geschwindigkeitskonstante beinhaltet auch hier Katalysator-Effekte und ist für den phenolkatalysierten Fall proportional zur Ausgangskonzentration der phenolischen Hydroxylgruppen [57].

2.4 Aktivierungsenergien

Zur Verfolgung der Kinetik vernetzender Stufenwachstumsreaktionen sind kalorimetrische Meßmethoden gut geeignet. Für die Bestimmung von Aktivierungsenergien E_a , Reaktionsordnungen n und Polymerisationsenthalpien ΔH_p unter Einsatz der Differential Scanning Calorimetry (DSC) entwickelten Crane et al. [58] eine Methode, die auf der Methode von Ellerstein [58, 59] basiert. Diese geht von der Annahme aus, dass die Arrhenius-Gleichung auch auf die folgende Kondensations-Reaktion angewendet werden kann:



Dabei stehen X und Y für funktionelle Gruppen, C stellt eine Verknüpfungsstelle und D ein flüchtiges Nebenprodukt dar. Daraus ergibt sich dann die Gleichung 2.5 unter Verwendung der Reaktionsordnung n , der Aktivierungsenergie E_a , der Gas-konstanten R , der absoluten Temperatur T , einer Konstanten A sowie der Reaktionszeit t und der Fraktion x :

$$\frac{dx}{dt} = A(1 - x)^n \exp(-E_a/RT) \quad 2.5$$

Crane zeigte nun mittels verschiedener mathematischer Operationen, dass an der charakteristischen Peaktemperatur $T=T^*$ der Wert für dH_p/dT maximal und somit die Entropie $S^*=d^2H_p/(dT^*)^2$ minimal wird. Man erhält damit folgende Beziehung:

$$\frac{d \ln \phi}{d(1/T^*)} = - \left[\frac{1}{n} \frac{E}{R} + 2T^* \right] \quad 2.6$$

Die Aktivierungsenergie einer Reaktion kann nun durch Messungen der gleichen Mischung unter Verwendung unterschiedlicher Heizraten ermittelt werden. Dabei werden die Heizraten ϕ halb-logarithmisch gegen die reziproken Peaktemperaturen ($1/T^*$) aufgetragen. Bedingung ist, dass $E/nR \gg 2T^*$ ist.

Diese Art der Auswertung von kalorimetrischen Messungen kann auch auf mehrstufige Reaktionen angewendet werden. Es werden allerdings nur dann richtige Bruttoaktivierungsenergien erhalten, wenn alle Teilreaktionen, deren Überlagerung die gemessene Bruttowärmetönung hervorruft, gleiches Temperaturverhalten zeigen.

2.5 MALDI-TOF-MS

Die Massenspektrometrie hat in der analytischen Chemie durch ihren hohen Informationsgehalt und ihre hohe Empfindlichkeit ihren festen Platz. Zuerst wurde sie nur zur Analyse niedermolekularer organischer Verbindungen eingesetzt. Durch den zur Überführung der Moleküle in die Gasphase notwendigen Verdampfungsschritt tritt in vielen Fällen ein Zerfall in kleinere Fragmente ein, der die Analyse größerer Moleküle behindert. Erst die Entwicklung neuer Ionisationstechniken, bei denen der Grad der Fragmentierung reduziert wurde, machte die Massenspektrometrie auch für die Polymeranalytik interessant.

Mit Methoden wie der Felddesorption (FD) [60], der Fast Atom-Bombardment (FAB) Technik [61] oder auch der Plasmadesorption (PD) [62] wurden Moleküle mit Molekulargewichten bis 10^4 Da ionisiert und detektiert.

Der Durchbruch für die Analyse großer Biomoleküle mittels Laserdesorption (LD) fand im Jahr 1988 durch die Einführung der matrixunterstützten Laser-Desorptions-Ionisations Flugzeit Massenspektrometrie (MALDI-TOF-MS) durch Tanaka [63], der 2002 den Nobelpreis für Chemie für seine Arbeiten zur weichen Laserdesorption (SLD) erhielt, sowie Karas und Hillenkamp [64], die die Methode zur Routineanwendung führten, statt.

MALDI fand schnell Eingang in eine Vielzahl von Anwendungsbereichen wie man an der Entwicklung von MALDI-PSD, Delayed Extraction und in neuen Präparationstechniken sieht [65, 66, 67].

Die ersten Anwendungen dieser sich schnell weiterentwickelnden Methode auf dem Gebiet der synthetischen Polymere wurde 1992 durch Bahr, Karas et al. [68, 69] und Danis et al. [70, 71] publiziert. Es folgten eine Reihe weiterer Arbeiten zu einer Vielzahl unterschiedlicher synthetischer Polymere.

Die Analyse mit einem MALDI-TOF-MS läuft, wie im Folgenden beschrieben, ab:

Die zu untersuchende Probe wird durch einen 100 bis 1000fachen Überschuss an einer Matrix (kleine aromatische Verbindungen wie z. B. Dithranol, Sinapinsäure, 2,5-Dihydroxybenzoesäure, etc.) verdünnt. Nach Auftragen auf einen Probenträger und Verdampfen des Lösungsmittels wird die Probe im Vakuum intensiven Impulsen kurzwelliger Laserstrahlung (z. B. N₂-Laser mit 337 nm) von wenigen Nanosekunden Länge ausgesetzt. Die ionisierten Probenmoleküle werden desorbiert, durch ein elektrisches Feld beschleunigt und im Flugzeitmassenspektrometer analysiert. Die Massentrennung kann dabei entweder im Reflektron- oder im Linear-Modus durchgeführt werden. Der Linear-Modus, der über den gesamten Massenbereich eingesetzt werden kann, hat jedoch eine geringere Auflösung im Vergleich zu dem hochauflösenden Reflektron-Modus, der nur bis zu einem Massenbereich von 10.000 amu einsetzbar ist. In Abb. 2.12 ist der schematische Aufbau eines MALDI-Spektrometers dargestellt.

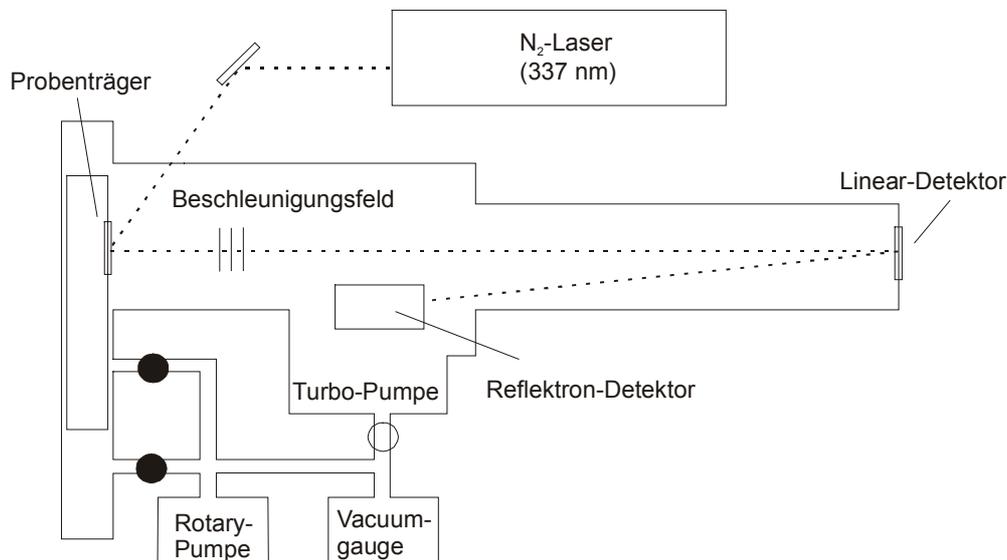


Abb. 2.12: Schematische Darstellung eines MALDI-Spektrometers [68].

MALDI-TOF-MS ist somit neben der Gelpermeationschromatographie (GPC) und der Viskosimetrie eine weitere Methode zur Bestimmung von Molekulargewichts-

2.5 MALDI-TOF-MS

verteilungen oder der chemischen Feinstruktur. Daneben ist sie durch ihren Absolutcharakter auch zur Massenbestimmung einsetzbar.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Reaktion von Cyanaten mit Thiophenol

Der Einfluss von Phenolen auf die Polymerisierung von Cyanaten wurde in verschiedenen Arbeiten [5, 6, 7, 32, 73] untersucht. Dabei wurden als Modellverbindungen hauptsächlich 4-tert. Butylphenylcyanat (4tbPC) als monofunktionelles Cyanat sowie als Dicyanat 2,2-Bis(4-cyanatophenyl)propan (DCBA) eingesetzt.

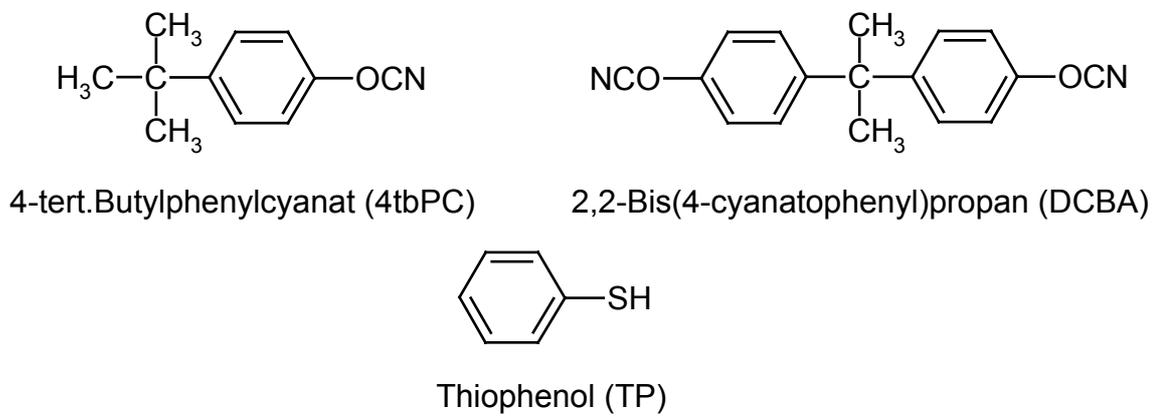


Abb. 3.1: Strukturen der eingesetzten Cyanat-Modellverbindungen sowie von Thiophenol.

Im Folgenden wird nun untersucht inwieweit Thiophenol gleichen oder ähnlichen Einfluss wie Phenol auf diese beiden Verbindungen ausübt.

3.1.1 Umsetzung von 4-tert. Butylphenylcyanat mit Thiophenol

In einem ersten Schritt wurden gleiche molare Mengen von 4tbPC und Thiophenol ($R\text{-OCN} / R\text{-SH} = 1:1$) eingesetzt und bis zum vollständigen Umsatz der Cyanat-Komponente thermisch behandelt. Anschließend wurden die Reaktionsprodukte massenspektrometrisch (s. Abb. 3.2) bestimmt und danach chromatographisch getrennt (s. Abb. 3.3).

3.1 Reaktion von Cyanaten mit Thiophenol

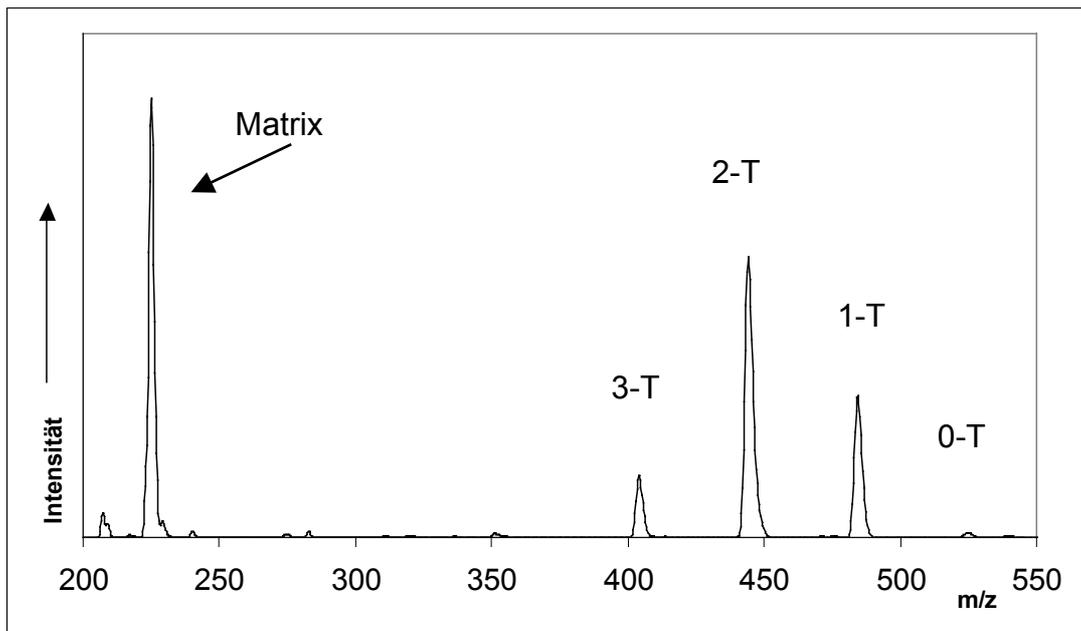


Abb. 3.2: Ausschnitt aus einem MALDI-TOF Spektrum des Reaktionsgemisches von 4tbPC und TP bei einem eingesetzten Eduktverhältnis von 50/50 nach vollständigem Umsatz der Cyanat-Komponente.

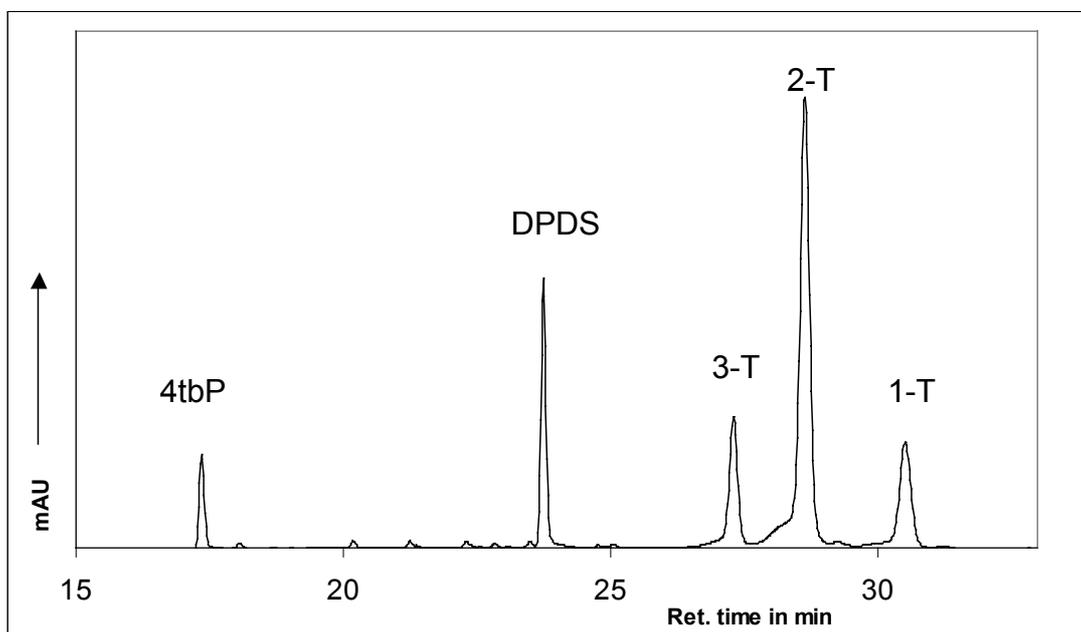


Abb. 3.3: Ausschnitt aus einem Flüssigchromatogramm des Reaktionsgemisches von 4tbPC und TP bei einem eingesetzten Eduktverhältnis von 50/50 nach vollständigem Umsatz der Cyanat-Komponente.

Neben dem unsubstituierten 2,4,6-Tris(4-tert.butylphenoxy)-1,3,5-triazin (0-T, Molmasse $M=525$) erhält man im Massenspektrum auch die einfach- (1-T, $M=485$) zweifach- (2-T, $M=445$) und dreifach- (3-T, $M=405$) substituierten Triazin-Ringe. Man findet also alle vier möglichen Substitutionsmuster, die sich aus dem eingesetzten Cyanat und Thiophenol (TP) bilden können. Als Abspaltungsprodukt erhält man 4-tert. Butylphenol (4tbP). Ein weiteres Produkt dieser Umsetzung ist Diphenyldisulfid (DPDS). Es fällt als Nebenprodukt an und entsteht durch eine Oxidationsreaktion aus Thiophenol.

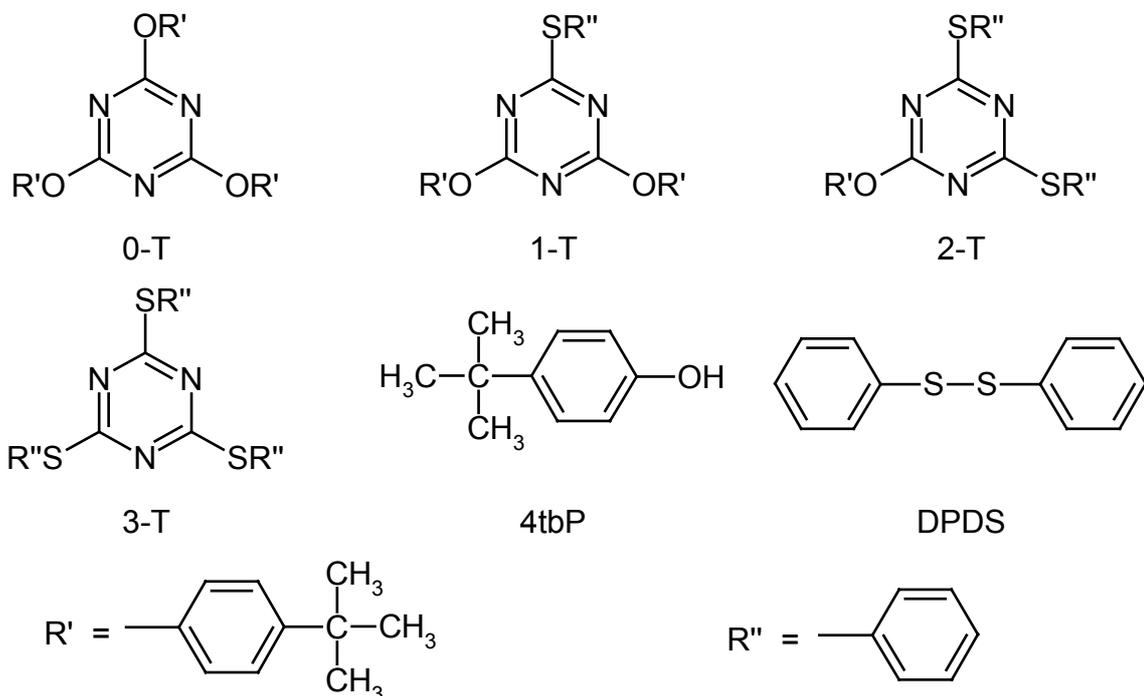


Abb. 3.4: Molekülstrukturen, der bei der Umsetzung von 4tbPC mit TP entstandenen Produkte.

In Abb. 3.5 ist ein Schema dieser Reaktion abgebildet. In einem ersten Schritt bildet sich aus dem Cyansäureester und dem Thiol ein Thiokohlensäure-diester-imid **1b**. Durch Addition mit einem weiteren Imid **1b**, können sich die Strukturen **2b** und **2c** unter Abspaltung eines Phenol bzw. des Thiophenols bilden. Die Struktur **2b** kann auch durch Addition eines Cyanates an das Imid **1b** gebildet werden. Die Strukturen **3b - 3e** entstehen in einer weiteren Stufe der gleichen Reaktion. Zur Stabilisierung findet eine Cyclisierung unter Phenol- bzw. Thiophenol-Abspaltung zu den Triazinen **0-T** bis **3-T** statt. Ein weiterer Weg zur Bildung des unsubstituierten Triazins **0-T** besteht in der Addition des abgespaltenen 4tbP an ein Cyanat unter Bildung des

3.1 Reaktion von Cyanaten mit Thiophenol

Imids **1a**. Durch weitere Addition von Cyansäureester kann die Struktur **3a** entstehen, die zum Triazin **0-T** trimerisiert.

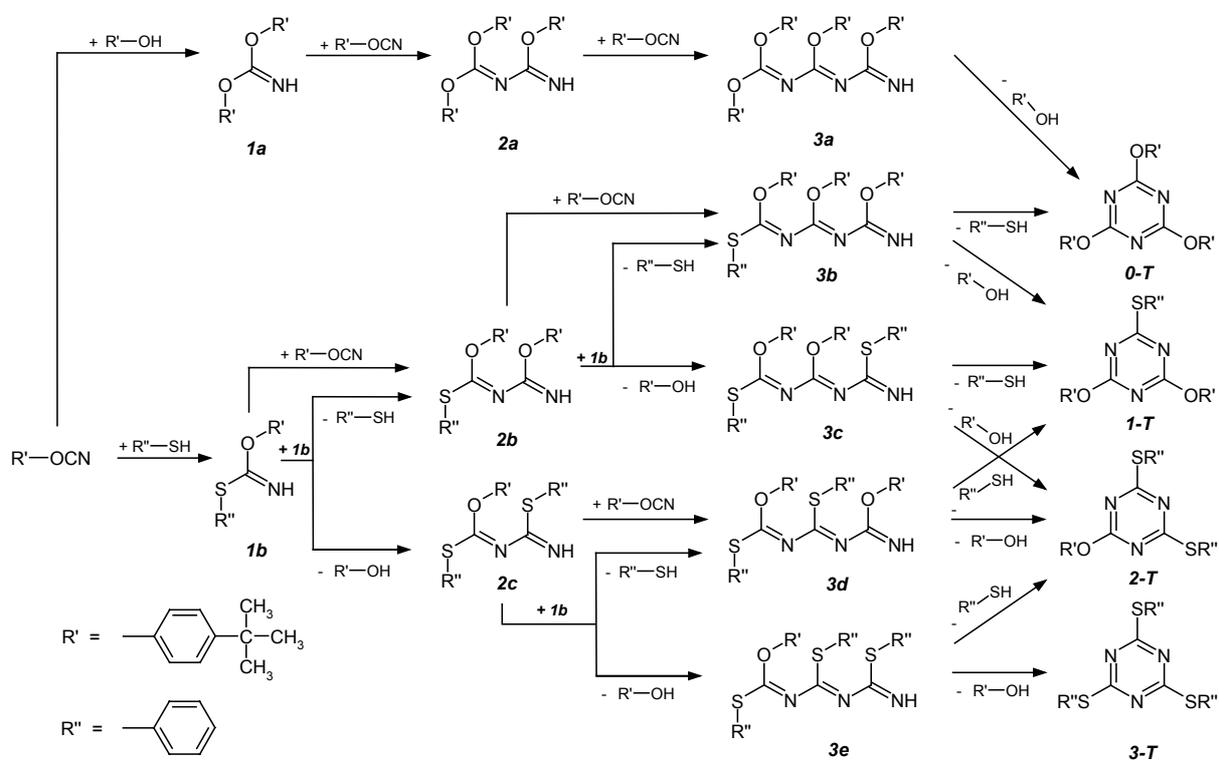


Abb. 3.5: Reaktionsschema zur stufenweisen Bildung von substituierten Triazinen aus 4tbPC und TP.

Zur weiteren Untersuchung der Reaktion zwischen 4tbPC und TP wurden die Edukte in neun unterschiedlichen molaren Verhältnissen miteinander umgesetzt. Es wurden folgende Mischungsverhältnisse von 4tbPC zu TP gewählt: 98/2, 80/20, 70/30, 66/34, 60/40, 40/60, 34/66, 30/70, 20/80 in Mol-%. Die Reaktion wurde bis zu einem vollständigen Umsatz der Cyanat-Komponente durchgeführt. Die Reaktionskontrolle erfolgte durch Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC).

Alle erhaltenen Reaktionsgemische wurden mittels MALDI-TOF-MS qualitativ untersucht. Die Abb. 3.6 zeigt die MALDI-Spektren mit ansteigendem Thiol-Gehalt.

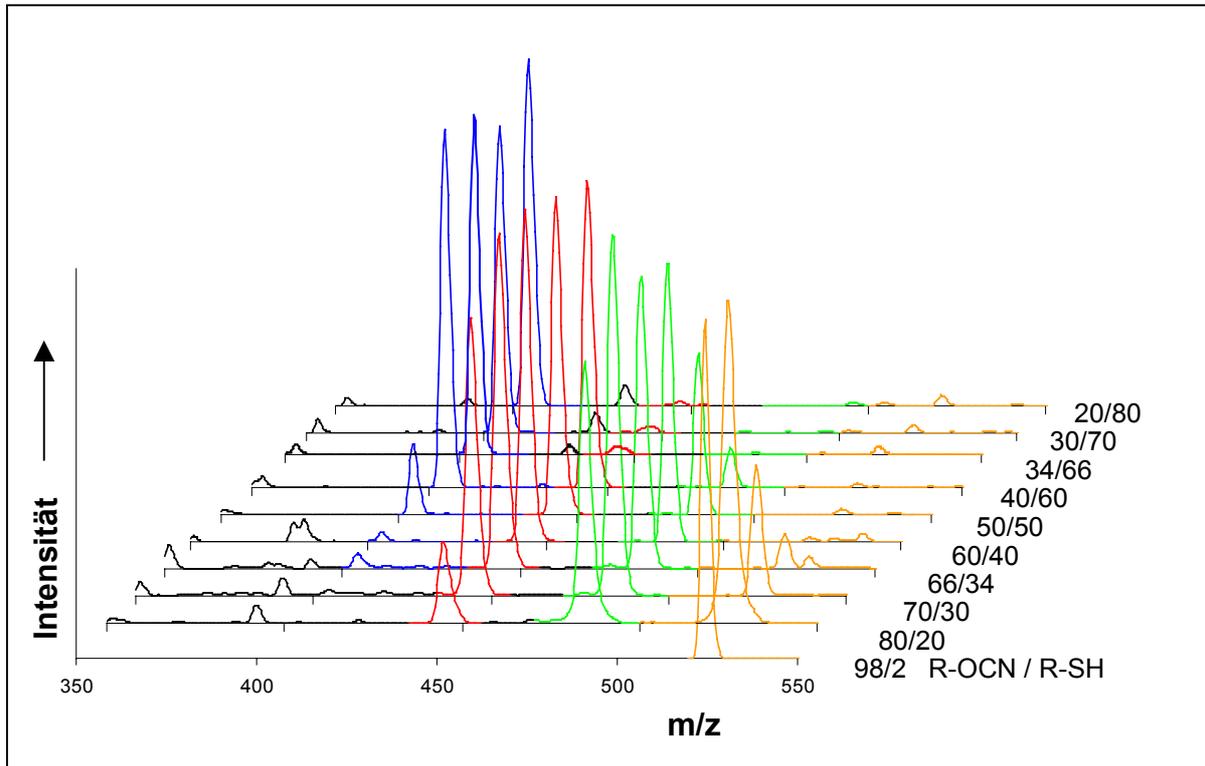


Abb. 3.6: Ausschnitte aus den MALDI-TOF Spektren der Reaktionsgemische von 4tbPC mit TP bei Einsatz von 10 unterschiedlichen Eduktverhältnissen.

Es wurden folgende Verteilungen der vier verschiedenen Triazine gefunden:

Bei Einsatz einer katalytischen Menge Thiophenol von etwa 2 Mol-% entsteht reines 2,4,6-Tris(4-tert.butylphenoxy)-1,3,5-triazin. Die Substitution einer 4-tert. Butylphenolatgruppe durch eine Thiophenolatgruppe ist nicht nachweisbar. Dieses unsubstituierte Triazin ist bis zu einem OCN/SH-Verhältnis von 1:1 zu finden.

Einfachsubstituiertes Triazin (1-T) mit einer Molmasse von $M=485$ wurde bei einem Verhältnis von Cyanat zu Thiol von 80/20 detektiert. Im Massenspektrum ist eine fast konstante Peakhöhe zu erkennen, die ab einem Verhältnis von 50/50 absinkt und bei OCN/SH=30/70 verschwunden ist.

Fast parallel zu dieser Peakentwicklung verläuft die Detektion des zweifachsubstituierten Triazins (2-T, $M=445$). In diesem Fall befindet sich das Peakmaximum bei einem Anteil des Cyanates von 50 Mol-%.

Dreifachsubstituiertes Triazin (3-T, $M=405$) wird bei einem Verhältnis von 66/34 schwach detektiert. Die Peakhöhe steigt in diesem Fall mit steigendem Thiol-Anteil stark an.

3.1 Reaktion von Cyanaten mit Thiophenol

Die bei der chromatographischen Analyse neben den substituierten Triazinen zusätzlich isolierten Verbindungen wie das Abspaltungsprodukt 4-tert. Butylphenol, das Nebenprodukt Diphenyldisulfid sowie unumgesetztes Thiophenol konnten durch MALDI-TOF-MS nicht nachgewiesen werden, da keine Ionisierung stattfand. Auch eine Detektion des eingesetzten Cyanates als Monomer konnte nicht erreicht werden.

Da MALDI-TOF-MS aufgrund der Art der Messmethode nur qualitative Aussagen zulässt, wurde zur quantitativen Analyse die Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC) ausgewählt.

In Abb. 3.7 sind die Chromatogramme der zehn verschiedenen Reaktionsgemische abgebildet. Sie sind mit ansteigendem Thiophenol-Gehalt angeordnet. In Tab. 3.1 sind die Retentionszeiten der entstandenen Produkte aufgelistet (in Kap. 5.2.2 a) ist das verwendete Gradientenprogramm dargestellt).

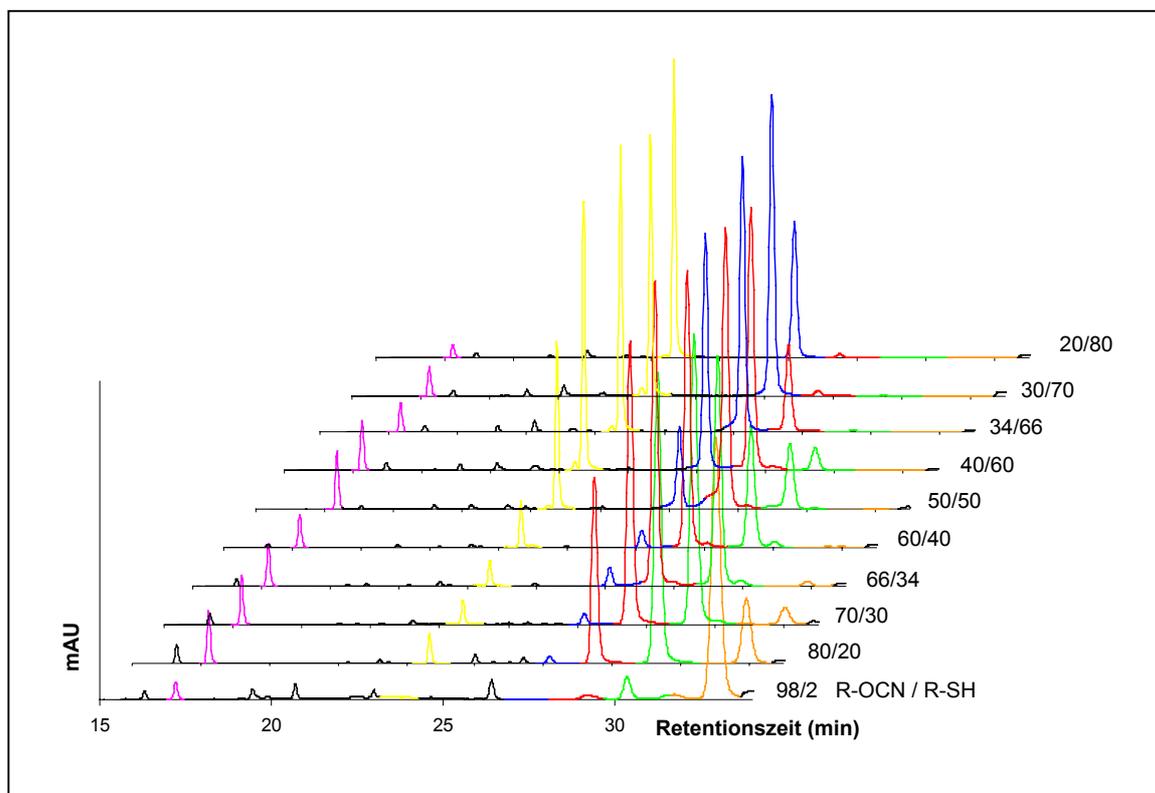


Abb. 3.7: Ausschnitte aus den Chromatogrammen der Reaktionsgemische von 4tbPC mit TP bei Einsatz von 10 unterschiedlichen Eduktverhältnissen.

Tab. 3.1: Retentionszeiten der Produkte aus den Umsetzungen von 4tbPC mit TP

Substanz	Retentionszeit (min)
4-tert. Butylphenol (4tbP)	17,3
Diphenyldisulfid (DPDS)	23,8
3-fach substituiertes Triazin (3-T)	27,4
2-fach substituiertes Triazin (2-T)	28,8
1-fach substituiertes Triazin (1-T)	30,5
unsubstituiertes Triazin (0-T)	33,2
4-tert. Butylphenylcyanat (4tbPC)	21,0
Thiophenol (TP)	24,9

Durch die unterschiedliche UV-Aktivität der einzelnen Substanzen und durch die Verwendung eines Filterphotometers zeigen die Chromatogramme selbst auch nur ein qualitatives Bild. Durch Kalibrierung mit den isolierten Produkten erfolgte eine quantitative Auswertung.

In der nächsten Abbildung (Abb. 3.8) ist der Anteil der verschiedenen Triazine im Reaktionsgemisch gegenüber der Ausgangskonzentration der Thiol-Komponente aufgetragen. Die Werte wurden auf den summierten Anteil der OH- und SH-Gruppen normiert. Es zeigt sich, dass die quantitative Verteilung der Reaktionsprodukte sehr stark von dem Ausgangsverhältnis von Cyanat zu Thiol abhängig ist. Geringe Mengen an Thiol führen zu hohen Ausbeuten an den überwiegend aryloxy-substituierten Triazinen 0-T und 1-T. Die arylsulfid-substituierten Triazine 2-T und 3-T treten, wie erwartet, erst bei höheren Ausgangskonzentrationen von Thiophenol in größerer Menge auf.

3.1 Reaktion von Cyanaten mit Thiophenol

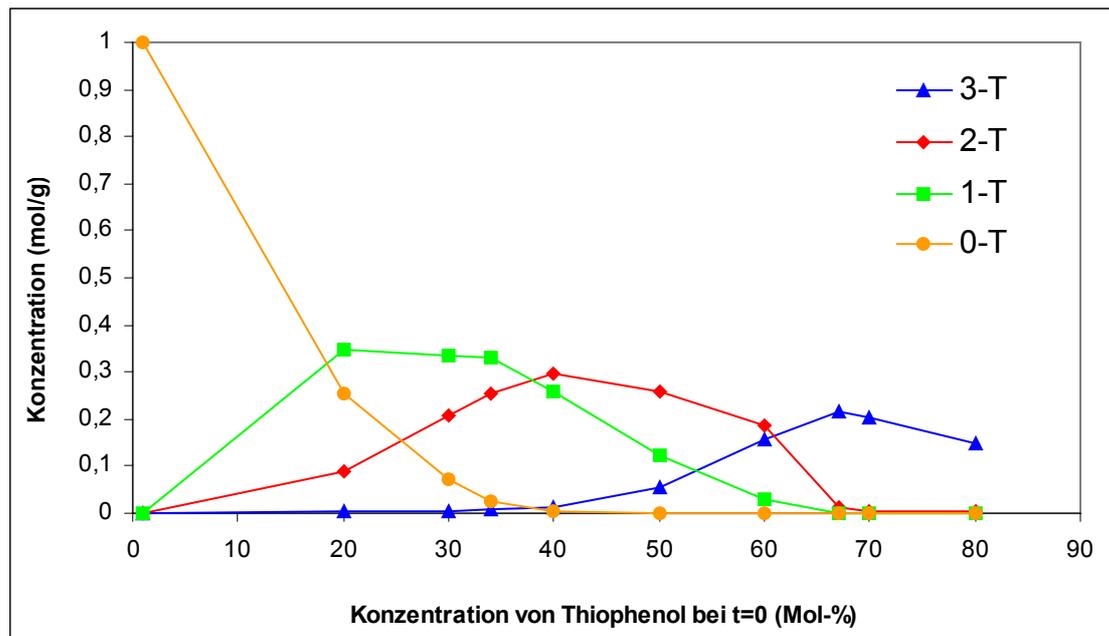


Abb. 3.8: Normierter Anteil der vier Triazine im Reaktionsgemisch der Umsetzung von 4tbPC mit TP bei Einsatz verschiedener Eduktverhältnisse in Abhängigkeit von der Ausgangskonzentration des eingesetzten Thiophenols.

Der Anteil an abgespaltenem 4tbP steigt mit steigender Menge Thiol, wie in Abb. 3.9 gezeigt wird. In einem Bereich von 30 bis 60 % Thiol-Anteil bleibt er etwa konstant und fällt dann durch den immer geringer werdenden Anteil an eingesetztem Cyanat wieder ab. Im Vergleich dazu steigt der Anteil an DPDS bei höheren Konzentrationen an Thiol und damit auch einem kleinen Cyanat-Anteil stark an, da durch den Mangel an Reaktionspartnern durch den Thiol-Überschuss die Nebenreaktion zu DPDS bevorzugt wird.

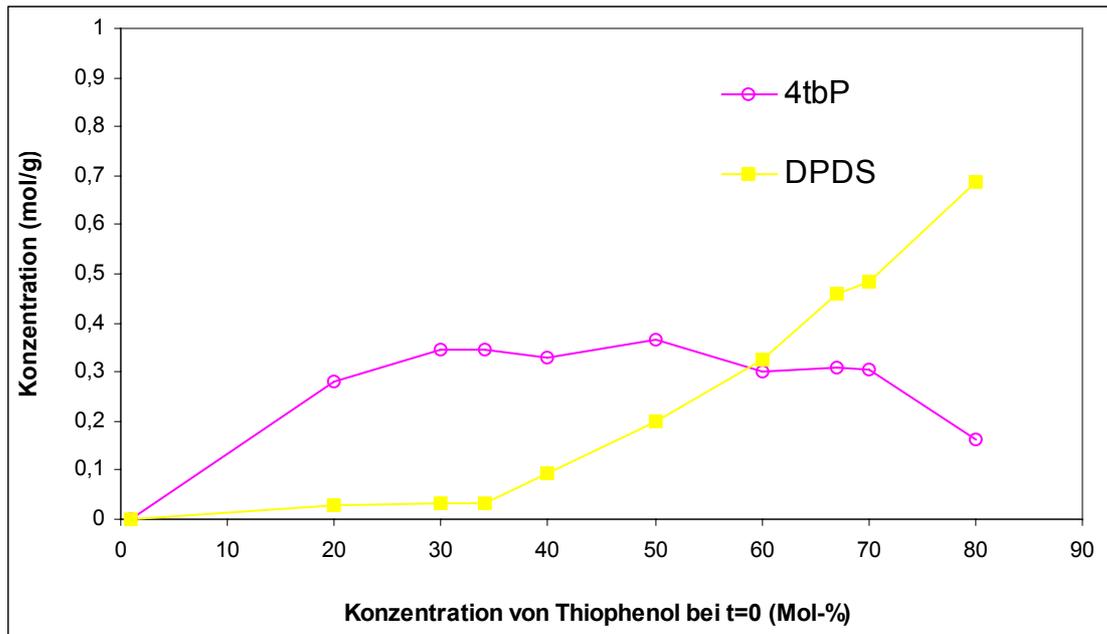


Abb. 3.9: Normierter Anteil von 4tbP und DPDS im Reaktionsgemisch der Umsetzung von 4tbPC mit TP bei Einsatz verschiedener Eduktverhältnisse in Abhängigkeit von der Ausgangskonzentration des eingesetzten Thiophenols.

Die Abhängigkeit der Verteilung der Reaktionsprodukte von der Zusammensetzung des Ausgangsgemisches Cyanat/Thiol soll im Folgenden mit Hilfe eines Modells quantitativ beschrieben werden. Die gemessenen Verteilungen dienen dann zur Bestimmung der freien Parameter des Modells.

In Kap. 2.3 wurde die Kinetik für ein System beschrieben, in dem von einem katalytischen Einfluss der Hydroxylgruppen ausgegangen wird, d.h. die Konzentration an eingesetztem Phenol liegt unter 5 Mol-%. Im Fall der hier beschriebenen Umsetzung von 4tbPC mit TP müssen nun allerdings auch die, aufgrund der unterschiedlichen Ausgangsmolverhältnisse, auftretenden Coreaktionen getrennt behandelt werden. Dadurch ist eine Beschreibung des Gesamtsystems durch diese Bruttogleichungen nicht mehr ausreichend. Im Folgenden wird nun ein Modell eingesetzt, in dem die einzelnen Reaktionsschritte und Konzentrationen berücksichtigt werden. Dafür werden folgende Strukturelemente und Parameter definiert:

Die an eine 4-tert. Butylphenylgruppe (R_1) gebundene Cyanatgruppe wird als C bezeichnet. Diese kann in einem ersten Reaktionsschritt mit einer phenolischen

3.1 Reaktion von Cyanaten mit Thiophenol

Hydroxylgruppe (H_1) mit dem gleichen Rest R_1 oder mit einer Hydroxyl- bzw. Sulfidgruppe (H_2) mit dem Rest R_2 (Phenyl-Rest) reagieren. Durch Cyclotrimerisation entstehen dann Triazin-Ringe. Die unterschiedlichen am Triazin-Ring gebundenen Reste werden durch T_1 und T_2 dargestellt, wobei T_1 den Rest R_1 und T_2 den Rest R_2 , beinhaltet. Die Reaktion von 4tbPC mit 4-tert. Butylphenol sowie die Reaktion von 4tbPC mit Thiophenol besitzen unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten. Diese werden durch die Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 beschrieben. Die Wahrscheinlichkeit, mit der 4-tert. Butylphenol (H_1) bei der Trimerisation aus der Thiokohlensäure-diesterimid-Zwischenstufe ($C + H_2$) abgespalten wird, ist durch p gekennzeichnet.

Die Konzentrationsänderungen der einzelnen Strukturelemente lassen sich dann durch folgende Differentialgleichungen beschreiben:

$$\frac{d[C]}{dt} = -k_1[C][H_1] - k_2[C][H_2] \quad 3.1$$

$$\frac{d[H_1]}{dt} = pk_2[C][H_2] \quad 3.2$$

$$\frac{d[H_2]}{dt} = -pk_2[C][H_2] \quad 3.3$$

$$\frac{d[T_2]}{dt} = pk_2[C][H_2] \quad 3.4$$

$$\frac{d[T_1]}{dt} = [C](k_1[H_1] + k_2(1-p)[H_2]) \quad 3.5$$

Bei Überführung der zeitabhängigen Differentialgleichungen 3.1 bis 3.5 in eine umsatzabhängige Form mit $\alpha = 1 - [C]/[C]_0$ erhält man folgende Gleichung:

$$\frac{d[H_2]}{d\alpha} = -\frac{p[C]_0[H_2]}{R[H]_0 + (1-R)[H_2]} \quad 3.6$$

R stellt dabei das Verhältnis von k_1/k_2 mit $k_2 > 0$ dar.

Diese Gleichung kann numerisch gelöst werden und man erhält mit der berechneten Konzentration von H_2 die Konzentration der übrigen Strukturelemente:

$$[C] = [C]_0(1-\alpha) \quad 3.7$$

$$[H_1] = [H]_0 - [H_2] \quad 3.8$$

$$[T_2] = [H_1] \quad 3.9$$

$$[T_1] = \alpha[C]_0 - [H]_0 + [H_2] \quad 3.10$$

Da die Bildung der Strukturelemente $[T_1]$ und $[T_2]$ als unabhängig voneinander vorausgesetzt wurde, gehorcht die Verteilung der vier möglichen Trimere aus den Resten R_1 und R_2 (T_{111} , T_{112} , T_{122} , T_{222}) einer Binomialverteilung.

$$x = [T_1] / ([T_1] + [T_2]) \quad 3.11$$

$$y = 1 - x \quad 3.12$$

$$T_{111} = x^3 \quad 3.13$$

$$T_{112} = 3x^2y \quad 3.14$$

$$T_{122} = 3xy^2 \quad 3.15$$

$$T_{222} = y^3 \quad 3.16$$

Durch Vergleich errechneter Binomialverteilungen mit den experimentell erworbenen Daten wurde ein optimaler Fit für die Parameter $R=0,5$ und $p=1$ ermittelt. In den folgenden Graphiken sind diese Binomialverteilungen sowie die experimentellen Daten dargestellt. Abb. 3.10 zeigt die Werte in Abhängigkeit von der Konzentration, normiert auf den Anteil OCN/SH. In Abb. 3.11 wurden die Werte auf den Anteil des unsubstituierten Triazins 0-T normiert.

3.1 Reaktion von Cyanaten mit Thiophenol

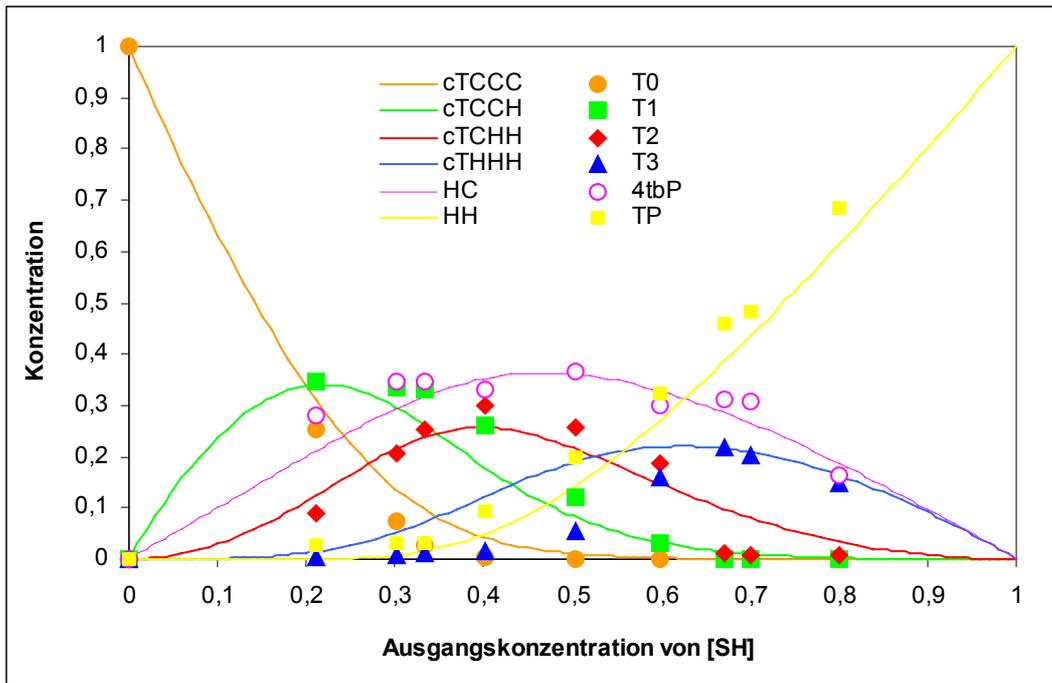


Abb. 3.10: Optimaler Fit der Produktkonzentrationen der Umsetzung von 4tbPC mit TP und den Binomialverteilungen mit den Parametern $R=0,5$ und $p=1$ in Abhängigkeit von der [SH]-Konzentration.

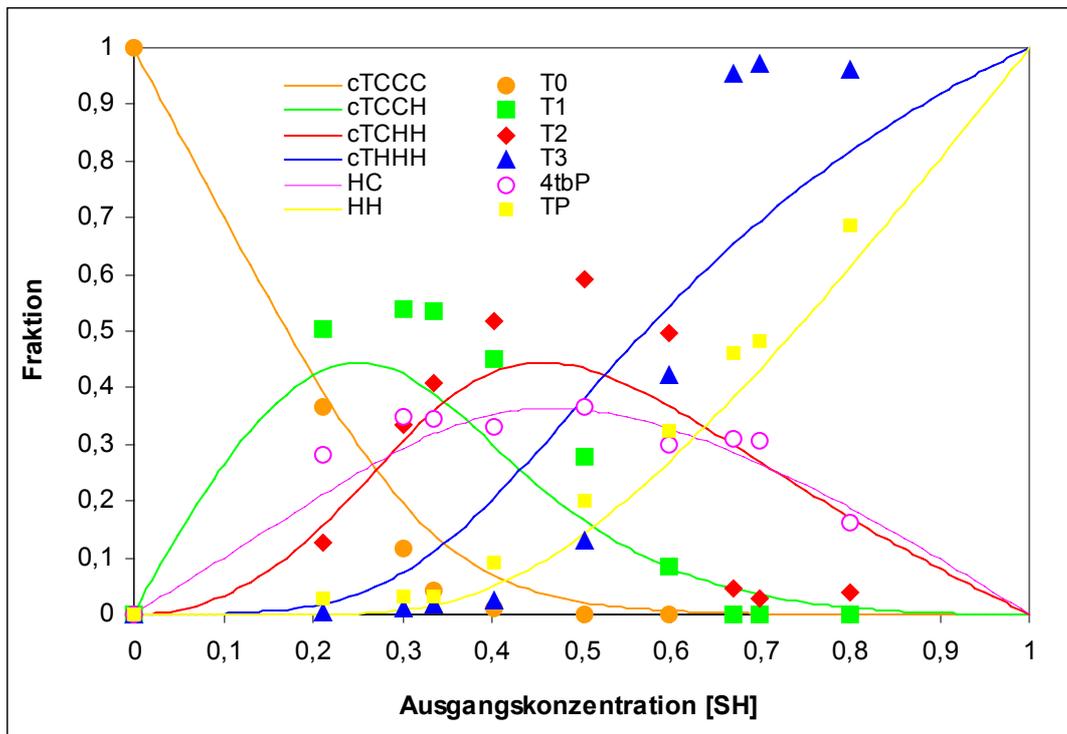


Abb. 3.11: Optimaler Fit der Fraktionen der Umsetzung von 4tbPC mit TP und den Binomialverteilungen mit den Parametern $R=0,5$ und $p=1$ in Abhängigkeit von der [SH]-Konzentration.

Der Parameter R stellt das Verhältnis von k_1/k_2 dar. Dies bedeutet für die Umsetzung, dass die Reaktion mit der Hydroxyl-Komponente im Vergleich zur Reaktion mit der Thiol-Komponente etwa doppelt so schnell abläuft.

Die Variable p wurde definiert als Wahrscheinlichkeit der Abspaltung von 4-tert. Butylphenol aus der Thiokohlensäure-diester-imid - Zwischenstufe bei der Trimerisierungsreaktion. Die Auswertung der experimentellen Daten unter Verwendung des beschriebenen Kinetikmodells ergaben für p den Wert 1. Dies bedeutet, dass sich bei der Reaktion von 4-tert. Butylphenylcyanat mit Thiophenol aus der gebildeten Imid-Zwischenstufe immer die Hydroxyl-Komponente abspaltet und die Thiol-Komponente somit bei der Cyclotrimerisierung in die Triazin-Struktur eingebaut wird. Dies stellt eine deutliche Differenz zur Umsetzung von Cyanaten mit Phenolen dar, bei denen die Abspaltung der Hydroxyl-Komponente in beide Richtungen ablaufen kann. Dies ist in Abb. 3.12 durch die unterbrochenen Linien dargestellt.

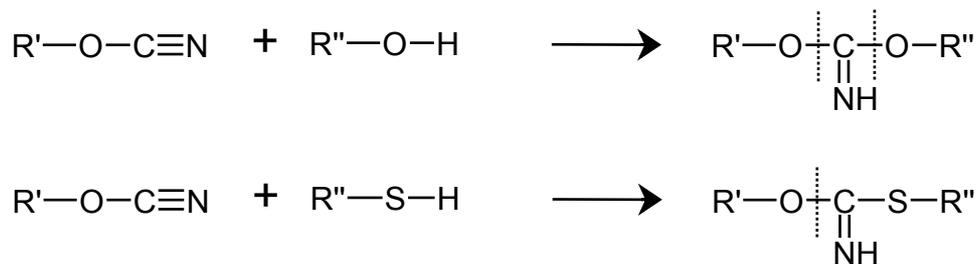


Abb. 3.12: Möglichkeiten einer Spaltung der Imid-Zwischenstufe bei der Reaktion von Cyanaten mit Phenolen und Thiolen.

Dieses Ergebnis führt zu einer Änderung des Reaktionsschemas in Abb. 3.5, da nur noch Reaktionsschritte, die zu einer 4tbP-Abspaltung führen, ablaufen. Dieses modifizierte Schema ist in Abb. 3.13 dargestellt.

3.1 Reaktion von Cyanaten mit Thiophenol

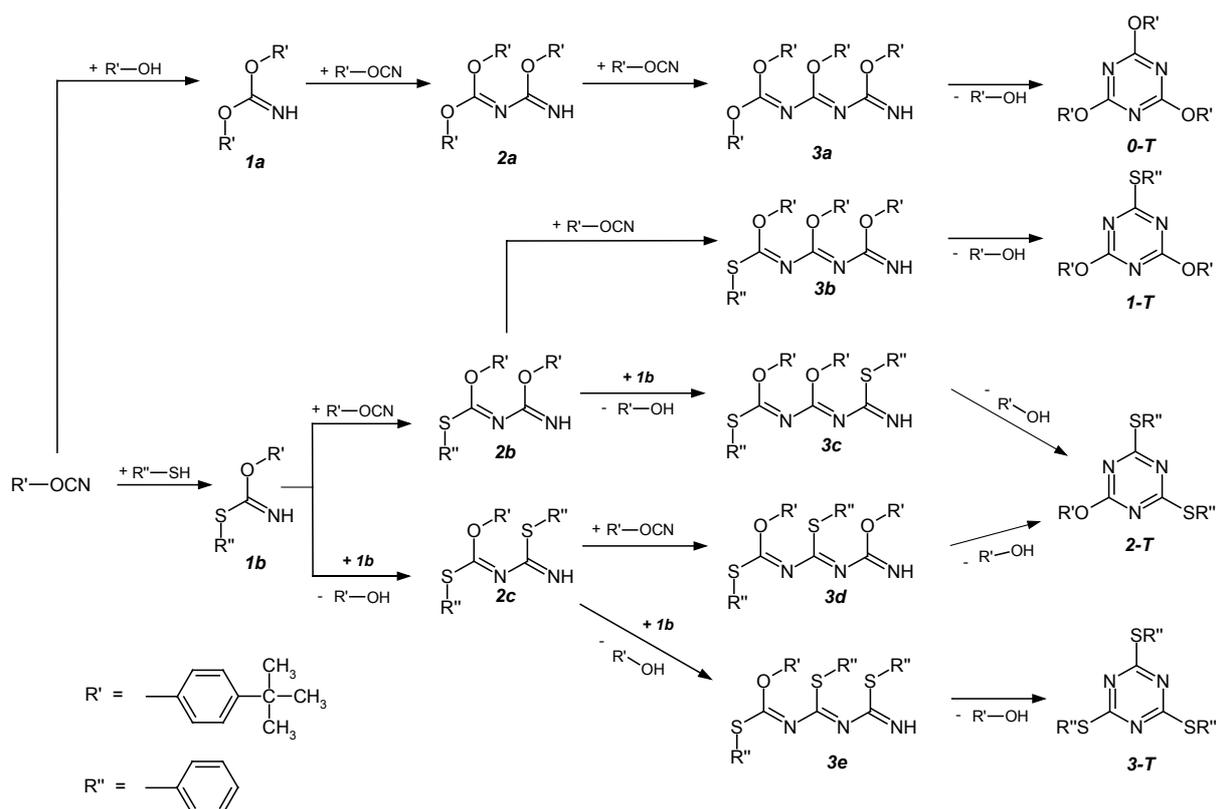


Abb. 3.13: Angepasstes Reaktionsschema der Umsetzung von 4tbPC mit TP.

3.1.2 Umsetzungen von DCBA mit Thiophenol

Die Untersuchung des Einflusses von Thiophenol auf Cyanate wurde nun in einem zweiten Schritt durch den Einsatz eines difunktionellen Cyansäureesters fortgesetzt. Wie schon in Kap. 3.1 erwähnt, wurde das Dicyanat des Bisphenols A (DCBA) als Cyanat-Komponente eingesetzt.

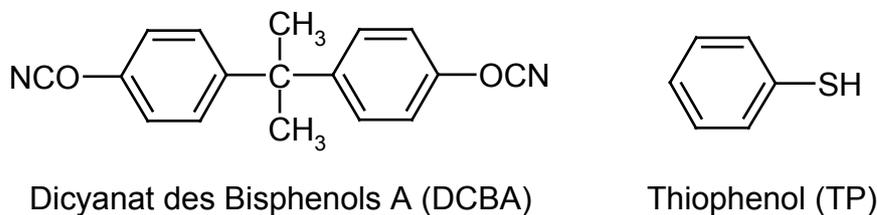


Abb. 3.14: Molekülstrukturen der bei der Reaktion eingesetzten Edukte.

Die Umsetzung von DCBA mit Thiophenol erfolgte mit sechs verschiedenen Mischungsverhältnissen der Edukte. Es wurden folgende Verhältnisse von Cyanat zu Thiol ausgewählt: 99/1, 80/20, 66/34, 50/50, 34/66, 20/80 (in Mol-%).

Die Reaktionen wurden bis zum Erreichen des Gelpunktes ausgeführt. Bei einem weiteren Aushärten der Gemische wäre eine Analyse per MALDI-TOF-MS nicht mehr ausführbar, da der lösliche Anteil der Probe sehr klein und somit die Probenpräparation unvollständig wäre.

Die Analyse der Massenspektren ergab folgendes Bild:

Der Einsatz einer katalytischen Menge Thiophenol von 1 Mol-% führt zu reinen DCBA-Oligomeren. Es konnten das reine DCBA-Trimer ($M=834$) sowie weitere Strukturen mit jeweils 5 ($M=1391$), 7 ($M=1948$), 9 ($M=2504$), 11 ($M=3061$) und 13 ($M=3617$) DCBA-Monomer-Einheiten detektiert werden. Der Peak-Abstand beträgt 556 und entspricht somit genau zwei DCBA-Monomeren. Das Massenspektrum ist in Abb. 3.15 dargestellt.

Durch Steigern der Thiophenol-Konzentration auf 20 Mol-% änderte sich das Massenspektrum (s. Abb. 3.16) wie folgt. Neben den reinen Cyanat-Oligomeren (0-T, orange) wurde auch eine Peakserie gefunden bei der jeweils eine Position am Triazin-Ring durch Thiophenol substituiert wurde (1-T, grün). Des Weiteren wurden zwei Serien gefunden, die als endständige Gruppen am unsubstituierten Triazin-Ring jeweils eine (blau) bzw. zwei (pink) Hydroxylgruppen besitzen.

Die einfachsubstituierten Triazine konnten ebenfalls mit endständiger Hydroxylgruppe nachgewiesen werden (gelb).

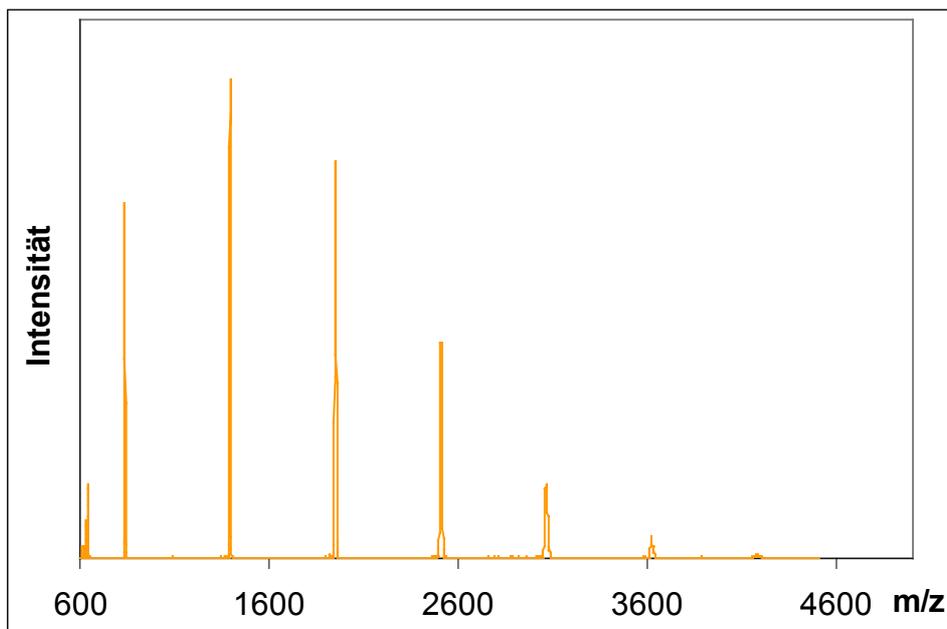


Abb. 3.15: MALDI-TOF Spektrum des Reaktionsgemisches von DCBA mit TP bei einem Eduktverhältnis von 99/1 nach Erreichen des Gelpunktes.

3.1 Reaktion von Cyanaten mit Thiophenol

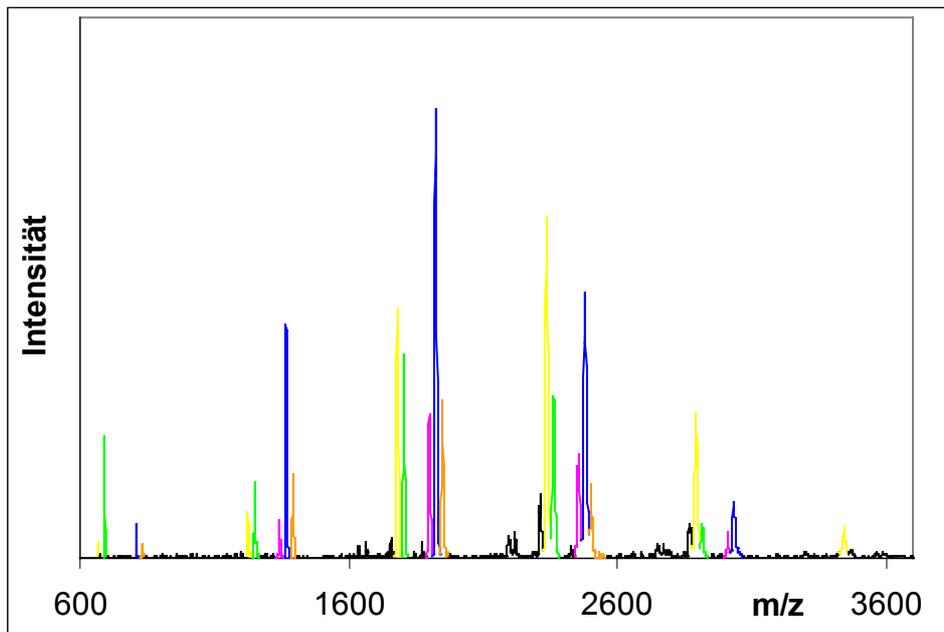


Abb. 3.16: MALDI-TOF Spektrum des Reaktionsgemisches von DCBA mit TP bei einem Eduktverhältnis von 80/20 nach Erreichen des Gelpunktes.

Zweifachsubstituiertes Triazin (2-T) konnte bei diesem Mischungsverhältnis nicht nachgewiesen werden. Erst bei einer Anfangskonzentration von 34 Mol-% Thiophenol wurde ein Signal bei $m/z=548$ (rot, s. Abb. 3.17) des zweifach substituierten Triazin-Rings detektiert. Daneben treten wieder Peakserien auf, die endständige Hydroxylgruppen aufweisen.

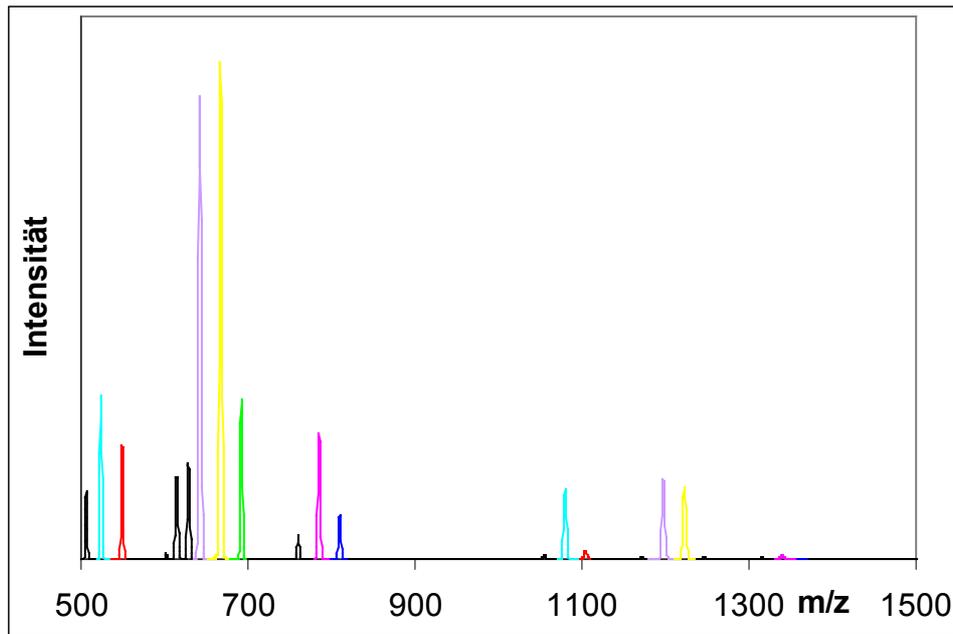


Abb. 3.17: MALDI-TOF Spektrum des Reaktionsgemisches von DCBA mit TP bei einem Eduktverhältnis von 66/34 nach Erreichen des Gelpunktes.

Es zeigte sich, dass alle in den MALDI-Spektren detektierten Peaks als Addukte von k Molekülen DCBA (C^2), m Molekülen 2-(4-Cyanatophenyl)-2-(4-hydroxyphenyl)-propan (C) und n Molekülen Thiophenol (A) unter Abspaltung von p Molekülen 2-(4-Cyanatophenyl)-2-(4-hydroxyphenyl)-propan (P) dargestellt werden können, die der Formel $C^2_k C_m A_n P_{-p}$ mit der Masse $M = kM_{C^2} + mM_C + nM_A - pM_P$ gehorchen.

2-(4-Cyanatophenyl)-2-(4-hydroxyphenyl)-propan (CPHPP, Molekülstruktur s. Abb. 3.19) tritt dabei sowohl als Edukt als auch als Abspaltungsprodukt auf, denn durch die freie Cyanatgruppe besitzt das Molekül eine weitere funktionelle Gruppe, die erneut eine Cyclotrimerisationsreaktion eingehen kann. Durch diese Reaktion werden endständige Hydroxylgruppen im Polymernetzwerk gebildet. In der folgenden Tabelle sind alle Peakserien der Abb. 3.15 und Abb. 3.17 mit der kleinsten Oligomereinheit dargestellt. Die höheren Oligomere werden jeweils durch Addition von zwei DCBA-Einheiten ($\Delta=556$) gebildet.

3.1 Reaktion von Cyanaten mit Thiophenol

Tab. 3.2: Kleinste Oligomere der Peakserien aus Abb. 3.15 bis Abb. 3.17

Name	k	m	n	p	Masse (g/mol)	Farbe der Peakserien im Spektrum
DCBA	1	0	0	0	278,3	
CPHPP	0	1	0	0	253,3	
TP	0	0	1	0	110,18	
$C^2_3C_0A_0P_0$ (0-T)	3	0	0	0	834	orange
$C^2_3C_0A_1P_{-1}$ (1-T)	3	0	1	1	691	grün
$C^2_3C_0A_2P_{-2}$ (2-T)	3	0	2	2	548	rot
$C^2_2C_1A_2P_{-2}$	2	1	2	2	524	türkis
$C^2_2C_1A_1P_{-1}$	2	1	1	1	667	gelb
$C^2_1C_2A_0P_0$	1	2	0	0	786	pink
$C^2_2C_1A_0P_0$	2	1	0	0	810	blau

Die angenommenen Molekülstrukturen sind in Abb. 3.19 dargestellt.

Bei einem Verhältnis von 50/50 (in Mol-%, d.h. einem Verhältnis der funktionellen Gruppen –OCN/-SH von 2:1) treten erstmals dreifach Thiol-substituierte Triazine auf (s. Abb. 3.18). Durch den höheren Anteil an Thiophenol und der damit verbundenen Mehrfachsubstitution ist der Anteil an Abspaltungsprodukt P so groß, dass beim Aufbau höherer Oligomere jeweils eine DCBA-Einheit sowie eine Einheit des Abspaltungsproduktes mit einer Gesamtmolmasse von 532 addiert werden. Der Peakabstand innerhalb der Peakserien beträgt dementsprechend 532 Masseneinheiten.

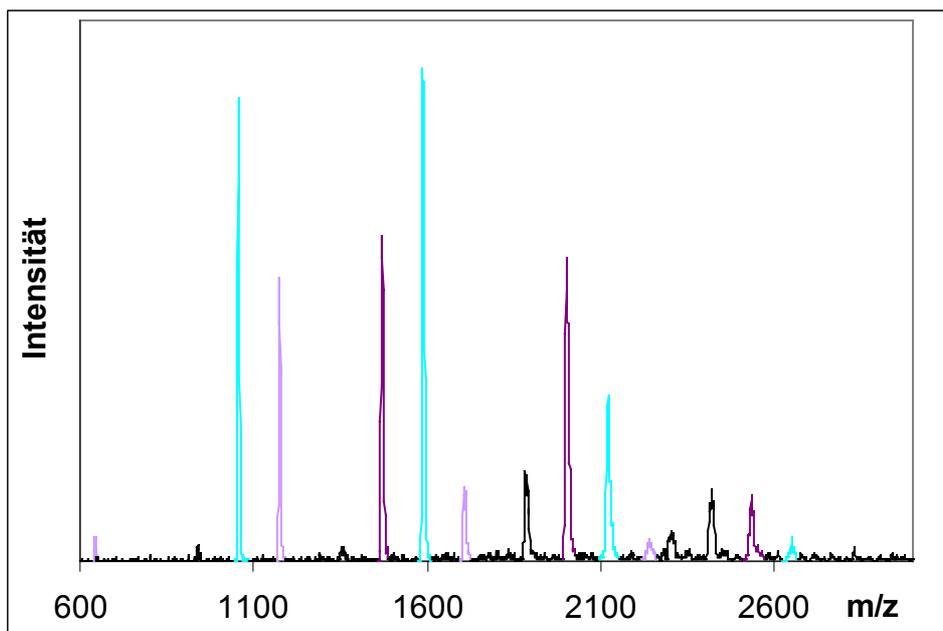


Abb. 3.18: MALDI-TOF Spektrum des Reaktionsgemisches von DCBA mit TP bei einem Eduktverhältnis von 50/50 nach Erreichen des Gelpunktes.

In Tab. 3.3 sind jeweils die kleinsten Oligomere der drei Peakserien aus Abb. 3.18 dargestellt. Die jeweils nächsten Oligomere treten in einem Peak-Abstand von m/z von 532 auf.

Tab. 3.3: Kleinste Oligomere der Peakserien aus Abb. 3.18.

Name	k	m	n	p	Masse (g/mol)	Farbe der Peakserien im Spektrum
$C^2_3C_0A_3P_{-3}$ (3-T)	3	0	3	3	405	violett
$C^2_2C_1A_2P_{-2}$	2	1	2	2	524	türkis
$C^2_1C_2A_1P_{-1}$	1	2	1	1	642	lila

3.1 Reaktion von Cyanaten mit Thiophenol

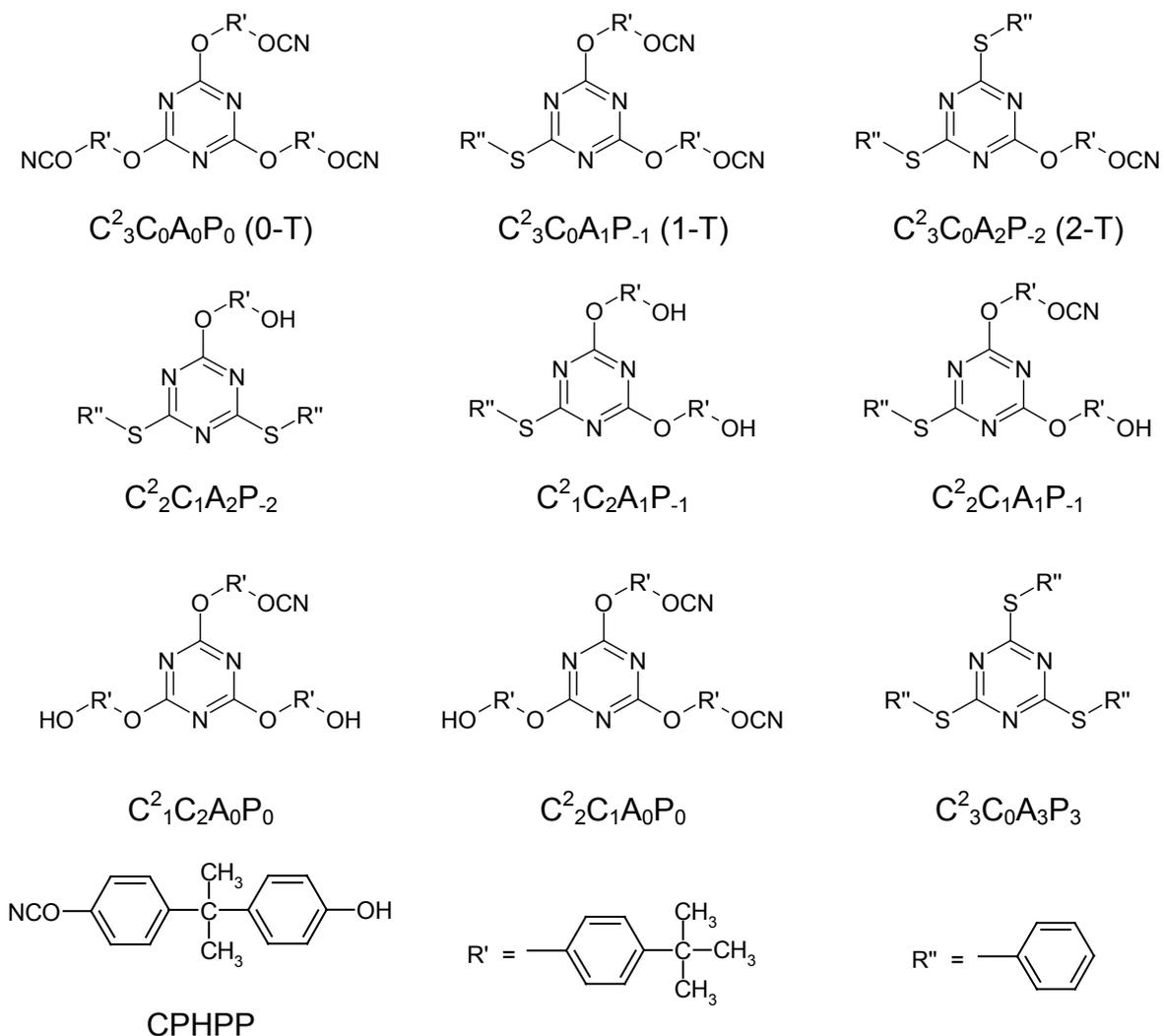


Abb. 3.19: Angenommene Molekülstrukturen der Peakserien aus Tab. 3.2 und Tab. 3.3.

Die Umsetzungen von DCBA mit jeweils 34 bzw. 20 Mol-% Thiophenol sind in den Abb. 3.20 und Abb. 3.21 dargestellt. Durch den geringen Anteil an Cyanat findet kein Netzwerkaufbau mehr statt. Es können nur wenige jedoch stark thiolsubstituierte Triazine im Massenspektrum nachgewiesen werden, wie z.B. das dreifachsubstituierte 3-T bei $m/z=405$ und das $C^2_2C_1A_2P_{-2}$ bei $m/z=524$ sowie bei $m/z=642$ das $C^2_1C_2A_1P_{-1}$.

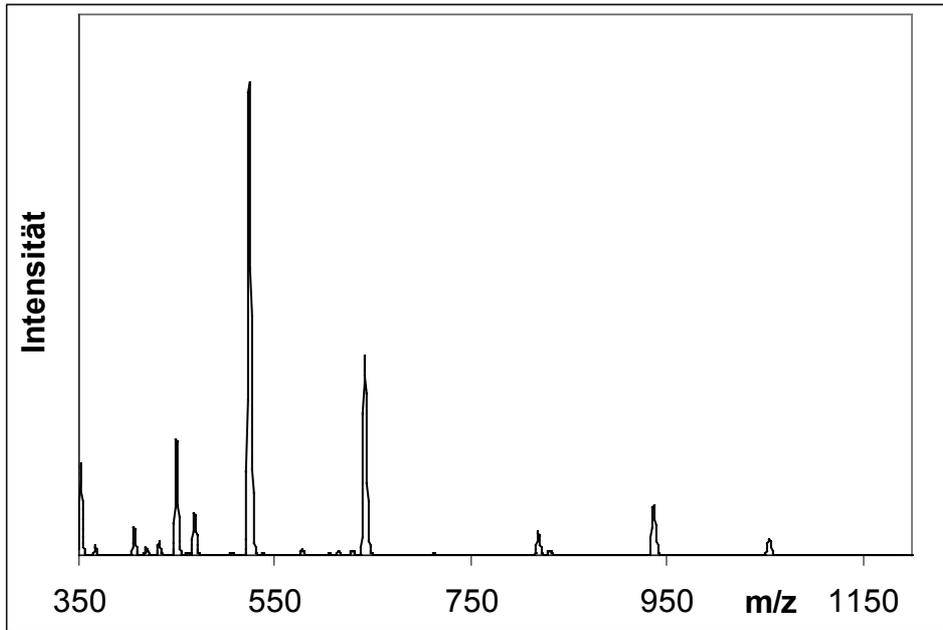


Abb. 3.20: MALDI-TOF Spektrum des Reaktionsgemisches von DCBA mit TP bei einem Eduktverhältnis von 34/66 nach Erreichen des Gelpunktes.

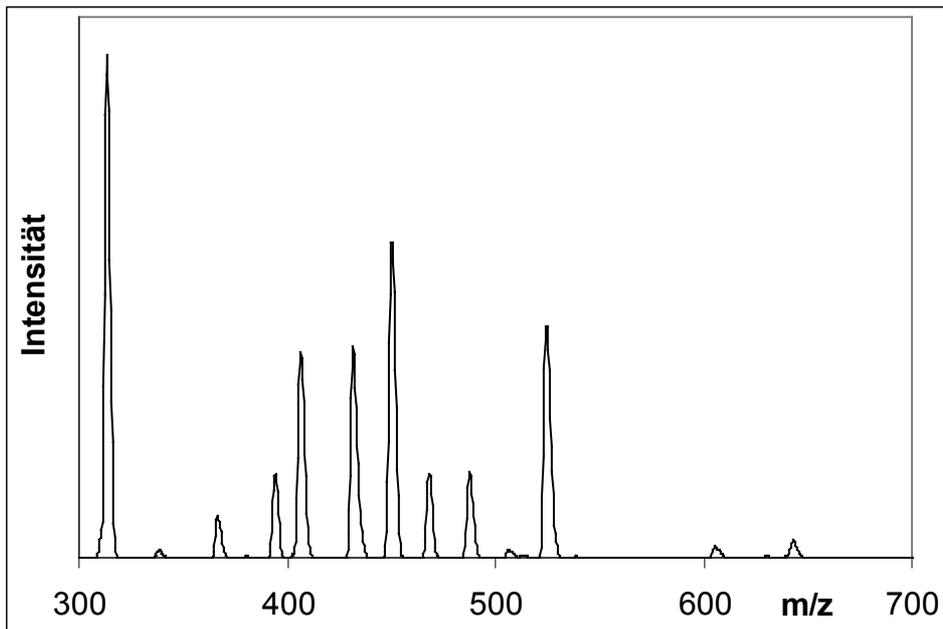


Abb. 3.21: MALDI-TOF Spektrum des Reaktionsgemisches von DCBA mit TP bei einem Eduktverhältnis von 20/80 nach Erreichen des Gelpunktes.

3.1.3 Zusammenfassung und Vergleich der Reaktionen mit Thiophenol

Bei der Reaktion von 4tbPC mit Thiophenol wurden durch MALDI-TOF-MS vier unterschiedlich substituierte Triazin-Derivate als Hauptprodukte identifiziert. Durch Variation der Ausgangsverhältnisse von Cyanat zu Thiol konnte zuerst durch Einsatz der Massenspektrometrie ein qualitatives Bild über den Einfluss des Comonomers auf das Produktbild gewonnen werden. Dieses Bild wurde durch den Einsatz der HPLC quantitativ bestätigt.

Bei einer Thiolkonzentration unter 20 Mol-% überwiegt der Anteil von 2,4,6-Tris(4-tert.butylphenoxy)-1,3,5-triazin (0-T) bzw. dem einfach Thiophenol-substituierten Triazin. Eine Steigerung des Thiol-Anteils bewirkt eine Vergrößerung des Anteils an zwei- bis dreifach Thiophenol-substituierten Triazinen. Als Nebenprodukt wird Diphenyldisulfid (DPDS) gebildet.

Mit Hilfe eines Modells, das die Abhängigkeit der Verteilung der Reaktionsprodukte von der Zusammensetzung des Ausgangsgemischs quantitativ beschreibt, wurde gezeigt, dass bei der für Cyanate typischen Cyclotrimerisationsreaktion stets eine Abspaltung der Hydroxyl-Komponente aus der Thiokohlensäure-diester-imid-Zwischenstufe stattfindet. Somit erfolgt immer ein Einbau der Thiol-Komponente in das Triazin.

Der Aufbau von Polymernetzwerken erfolgt durch Einsatz von difunktionellen Cyanaten. Zur Untersuchung des Einflusses von Thiophenol auf den Netzwerkaufbau wurde DCBA als difunktionelle Modellverbindung ausgewählt.

Bei Einsatz einer Thiolkonzentration unter 20 Mol-% findet, wie im Fall des Monocyanates, keine oder eine Einfachsubstitution der Triazin-Ringe statt. Zwei- und Dreifachsubstitutionen können erst bei einer Konzentration von 50 Mol-% Thiophenol detektiert werden. Das Abspaltungsprodukt 2-(4-Cyanatophenyl)-2-(4-hydroxyphenyl)-propan (CPHPP) kann durch seine Cyanatgruppe, im Unterschied zu dem Abspaltungsprodukt des Monocyanates, 4-tert. Butylphenol, erneut zu Cyanuraten reagieren und baut sich so ins Netzwerk ein. Dies zeigt sich in Molekülstrukturen mit endständigen Hydroxylgruppen. Durch die Anwendung der Formel $C^2_k C_m A_n P_{-p}$ (mit C^2 – DCBA; C – CPHPP; A – TP; P – CPHPP; k, m, n, p –

Anzahl der Moleküle) und der Masse $M = kM_C^2 + mM_C + nM_A - pM_P$ können alle Massenpeaks in den MALDI-Spektren Peakserien zugeordnet werden.

Ein Vergleich der Umsetzungen von Thiophenol mit 4tbPC sowie mit DCBA zeigt, dass bei der Cyclotrimerisierung bzw. Polycyclotrimerisierung ein ähnlicher Einbau von Thiophenol in die Cyanurate stattfindet. Bei eingesetzten Mengen von ca. 1 Mol-% Thiol ist nur ein leichter katalytischer Effekt, aber noch kein Einbau festzustellen. Erst ab Konzentrationen größer als 20 Mol-% findet ein Thiol-Einbau statt. Im Fall des Monocyanates wird dabei das Thiophenol jeweils vollständig eingebaut. Mit dem bei der Polycyclotrimerisierung und bei der dabei stattfindenden Thiolsubstitution entstehende Monocyanat CPHPP findet dagegen bei der Umsetzung von DCBA eine Konkurrenzreaktion zu dem Thiol statt, da über alle Reaktionsgemische mit mehr als 20 Mol-% Thiophenol Molekülstrukturen mit endständigen Hydroxylgruppen detektiert werden, die auf den Einbau von CPHPP hinweisen.

3.2 Reaktion von Cyanaten mit 1-Dodecanthiol

In den vorherigen Kapiteln wurden die Umsetzungen von Cyanaten mit dem aromatischen Thiophenol beschrieben. Nun wird untersucht, ob bei Einsatz eines aliphatischen Thiols eine Änderung im Produktspektrum und somit auch der Reaktion zu beobachten ist.

Im Folgenden wird als aliphatisches Thiol das 1-Dodecanthiol (1-DT, 1-Dodecylmercaptan), mit der Formel $C_{12}H_{25}SH$, eingesetzt.

3.2.1 Umsetzung von 4tbPC mit 1-Dodecanthiol

Die Reaktion von 4-tert. Butylphenylcyanat mit 1-Dodecanthiol wurde mit fünf verschiedenen Eduktverhältnissen durchgeführt. Mittels HPLC-Kontrolle wurde die Reaktion bis zum vollständigen Umsatz an Cyanat durchgeführt. Die MALDI-Spektren der fünf Mischungsverhältnisse (R-OCN/R-SH: 80/20, 66/34, 50/50, 34/66, 20/80 in Mol-%) sind im Vergleich in Abb. 3.22 dargestellt.

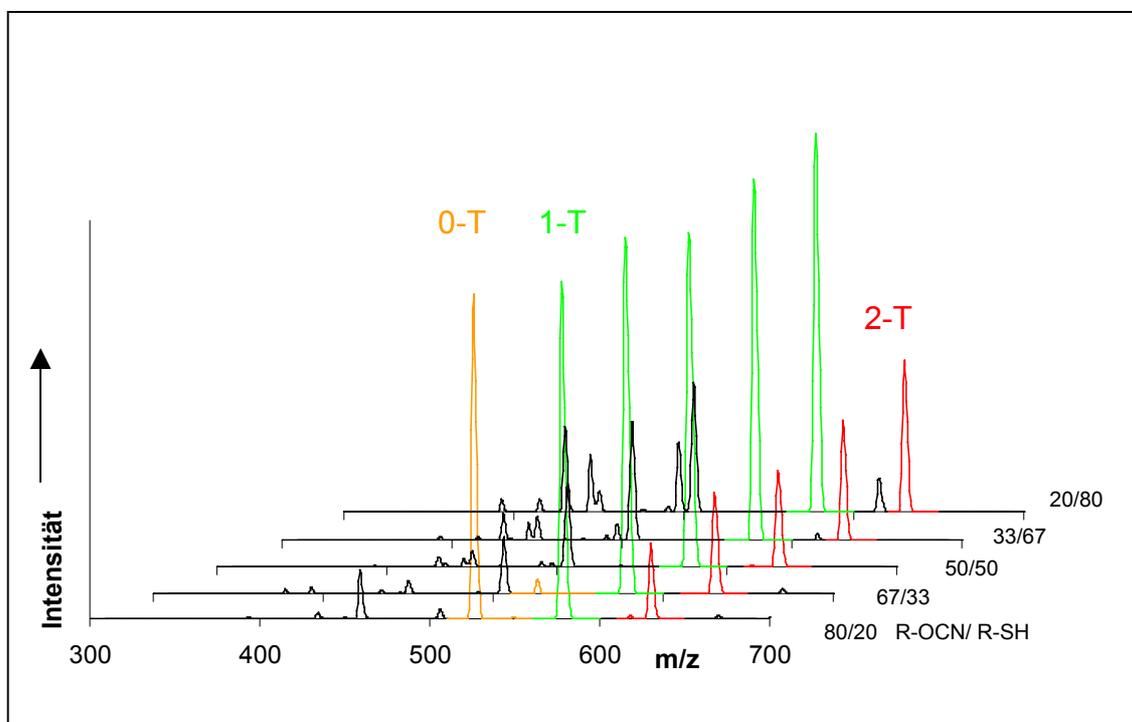


Abb. 3.22 : Ausschnitte aus den MALDI-Spektren der Reaktionsgemische von 4tbPC mit 1-DT bei Einsatz von fünf verschiedenen Eduktverhältnissen.

Bei einem Thiol-Anteil von 20 Mol-% wurden neben dem unsubstituierten (0-T, M=525) und dem einfachsubstituierten Triazin (1-T, M=577) auch der zweifachsubstituierte Heterocyclus (2-T, M=630) detektiert. Der Anteil an 0-T nimmt bei einem Thiol-Anteil von 34 Mol-% sehr stark ab und ist bei weiterer Zunahme des Thiol-Anteils nicht mehr nachzuweisen. Die Peaks für 1-T und 2-T bleiben in allen Massenspektren fast unverändert.

Ein Auftreten des dreifachsubstituierten Triazins (3-T, M=682) kann mittels MALDI-TOF-MS nicht nachgewiesen werden. Durch den großen aliphatischen Rest könnte möglicherweise ein Abschirmungseffekt eintreten, eine Ionisierung im MALDI erschwert und somit eine Detektion verhindert werden.

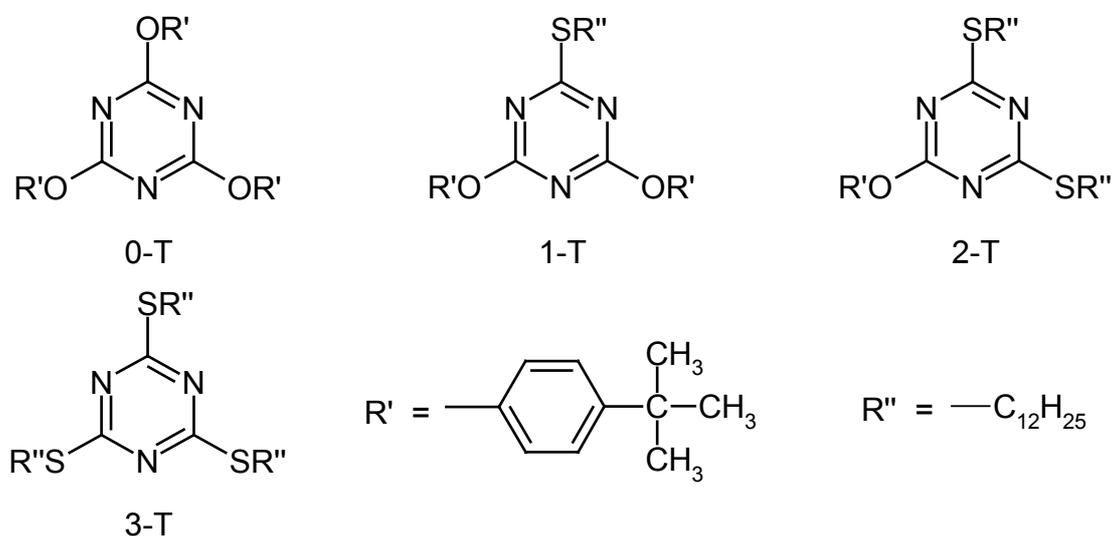


Abb. 3.23: Molekülstrukturen der bei der Umsetzung von 4tbPC mit 1-DT entstandenen Produkte.

Auch die chromatographische Auftrennung führte zu keiner weiteren Produktaufklärung, da die Analytik zu aufwendig gewesen wäre, so dass nur diese grundlegenden Untersuchungen durchgeführt wurden. Eine quantitative Bestimmung wurde für das Abspaltungsprodukt 4-tert-Butylphenol durchgeführt. In Abb. 3.24 ist der jeweilige Anteil von 4tbP in Mol-% in Abhängigkeit von der jeweils eingesetzten Menge Thiophenol (20, 34, 50, 66 und 80 Mol-%) dargestellt.

3.2 Reaktion von Cyanaten mit 1-Dodecanthiol

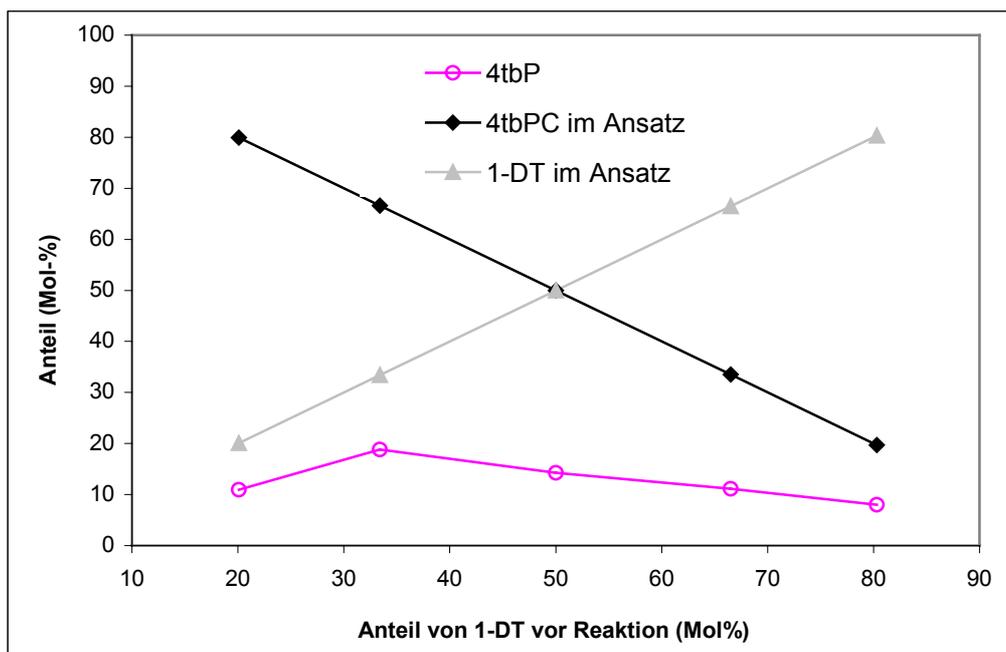


Abb. 3.24: Anteil von 4tbP in Abhängigkeit von der Thiol-Konzentration bei der Umsetzung von 4tbPC mit 1-DT.

3.2.2 Umsetzung von DCBA mit 1-Dodecanthiol

Die Reaktion des Dicyanates des Bisphenols A mit 1-Dodecanthiol wurde mittels MALDI-TOF-MS zeitabhängig verfolgt. Der eingesetzte Anteil der Edukte wurde so gewählt, dass das Verhältnis der funktionellen Gruppen OCN/SH=1:1 entspricht. Bis zum Erreichen des Gelpunktes wurden Proben in definierten Zeitabständen entnommen und massenspektrometrisch untersucht. Durch Analyse der Massenspektren konnten vier homologe Peakserien identifiziert werden, die den in Abb. 3.25 gezeigten Strukturmustern zugeordnet werden können.

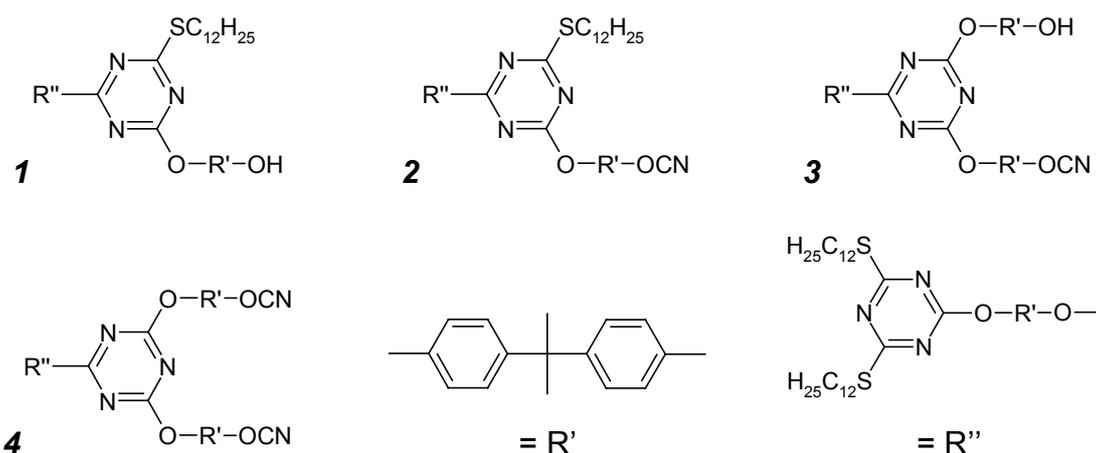


Abb. 3.25: Molekülstrukturen der Produkte der Umsetzung von DCBA mit 1-DT (Eduktverhältnis 34/66) bei einer zeitabhängigen Untersuchung.

Nach einer Reaktionszeit von einer Stunde (Abb. 3.26) bestehen die Oligomere mit den größten m/z -Werten aus neun Monomereinheiten und die Struktur **4** mit zwei freien Cyanatgruppen hat die größten Intensitäten. Daneben treten die Strukturen **2** und **3** mit kleineren Intensitäten auf. Nach zwei Stunden (Abb. 3.27) können Oligomere mit elf Monomer-Einheiten detektiert werden. Die Peak-Intensitäten der Strukturen **2**, **3** und **4** gleichen sich an. Bereits nach drei Stunden (Abb. 3.28) ist die Peak-Intensität der Struktur **2** mit einer freien Cyanatgruppe am größten. Nach vier Stunden (Abb. 3.29) wurden Oligomere mit 15 Monomer-Einheiten detektiert, wobei die Struktur **4** nicht mehr auftrat. Bei Erreichen des Gelpunktes nach acht Stunden (Abb. 3.30) lag der größte Wert von m/z bei 4267. Dies entspricht 17 Monomer-Einheiten. Es liegen nur noch die Struktur **1** (keine freien Cyanatgruppen) sowie Struktur **2** mit einer freien Cyanatgruppe vor. Die Strukturen **3** und **4** sind nicht mehr nachzuweisen.

Der Einbau der endständigen OH-Gruppen (Strukturen **1** und **3**) ist auf die Reaktion des Abspaltungsproduktes (aus der Reaktion zwischen DCBA und 1-DT) mit weiterem DCBA zurückzuführen.

In fast allen MALDI-Messungen sind die kleinsten detektierbaren Oligomere der Umsetzung von DCBA mit 1-DT Pentamere in einem Molmassenbereich zwischen 1200 und 1300. Nur bei der in Abb. 3.28 dargestellten Messung konnten mit den gewählten Messbedingungen auch Trimere mit Molmassen zwischen 700 und 800 Da detektiert werden.

3.2 Reaktion von Cyanaten mit 1-Dodecanthiol

Die eingesetzten Monomere DCBA und 1-DT konnten wie schon bei den Umsetzungen von 4tbPC mit 1-DT nicht nachgewiesen werden. Des weiteren wurden trotz des hohen Thiol-Anteils von 66 Mol-% 1-DT im Eduktgemisch keine Strukturen gefunden, die mehr als zwei endständige Thiol-Reste aufwiesen. Auch dies entspricht den Ergebnissen aus der Coreaktion des Monocyanates mit 1-DT.

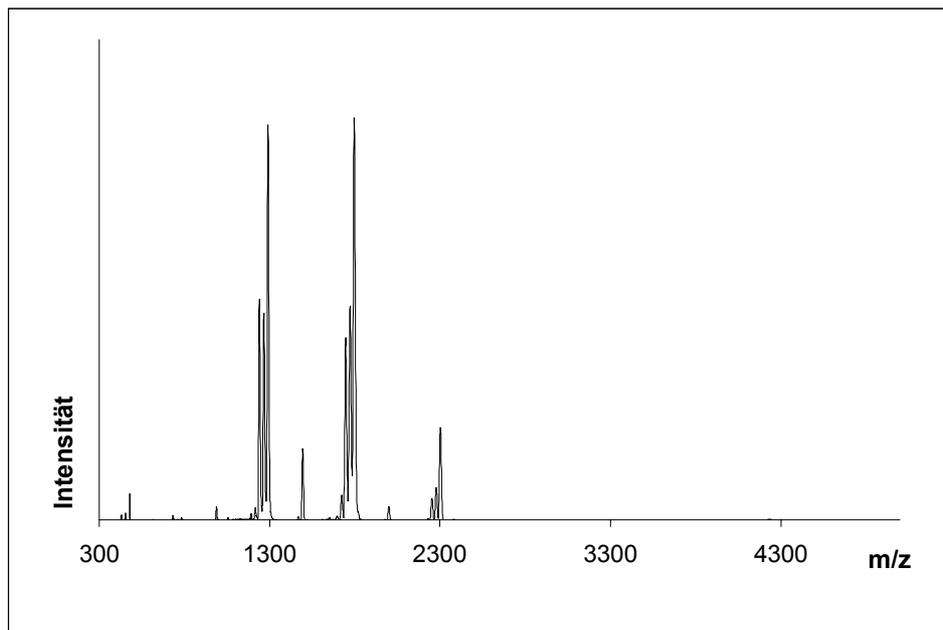


Abb. 3.26: MALDI-TOF Spektrum des Reaktionsgemisches von DCBA mit 1-DT bei einem Eduktverhältnis von 34/66 nach einer Reaktionszeit von $t=1\text{h}$.

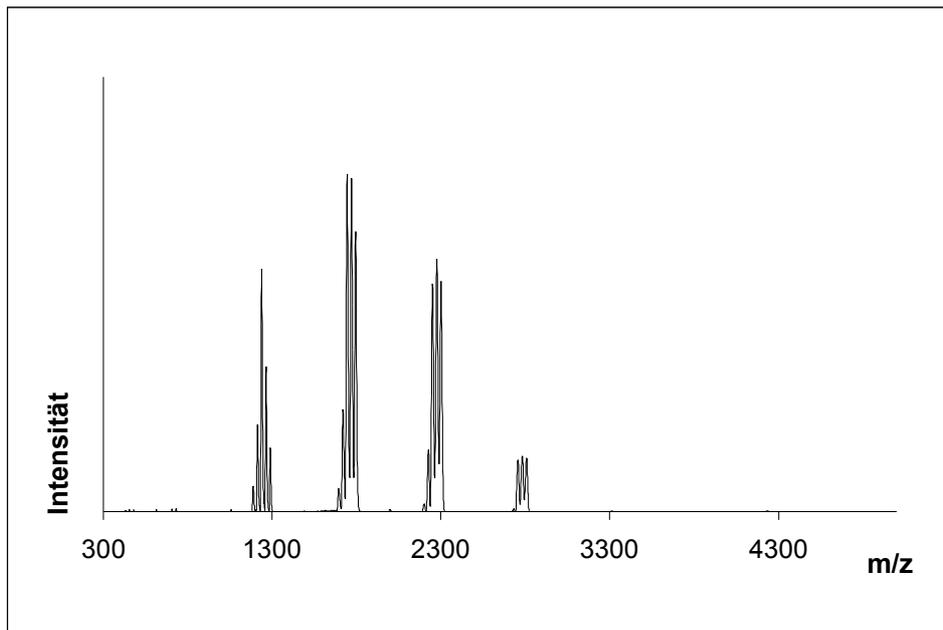


Abb. 3.27: MALDI-TOF Spektrum des Reaktionsgemisches von DCBA mit 1-DT bei einem Eduktverhältnis von 34/66 nach einer Reaktionszeit von $t=2\text{h}$.

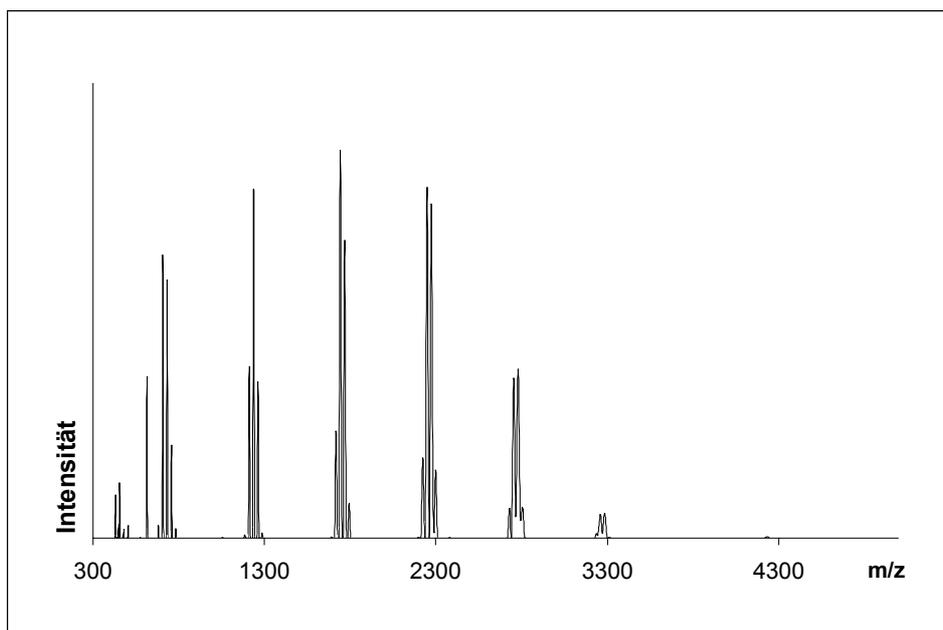


Abb. 3.28: MALDI-TOF Spektrum des Reaktionsgemisches von DCBA mit 1-DT bei einem Eduktverhältnis von 34/66 nach einer Reaktionszeit von $t=3\text{h}$.

3.2 Reaktion von Cyanaten mit 1-Dodecanthiol

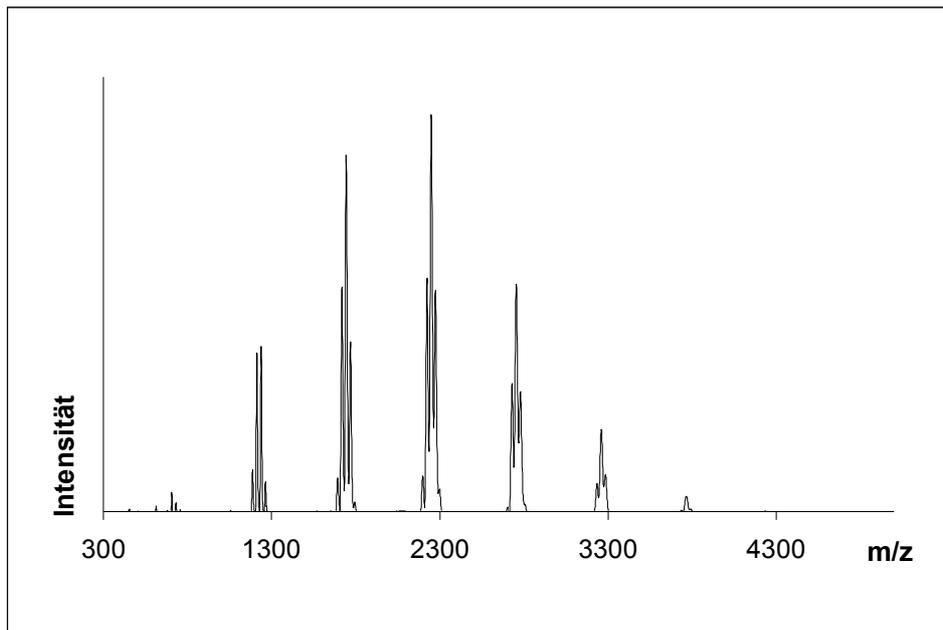


Abb. 3.29: MALDI-TOF Spektrum des Reaktionsgemisches von DCBA mit 1-DT bei einem Eduktverhältnis von 34/66 nach einer Reaktionszeit von $t=4\text{h}$.

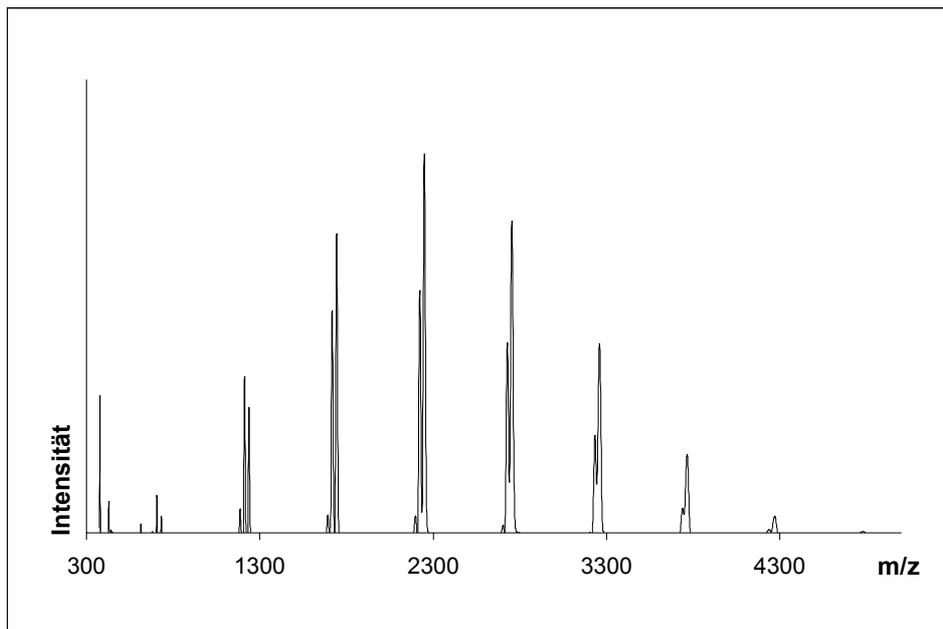


Abb. 3.30: MALDI-TOF Spektrum des Reaktionsgemisches von DCBA mit 1-DT bei einem Eduktverhältnis von 34/66 nach einer Reaktionszeit von $t=8\text{h}$.

Der Peak-Abstand innerhalb jeder Peakserie beträgt jeweils 505 Einheiten. Dies entspricht der Addition einer DCBA-Monomer-Einheit und einer thiolsubstituierten Monomer-Einheit unter der Bildung eines neuen Triazin-Ringes.

In Tab. 3.4 sind die m/z-Werte der vier Peakserien den jeweiligen Oligomeren zugeordnet.

Tab. 3.4: m/z-Werte der Peakserien aus den Abb. 3.26 bis Abb. 3.30.

Oligomere	Peakserie der Struktur			
	1	2	3	4
3-mer	707	732	758	783
5-mer	1212	1237	1263	1288
7-mer	1717	1742	1767	1793
9-mer	2222	2247	2273	2298
11-mer	2727	2752	2778	2803
13-mer	3232	3257	3283	
15-mer	3737	3762		
17-mer		4267		

Zur Bestimmung der Polymerverteilungen wurde als eine weitere Methode die Gelpermeationschromatographie (GPC) eingesetzt.

Beim Vergleich der Gelchromatogramme (s. Abb. 3.31) nach zwei, drei und acht Stunden Reaktionszeit ist eine Abnahme des Signals bei einer Molmasse von ca. 1000 g/mol mit gleichzeitiger Zunahme der höhermolekularen Anteile zu beobachten. Dies entspricht den durch MALDI-TOF-MS gewonnenen Ergebnissen.

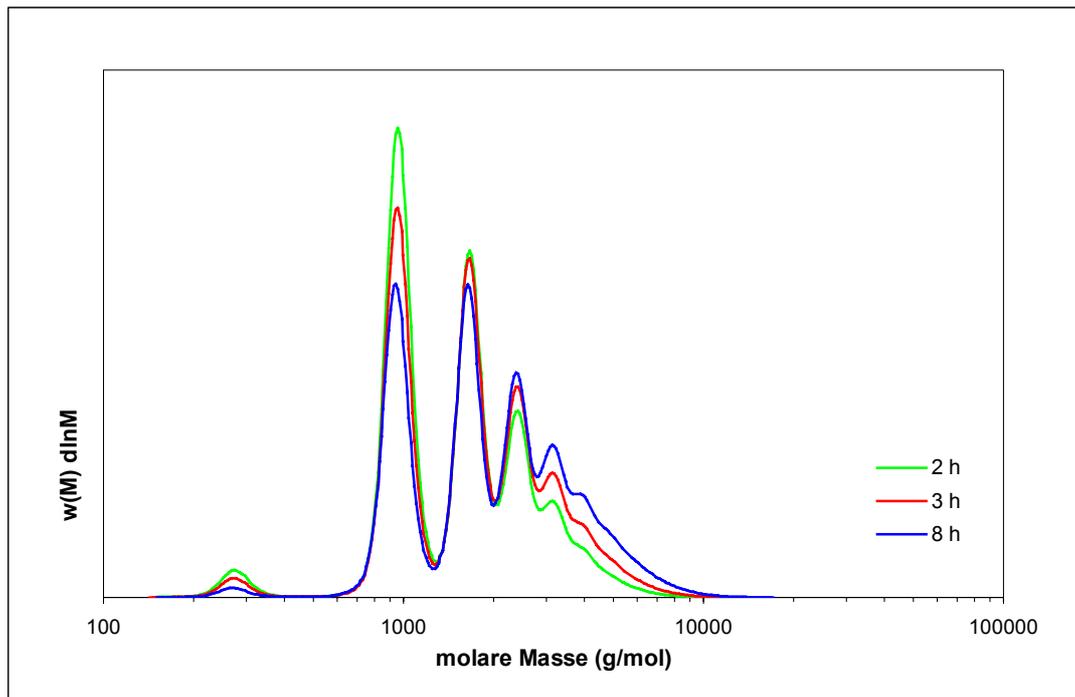


Abb. 3.31: Gelchromatogramme des Reaktionsgemisches von DCBA mit 1-DT bei einem Eduktverhältnis von 34/66 nach Reaktionszeiten von 2, 3 und 8 Stunden.

Ein Unterschied zwischen der massenspektrometrischen und der chromatographischen Methode besteht in der Peakauflösung. Mittels MALDI-TOF-MS lässt sich die genaue absolute Molmasse der einzelnen Produkte sowie durch Vergleich der Peakserien deren Struktur ermitteln. Bei der GPC, deren Methode auf der Trennung mittels oligomerer Trennsätze beruht, ist eine quantitative Bestimmung einzelner Molmassenbereiche möglich. Die Signalauflösung ist allerdings nicht ausreichend um exakte Molmassen einzelner Verbindungen zu bestimmen.

3.2.3 Zusammenfassung der Reaktionen mit 1-Dodecanthiol

Die Untersuchung der Reaktion von 4tbPC mit 1-Dodecanthiol mittels MALDI-TOF-MS bei Einsatz unterschiedlicher Eduktverhältnisse zeigte keine Unterschiede in den Produktspektren. Neben dem Massenpeak für das unsubstituierte Triazin, 2,4,6-Tris(4-tert.butylphenoxy)-1,3,5-triazin, bei einem 1-DT-Einsatz von 20 Mol-% traten in allen Spektren Signale für das ein- und zweifach Thiol-substituierte Triazin auf. Ein Massenpeak für das dreifachsubstituierte Triazin konnte bei keinem eingesetzten Eduktverhältnis detektiert werden. Ein Grund liegt möglicherweise in der Molekülstruktur, die eine Ionisierung mittels Laserdesorption erschwert. In einer chromatographischen Analyse wurde der Anteil des Abspaltungsproduktes 4tbP in Abhängigkeit von der 1-DT-Konzentration ermittelt. Die Änderung der Phenol-Konzentration in Abhängigkeit von den 1-DT-Eduktkonzentrationen ist, mit den bei der Reaktion von 4tbPC mit TP entstandenen 4tbP-Konzentrationen, vergleichbar. Zur Untersuchung des Netzwerkaufbaus wurde eine zeitabhängige Massenanalyse durchgeführt. Bis zum Erreichen des Gelpunktes wurden dabei vier Peakserien mit unterschiedlichen Molekülstrukturen nachgewiesen. Nach einer Reaktionszeit von acht Stunden (Erreichen des Gelpunktes) treten noch zwei dieser Peakserien auf. Es können Oligomere mit bis zu 17 Monomereinheiten DCBA detektiert werden. Mittels der ebenfalls angewandten Gelchromatographie lässt sich der zeitabhängige Verlauf bestimmen. Eine genaue Molekülstrukturanalyse ist allerdings nicht möglich.

3.3 Reaktion von Cyanaten mit Benzylalkohol

Die Reaktion von Cyanaten mit Mono- und Diphenolen ist in der Literatur ausführlich behandelt [5, 6, 7, 24, 73, 74]. In den folgenden Kapiteln wird nun die Umsetzung der in dieser Arbeit eingesetzten Modellcyanate 4tbPC und DCBA mit einem Alkohol behandelt. Aufgrund seines aromatischen Restes und seiner UV-Aktivität wurde der Benzylalkohol (BzOH) als Coreagens ausgewählt.

3.3.1 Umsetzung von 4tbPC mit Benzylalkohol

Für die Umsetzung von 4-tert-Butylphenylcyanat (4tbPC) mit Benzylalkohol (BzOH) wurden sechs verschiedene Mischungsverhältnisse (R-OCN/R-OH: 98/2, 80/20, 66/34, 50/50, 34/66, 20/80 in Mol-%) ausgewählt. Die Reaktionen wurden bis zum vollständigen Umsatz der Cyanat-Komponente durchgeführt. Die Reaktionskontrolle erfolgte durch Flüssigchromatographie. Zur qualitativen Analyse der Reaktionsgemische wurde die MALDI-TOF-Massenspektrometrie verwendet. Ausschnitte aus den Massenspektren sind in der Abbildung (Abb. 3.32) dargestellt.

Bei Einsatz einer katalytischen Menge Alkohol von ca. 2 Mol-% werden das unsubstituierte (0-T, M=525) sowie das einfachsubstituierte Triazin (1-T, M=483) detektiert. Das zweifachsubstituierte Triazin (2-T, M=441) wird bei einem Alkohol-Anteil von 20 Mol-% erhalten. Erst bei einem Anteil von 50 Mol-% Benzylalkohol kann das dreifachsubstituierte Triazin (3-T, M=399) nachgewiesen werden.

Des Weiteren kann man beobachten, dass bei zunehmendem Benzylalkohol-Gehalt eine Abnahme der Peak-Intensität von 0-T im Vergleich zu den Signalhöhen von 1-T erfolgt. 1-T wie auch 2-T können bis zu einem BzOH-Anteil von 80 Mol-% detektiert werden.

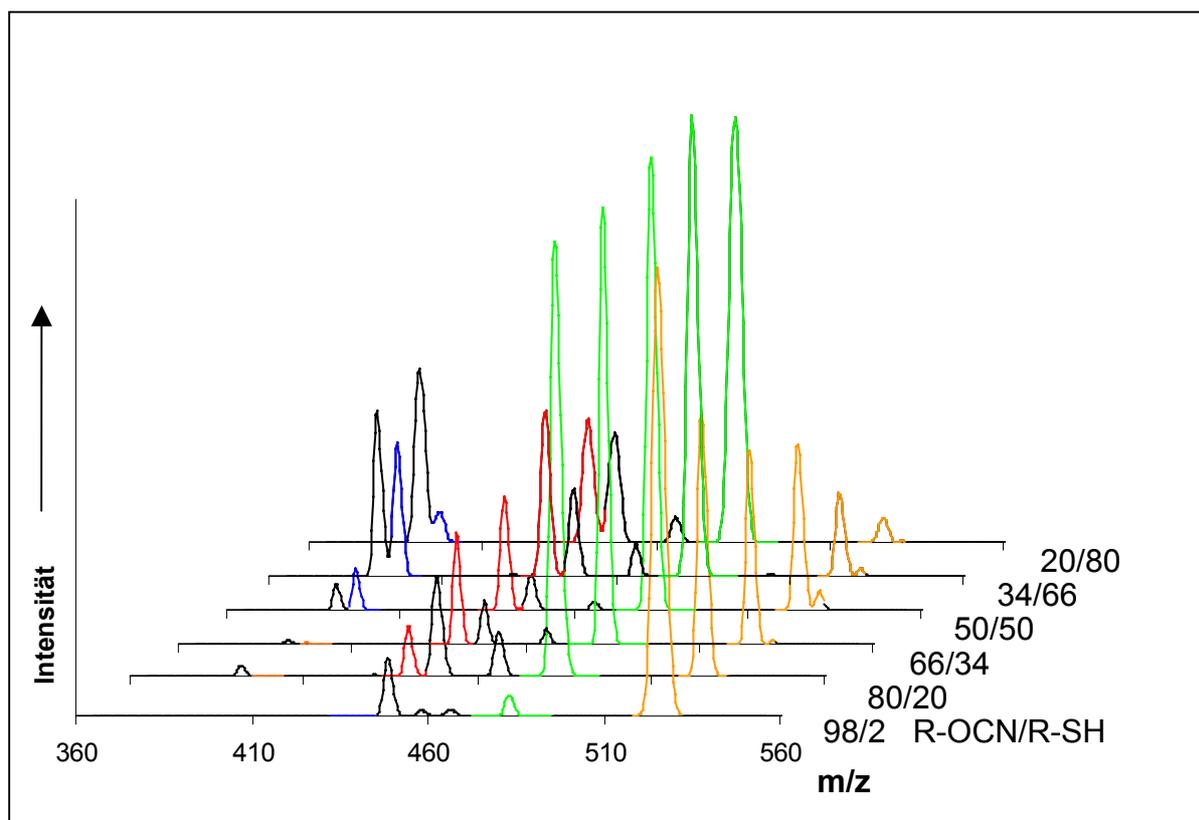


Abb. 3.32: Ausschnitte aus den MALDI-TOF Spektren der Reaktionsgemische von 4tbPC mit BzOH bei Einsatz von 6 unterschiedlichen Eduktverhältnissen.

Wie schon in Kapitel 3.1.1 beschrieben und in der Abb. 3.12 dargestellt, besteht ein Unterschied bei der Umsetzung eines Cyanates mit einem Thiol bzw. einer Hydroxyl-Komponente im Verlauf der Cyclotrimerisierung. Bei der Coreaktion eines Cyanates mit einem Thiol findet immer eine Abspaltung der Hydroxyl-Komponente aus der Imid-Zwischenstufe statt, während bei Einsatz eines Alkohols oder Phenols für die Abspaltung zwei Möglichkeiten bestehen. Dies zeigt sich bei der Umsetzung von 4tbPC mit BzOH im Auftreten einer größeren Zahl von Nebenprodukten im Vergleich zu den Reaktionen mit TP und 1-DT.

In der folgenden Abbildung ist ein Reaktionsschema mit den entstandenen Hauptprodukten für diese Umsetzung dargestellt.

3.3 Reaktion von Cyanaten mit Benzylalkohol

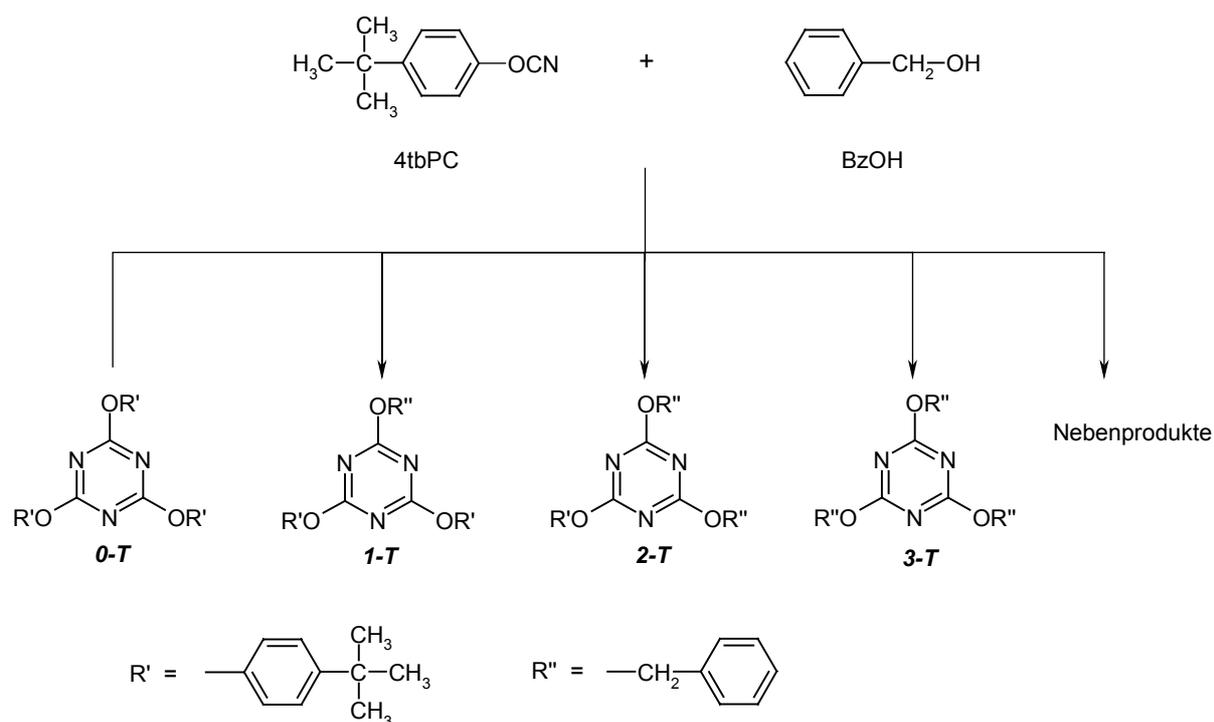


Abb. 3.33: Reaktionsschema der Umsetzung von 4tbPC mit BzOH.

Mittels HPLC wurden die Reaktionsmischungen quantitativ untersucht. Es ergab sich folgendes Bild (s. Abb. 3.34): Wie erwartet, sinkt der Anteil an 0-T von ca. 90 Mol-% auf ca. 4 Mol-% bei steigendem Alkohol-Gehalt. Der Anteil an dem Abspaltungsprodukt 4tbP steigt von 0 Mol-% (bei 2 Mol-% BzOH) bis auf ca. 28 Mol-% bei einem Verhältnis der funktionellen Gruppen von 1:1 (entspricht 50 Mol-% BzOH). Danach folgt eine Abnahme auf ca. 17 Mol-%, da der Anteil an reaktiven Cyanatgruppen auf 20 Mol-% reduziert ist. Ab einem BzOH-Anteil von ca. 50 Mol-% kann unumgesetzter Alkohol nachgewiesen werden, da durch einen Überschuss an BzOH nicht genügend freie Cyanatgruppen als Reaktionspartner im Reaktionsgemisch enthalten sind.

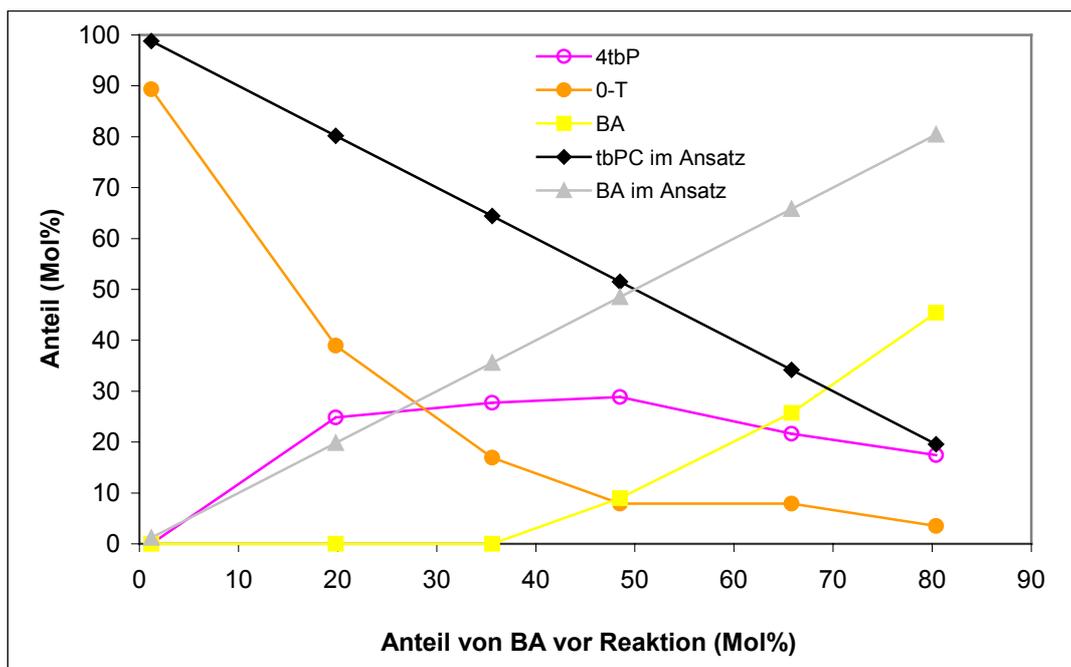


Abb. 3.34: Anteil von 4tbP und 0-T in Abhängigkeit von der BzOH-Konzentration bei der Umsetzung von 4tbPC mit BzOH.

3.3.2 Umsetzung von DCBA mit Benzylalkohol

Die Umsetzung von DCBA mit Benzylalkohol wurde wie die Umsetzung des monofunktionellen 4tbPC mit sechs verschiedenen Edukt-Verhältnissen (DCBA/BzOH: 97/3, 80/20, 66/34, 50/50, 34/66, 20/80 in Mol-%) durchgeführt. Nach Erreichen des Gelpunktes wurden die Reaktionen abgebrochen und die Gemische mit MALDI-TOF-MS massenspektrometrisch untersucht.

Bei einem Benzylalkohol-Anteil von 3 Mol-% können drei Peakserien detektiert werden. In Abb. 3.35 ist das Massenspektrum dargestellt. Bis zu einem m/z -Wert von ca. 4800 (entspricht 17 DCBA-Monomereinheiten) können die Signale dem unsubstituierten Triazin (0-T, Δ - orange) zugeordnet werden. Der Signal-Abstand innerhalb der Peakserien von 556 Masseneinheiten entspricht genau zwei DCBA-Monomereinheiten ($M=278$). Der Aufbau der höheren Oligomere erfolgt somit durch Cyclotrimerisierung von einer freien OCN-Gruppe und zwei DCBA-Monomeren (s. Kap. 2.1.4).

3.3 Reaktion von Cyanaten mit Benzylalkohol

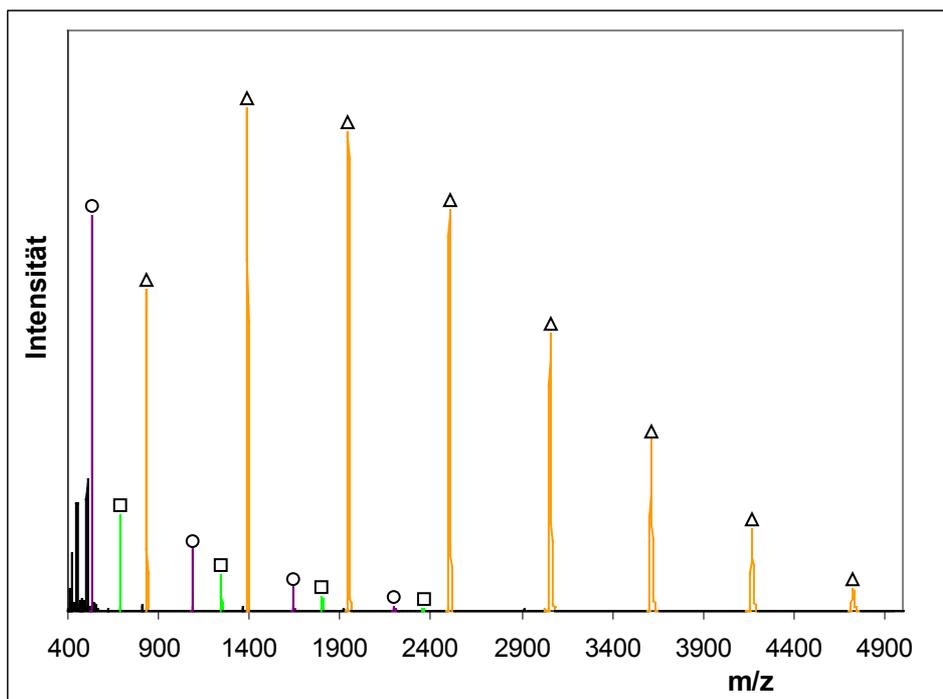


Abb. 3.35: MALDI-TOF Spektrum des Reaktionsgemisches von DCBA mit BzOH bei einem Eduktverhältnis von 97/3 nach Erreichen des Gelpunktes.

Ebenfalls mit einem Abstand von $m/z=556$ kann eine Peakserie dem einfachsubstituierten Triazin (1-T, □ - grün) zugeordnet werden. Durch diese Substitution ist im Reaktionsgemisch das Abspaltungsprodukt 2-(4-Cyanatophenyl)-2-(4-hydroxyphenyl)-propan (CPHPP) enthalten, welches sich an freies DCBA addieren kann und zur dritten Peakserie (○ - violett) führt.

Durch die Erhöhung des BzOH-Anteils auf 20 Mol-% ist eine größere Zahl an Peakserien im Massenspektrum (s. Abb. 3.36) zu erkennen.

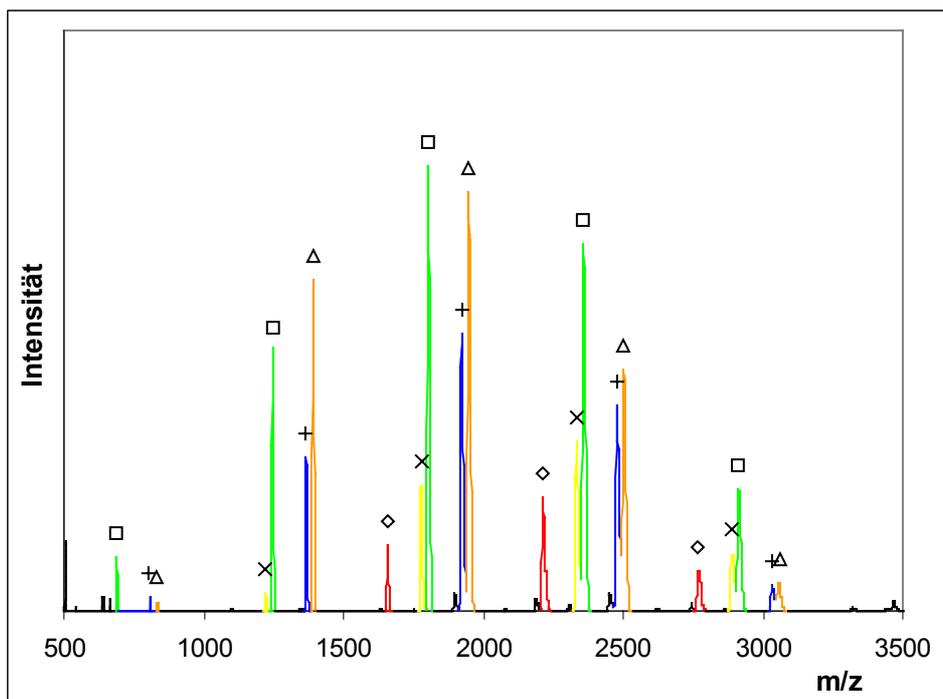


Abb. 3.36: MALDI-TOF Spektrum des Reaktionsgemisches von DCBA mit BzOH bei einem Eduktverhältnis von 80/20 nach Erreichen des Gelpunktes.

Neben dem unsubstituierten (0-T, Δ - orange) und dem einfachsubstituierten (1-T, \square - grün) Triazin kann eine Peakserie dem zweifachsubstituierten Triazin (2-T, \diamond - rot) zugeordnet werden. In den Peakserien, die mit x (gelb) und + (blau) gekennzeichnet sind, ist jeweils ein DCBA-Monomer in den Strukturen des un- bzw. einfachsubstituierten Triazins durch das Abspaltungsprodukt CPHPP ersetzt. Auch hier beträgt der Signalabstand innerhalb jeder im Massenspektrum gefundenen Peakserie 556 Masseneinheiten.

Es zeigte sich, dass alle in den MALDI-Spektren detektierten Peaks wie schon bei der Umsetzung mit Thiophenol (s. Kap. 3.1.2) als Addukte von k Molekülen DCBA (C^2), m Molekülen 2-(4-Cyanatophenyl)-2-(4-hydroxyphenyl)-propan (C) und n Molekülen Benzylalkohol (A) unter Abspaltung von p Molekülen 2-(4-Cyanatophenyl)-2-(4-hydroxyphenyl)-propan (P) dargestellt werden können, die der Formel $C^2_k C_m A_n P_{-p}$ mit der Masse $M = kM_{C^2} + mM_C + nM_A - pM_P$ gehorchen.

Auch die Signale im MALDI-Spektrum der Umsetzung mit 34 Mol-% BzOH (s. Abb. 3.37) können mittels dieser Formel identifiziert werden. Durch den größeren Anteil an BzOH im Reaktionsgemisch ist ein Anstieg an Substitutionsprodukten zu beobachten. Dies führt zu einer vermehrten Bildung des Abspaltungsproduktes

3.3 Reaktion von Cyanaten mit Benzylalkohol

CPHPP, welches durch seine freie Cyanatgruppe erneut an der Bildung von Cyanuraten teilnehmen kann. Dies führt, neben den schon in den vorherigen Spektren behandelten Polymerverteilungen, zu zwei neuen Strukturen mit den Formeln $C^2_1C_2A_1P_{-1}$ (lila) und $C^2_4C_1A_2P_2$ (hellblau).

Durch weitere Vergrößerung des BzOH-Anteils auf 50 Mol-% (s. Abb. 3.38) setzt sich diese Tendenz fort und das Produktspektrum enthält eine größere Zahl von Peakserien, deren Strukturen in Tab. 3.5 sowie Abb. 3.39 dargestellt werden.

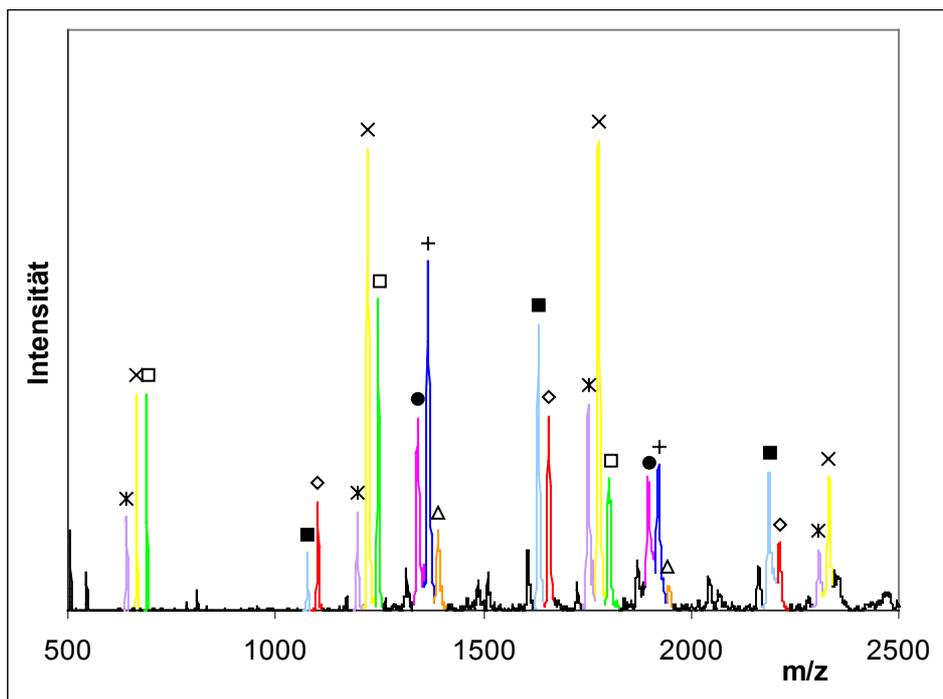


Abb. 3.37: MALDI-TOF Spektrum des Reaktionsgemisches von DCBA mit BzOH bei einem Eduktverhältnis von 66/34 nach Erreichen des Gelpunktes.

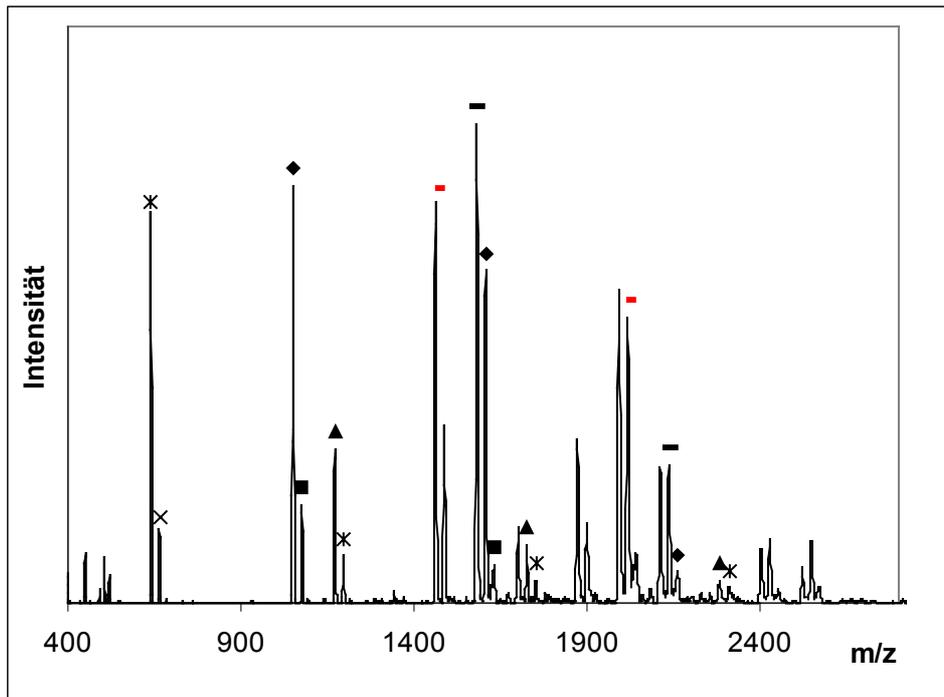


Abb. 3.38: MALDI-TOF Spektrum des Reaktionsgemisches von DCBA mit BzOH bei einem Eduktverhältnis von 50/50 nach Erreichen des Gelpunktes.

In der folgenden Tabelle sind die kleinsten Oligomere der Peakserien in einer Übersicht mit den jeweiligen Peak-Symbolen zusammengestellt. Die höheren Oligomere werden durch Addition von zwei DCBA-Monomeren gebildet. In Abb. 3.39 sind die angenommenen Strukturen der in den MALDI-Spektren auftretenden Peakserien dargestellt.

3.3 Reaktion von Cyanaten mit Benzylalkohol

Tab. 3.5: Kleinste Oligomere der Peakserien aus den Abb. 3.35 bis Abb. 3.38.

Name	k	m	n	p	Masse (g/mol)	Symbol im Spektrum
DCBA	1	0	0	0	278,3	
CPHPP	0	1	0	0	253,3	
BzOH	0	0	1	0	108,14	
$C^2_3C_0A_0P_0$ (0-T)	3	0	0	0	834	Δ
$C^2_3C_0A_1P_{-1}$ (1-T)	3	0	1	1	689	□
$C^2_3C_0A_2P_{-2}$ (2-T)	3	0	2	2	544	◇
$C^2_1C_1A_0P_0$	1	1	0	0	532	○
$C^2_1C_2A_1P_{-1}$	1	2	1	1	639	⌘
$C^2_2C_1A_1P_{-1}$	2	1	1	1	664	×
$C^2_1C_2A_0P_0$	1	2	0	0	786	●
$C^2_2C_1A_0P_0$	2	1	0	0	810	+
$C^2_5C_0A_3P_{-1}$	5	0	3	1	1051	◆
$C^2_4C_1A_2P_2$	4	1	2	2	1077	■
$C^2_2C_3A_1P_{-1}$	2	3	1	1	1171	▲
$C^2_3C_2A_2P_{-2}$	3	2	2	2	1462	-
$C^2_4C_3A_2P_{-2}$	4	3	2	2	1581	—

3.3 Reaktion von Cyanaten mit Benzylalkohol

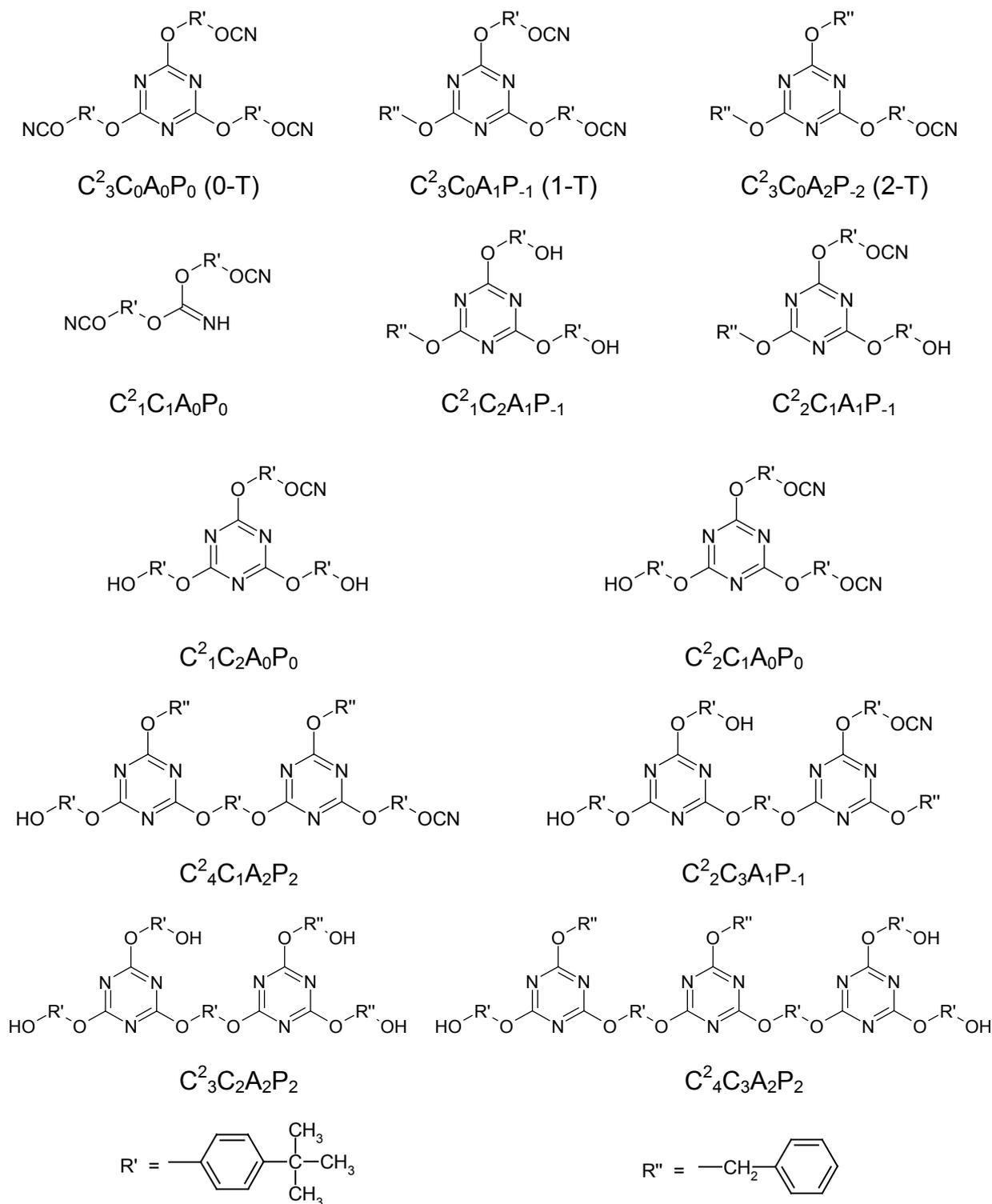


Abb. 3.39: Angenommene Molekülstrukturen der Peakserien aus der Tab. 3.5.

In den Abb. 3.40 und Abb. 3.41 sind die Massenspektren der Umsetzungen von DCBA und BzOH mit den Eduktverhältnissen 34/66 sowie 20/80 abgebildet.

3.3 Reaktion von Cyanaten mit Benzylalkohol

Aufgrund des niedrigen Gehaltes an Cyanat werden keine Peakserien mehr nachgewiesen und eine Strukturanalyse mittels MALDI-TOF-MS ist ebenfalls nicht möglich.

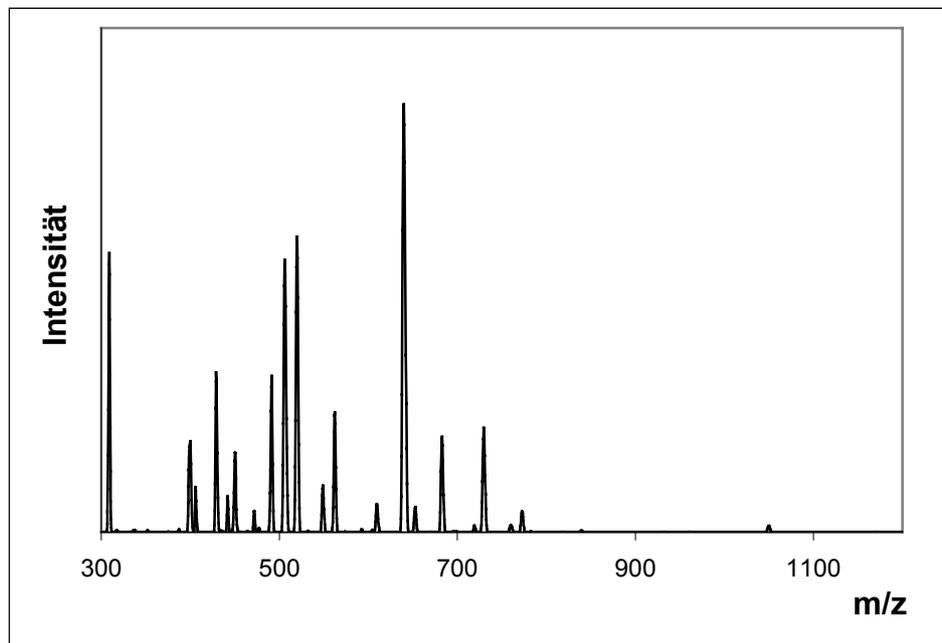


Abb. 3.40: MALDI-TOF Spektrum des Reaktionsgemisches von DCBA mit BzOH bei einem Eduktverhältnis von 34/66 nach Erreichen des Gelpunktes.

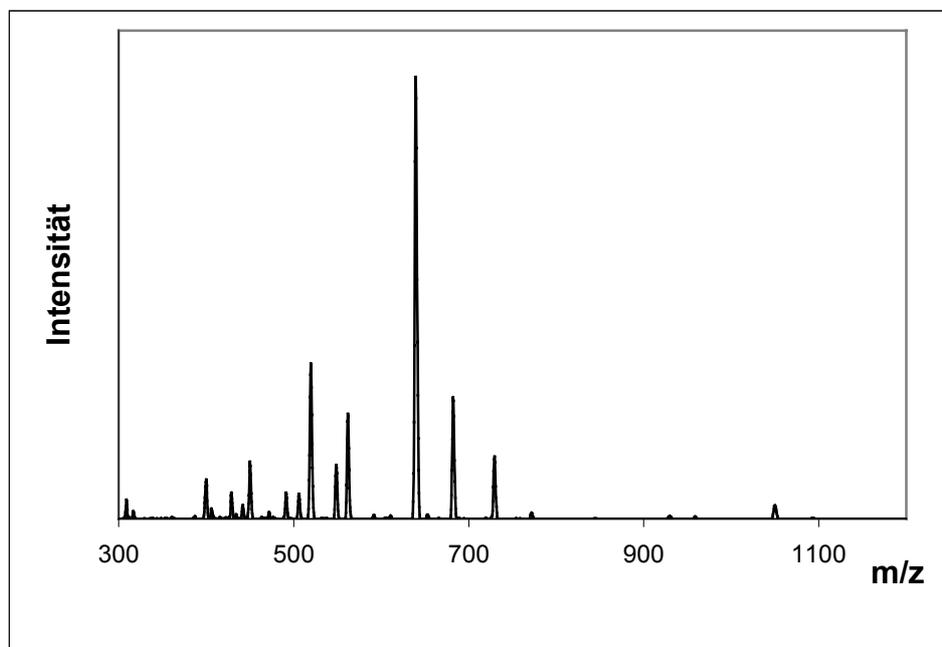


Abb. 3.41: MALDI-TOF Spektrum des Reaktionsgemisches von DCBA mit BzOH bei einem Eduktverhältnis von 20/80 nach Erreichen des Gelpunktes.

3.3.3 Zusammenfassung und Vergleich der Reaktionen mit Benzylalkohol

Zur Untersuchung der Reaktion von 4tbPC mit Benzylalkohol wurden MALDI-Spektren von sechs Mischungen mit unterschiedlichen Eduktverhältnissen (R-OCN/R-OH: 98/2, 80/20, 66/34, 50/50, 34/66, 20/80 in Mol-%) analysiert. Schon bei einem katalytischen Einsatz von ca. 2 Mol-% BzOH konnten sowohl das unsubstituierte 2,4,6-Tris(4-tert.butylphenoxy)-1,3,5-triazin (0-T) als auch das einfach BzOH-substituierte Triazin 1-T detektiert werden. Die alkoholsubstituierten Triazine 2-T und 3-T werden, vergleichbar mit der Umsetzung von 4tbPC mit TP, ab einer Comonomerkonzentration von 80 bzw. 50 Mol-% detektiert. Bei einer eingesetzten minimalen Cyanat-Konzentration von 20 Mol-% können alle vier substituierten Triazinstrukturen nachgewiesen werden.

Die Bestimmung des Anteils an 4tbP im Reaktionsgemisch mittels Flüssigchromatographie zeigt einen ähnlichen Verlauf über die Eduktkonzentration von BzOH wie im Fall der Umsetzung von 4tbPC mit Thiophenol. Auch die Kurve des unsubstituierten Triazins verläuft vergleichbar, allerdings wird 0-T im Unterschied zur Reaktion mit TP bei allen Konzentrationsverhältnissen nachgewiesen.

Ein weiterer Unterschied zur Umsetzung mit TP ist das Auftreten einer Reihe weiterer Produkte. Dies ist sowohl in den Massenspektren wie auch in den Chromatogrammen durch eine größere Zahl an Signalen zu erkennen.

Ein solches Verhalten ist auch bei Einsatz des difunktionellen DCBA abzuleiten. Schon bei einem geringen Anteil BzOH (ca. 3 Mol-%) können eine Reihe von unterschiedlichen Peakserien im Massenspektrum identifiziert werden. Dies setzt sich über alle eingesetzten Mischungsverhältnisse fort. Fast alle Peakserien können wieder über die Formel $C^2_k C_m A_n P_{-p}$ einer Molekülstruktur zugeordnet werden.

3.4 Reaktionen von DCBA mit difunktionellen Verbindungen

Neben monofunktionellen Alkoholen und Thiolen (bzw. Thiophenolen) können auch difunktionelle Comonomere eingesetzt werden. Sie können aufgrund ihrer Difunktionalität im Unterschied zu den monofunktionellen Verbindungen sowohl als Endpunkt als auch als Netzwerksegment in das Polymernetzwerk eingebaut werden. Dadurch ist eine Modifikation der chemischen wie topologischen Struktur der hochverzweigten Polycyanurate durchführbar. Eingebaute monofunktionelle Comonomere stellen hingegen im Polymernetzwerk immer einen Endpunkt dar (s. Abb. 3.42).

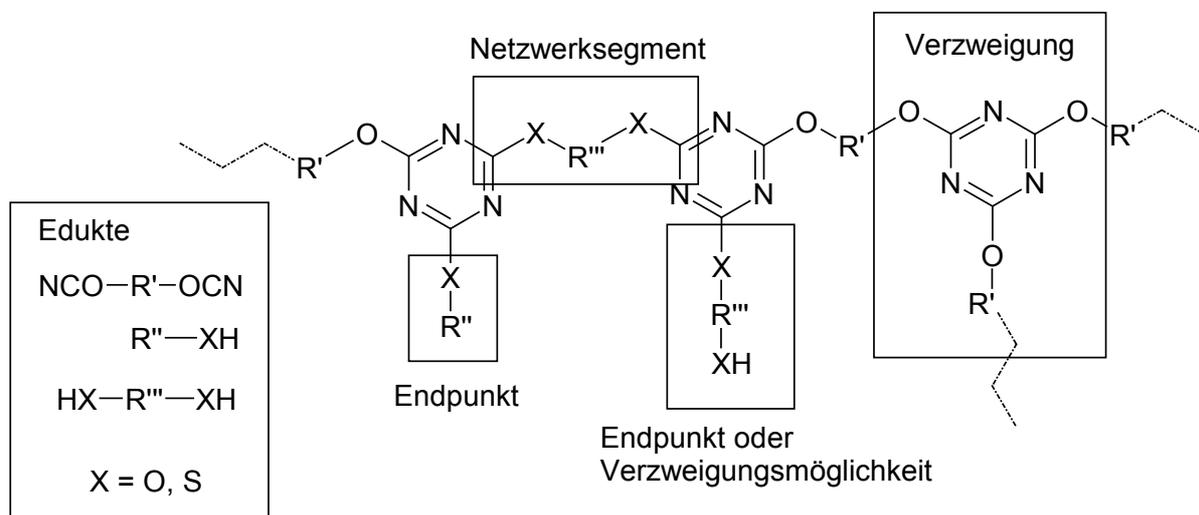


Abb. 3.42: Möglichkeiten des Comonomer-Einbaus in ein Polymernetzwerk.

3.4.1 Umsetzung von DCBA mit 4,4'-Thiodiphenol

Als eine Modellverbindung für difunktionelle Verbindungen mit zwei reaktiven Hydroxylgruppen wurde das 4,4'-Thiodiphenol (TDP, $M=218,3$) ausgewählt. Es besitzt eine vergleichbare Struktur mit Bisphenol A, wobei die zentrale *i*-Propylgruppe durch Schwefel substituiert ist. In Abb. 3.43 ist die Molekülstruktur von TDP dargestellt. Durch einen Einbau dieser Verbindung in das Polymernetzwerk, kann eine Steigerung des Schwefel-Anteils im Polymer erzielt werden.

3.4 Reaktionen von DCBA mit difunktionellen Verbindungen

Die Aufspaltung der einzelnen Signale ist sehr schwach. Bei einer Auswertung des Spektrums nach der in den vorherigen Kapiteln angewendeten Formel $C_k^2 C_m A_n P_{-n}$ können vier verschiedene Peakserien identifiziert werden. Sie sind mit den Symbolen \diamond , $+$, o , Δ im Spektrum gekennzeichnet. Die dazugehörigen Strukturformeln der kleinsten Oligomere sind in Abb. 3.46 dargestellt. Es findet neben der Addition des Abspaltungsproduktes CPHPP (bei $C^2_2 C_1 A_0 P_0$) eine Einfachsubstitution (bei $C^2_2 C_1 A_1 P_{-1}$ und $C^2_1 C_2 A_1 P_{-1}$) durch TDP statt. In der Struktur $C^2_3 C_2 A_2 P_2$ sind zwei TDP-Monomere eingebunden. Der Signalabstand innerhalb der einzelnen Peakserien beträgt 556 Einheiten. Dies entspricht zwei DCBA-Monomereinheiten und bedeutet, dass die höheren Oligomere durch den Aufbau weiterer Triazin-Ringe gebildet werden.

Zweifachsubstituierte Produkte werden bei Einsatz von 34 Mol-%TDP erhalten (s. Abb. 3.45). Sie treten in den mit \blacklozenge und \square gekennzeichneten Peakserien $C^2_2 C_1 A_2 P_{-2}$ und $C^2_3 C_2 A_2 P_{-1}$ auf. Durch die Steigerung des TDP-Anteils im Gemisch lässt sich somit, wie erwartet, eine vermehrte Substitution nachweisen. Damit verbunden ist auch ein größerer Anteil am Abspaltungsprodukt CPHPP. Dies zeigt sich deutlich im Signalabstand innerhalb der einzelnen Peakserien. Er beträgt 532 Einheiten. Der Aufbau der Oligomere erfolgt damit durch Addition eines DCBA-Monomers ($M=278,3$) und eines Abspaltungsproduktes CPHPP ($M=253,3$).

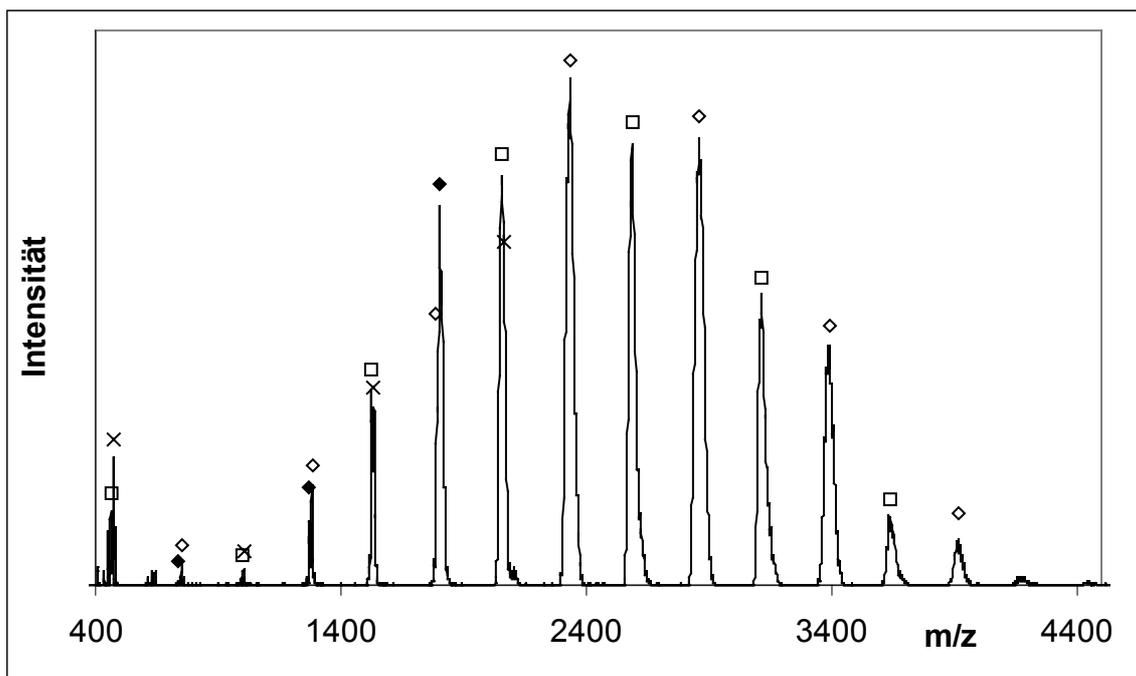


Abb. 3.45: MALDI-TOF Spektrum des Reaktionsgemisches von DCBA mit TDP bei einem Eduktverhältnis von 66/34 nach Erreichen des Gelpunktes.

In der folgenden Tabelle sind die kleinsten Oligomere der Peakserien aus Abb. 3.44 und Abb. 3.45 nochmals im Überblick dargestellt.

Tab. 3.6: Kleinste Oligomere der Peakserien aus Abb. 3.44 und Abb. 3.45.

Name	k	m	n	p	Masse (g/mol)	Symbol im Spektrum
DCBA	1	0	0	0	278,3	
CPHPP	0	1	0	0	253,3	
TDP	0	0	1	0	218,3	
$C^2_2C_1A_2P_{-2}$	2	1	2	2	740	◆
$C^2_2C_1A_1P_{-1}$	2	1	1	1	745	+
$C^2_1C_2A_1P_{-1}$	1	2	1	1	750	◇
$C^2_2C_1A_0P_0$	2	1	0	0	810	○
$C^2_1C_2A_1P_0$	1	2	1	0	1003	x
$C^2_3C_2A_2P_{-2}$	3	2	2	2	1271	△
$C^2_3C_2A_2P_{-1}$	3	2	2	1	1525	□

3.4 Reaktionen von DCBA mit difunktionellen Verbindungen

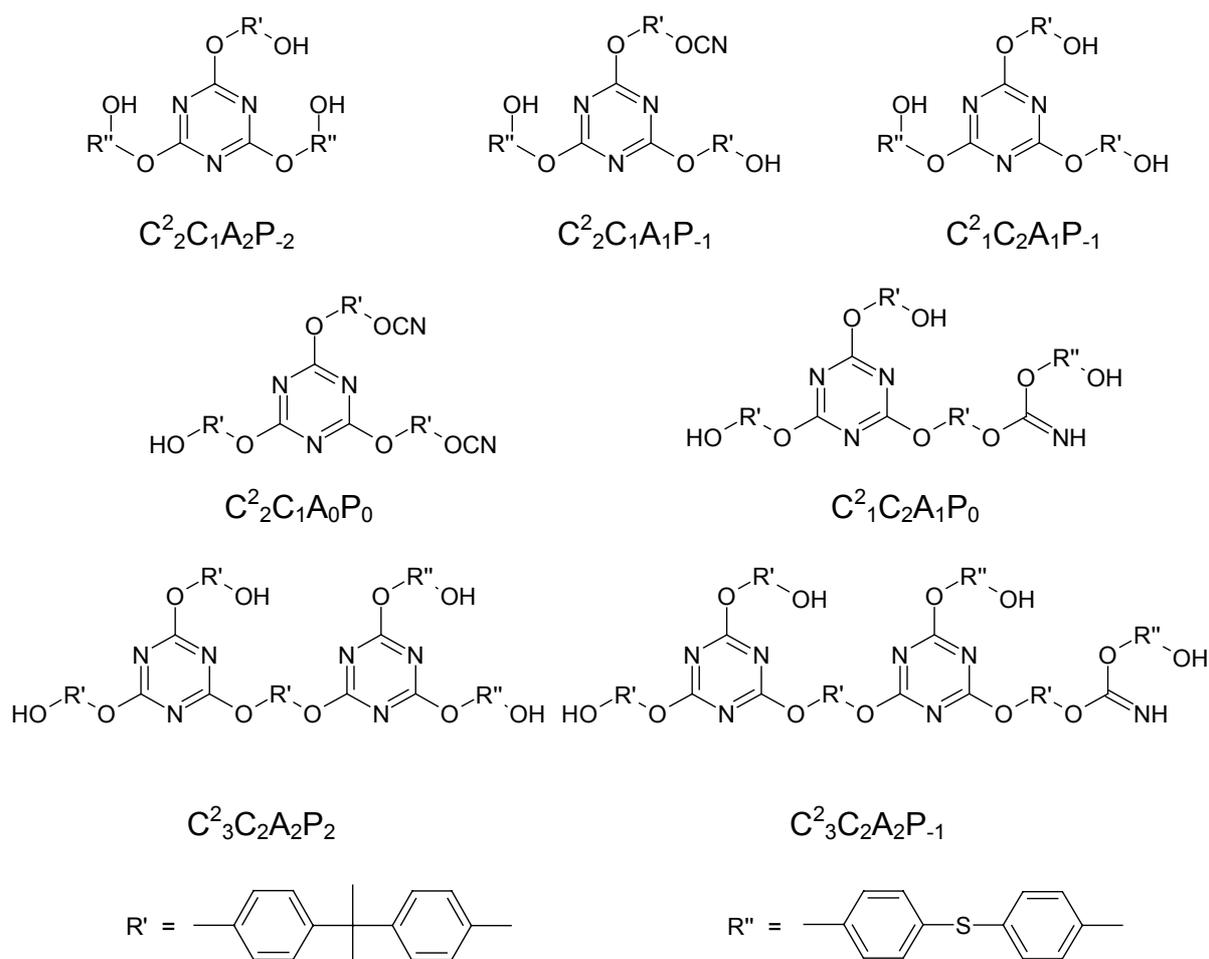


Abb. 3.46: Angenommene Molekülstrukturen der Hauptprodukte der MALDI-Spektren nach Tab. 3.6.

Bei Einsatz gleicher Mengen DCBA und TDP ist eine Analyse des Reaktionsgemisches mittels des hier benutzten MALDI-TOF-MS nicht möglich. In Abb. 3.47 ist das erhaltene Massenspektrum abgebildet. Die Peakauflösung ist nicht ausreichend, um eine genaue Analyse der Peakserien durchführen zu können.

Bei weiterer Steigerung des TDP-Anteils ist experimentell ein Reaktionsabbruch am Gelpunkt nicht möglich, so dass eine massenspektrometrische Analyse nicht durchgeführt werden konnte.

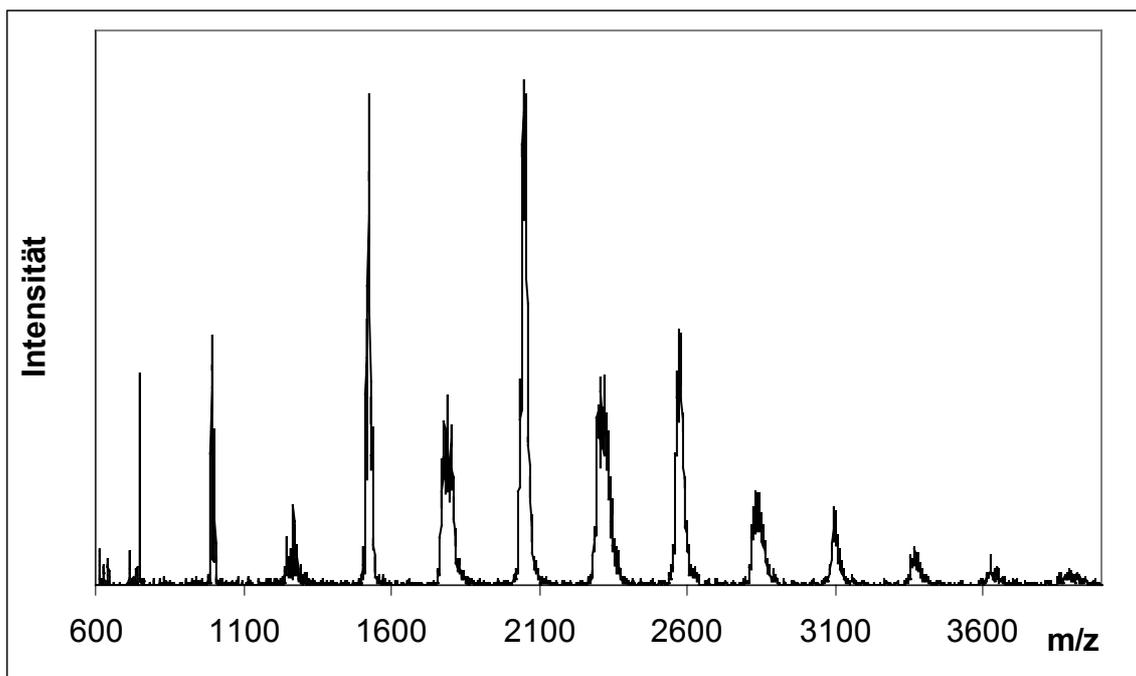


Abb. 3.47: MALDI-TOF Spektrum des Reaktionsgemisches von DCBA mit TDP bei einem Eduktverhältnis von 50/50 nach Erreichen des Gelpunktes.

3.4.2 Umsetzung von DCBA mit 4,4'-Dimercaptodiphenylsulfid

Als difunktionelles Thiophenol wurde 4,4'-Dimercaptodiphenylsulfid (DMDPS, $M=250,4$) eingesetzt. Die Molekülstrukturen von DMDPS und TDP unterscheiden sich nur durch den Ersatz der freien Hydroxylgruppen durch Thiolgruppen (s. Abb. 3.48). Dieser Austausch der funktionellen Gruppen führt zu einer weiteren Steigerung des Schwefel-Anteils im Polymernetzwerk ohne eine Modifikation der allgemeinen Netzwerkstruktur durchzuführen. Dies lässt einen besseren Vergleich der thermischen Eigenschaften unabhängig von ihrer Molekülstruktur zwischen den beiden Copolymeren zu.

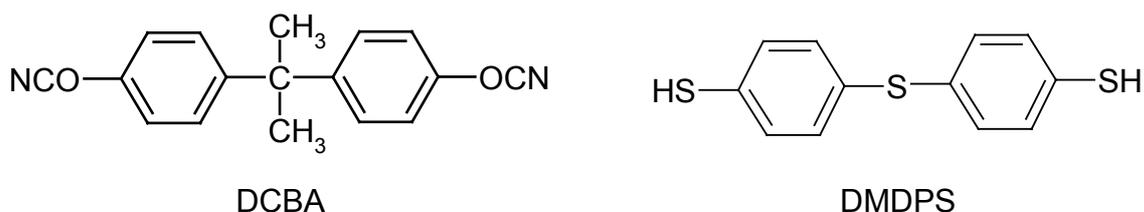


Abb. 3.48: Molekülstruktur der eingesetzten Monomere DCBA und 4,4'-Dimercaptodiphenylsulfid.

3.4 Reaktionen von DCBA mit difunktionellen Verbindungen

Als erstes wurde für die Umsetzung von DCBA mit DMDPS wieder ein Eduktverhältnis von 80/20 ausgewählt. Das dazugehörige MALDI-Spektrum ist in Abb. 3.49 dargestellt. Im Vergleich zur Umsetzung von DCBA mit TDP konnte eine bessere Peakauflösung erzielt werden.

Wie in der Abbildung markiert, wurden fünf Peakserien gefunden. Ihre kleinsten im Spektrum vorhandenen Oligomere sind in Tab. 3.7 aufgelistet. Der Signalabstand innerhalb der Peakserien beträgt 529 Einheiten und entspricht damit der jeweiligen Addition eines DCBA-Monomers ($M=278,3$) und eines DMDPS-Moleküls ($M=250,4$).

Eine weitere Analyse der Peakserien unter Verwendung der Formel $C^2_k C_m A_n P_{-n}$ ist allerdings nicht möglich. Die Molmassendifferenz zwischen dem eingesetzten Comonomer DMDPS und dem Abspaltungsprodukt CPHPP von drei Masseneinheiten ist zu gering um eine eindeutige Aussage hinsichtlich der Molekülstruktur treffen zu können. Durch die zusätzliche gerätebedingte Abweichung von ca. $\pm 1-2$ Masseneinheiten sind pro Peakserie mehrere Molekülstrukturen möglich.

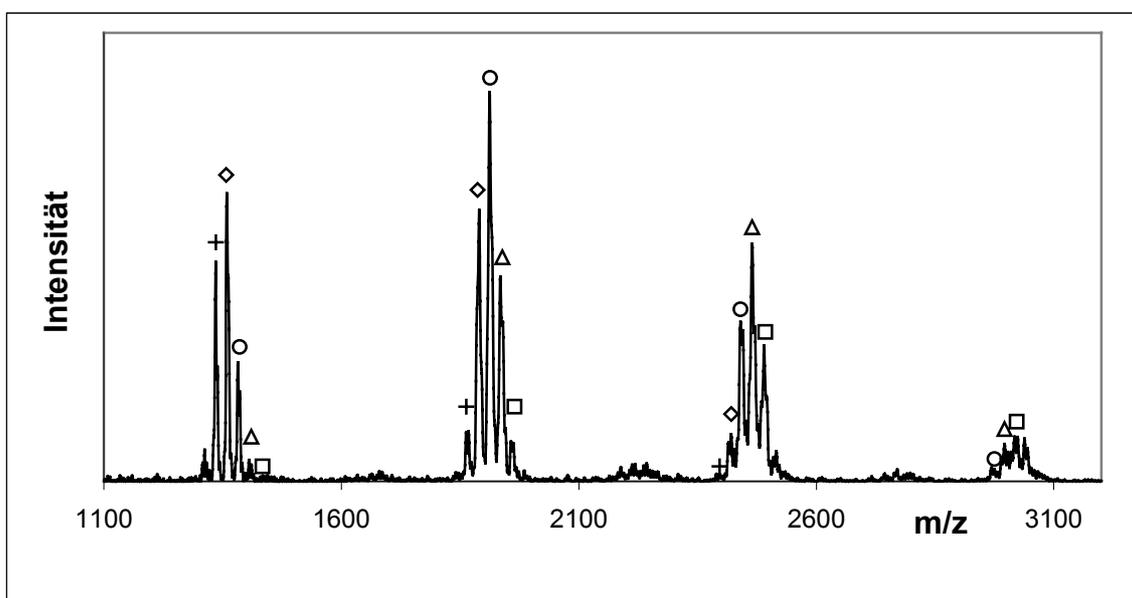


Abb. 3.49: MALDI-TOF Spektrum des Reaktionsgemisches von DCBA mit DMDPS bei einem Eduktverhältnis von 80/20 nach Erreichen des Gelpunktes.

Tab. 3.7: Kleinste Oligomere der Peakserien aus Abb. 3.49.

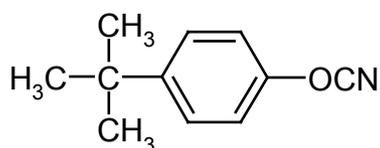
Name	Masse (g/mol)	Symbol im Spektrum
DCBA	278,3	
CPHPP	253,3	
DMDPS	250,4	
-	1338	+
-	1363	◇
-	1388	○
-	1407	△
-	1432	□

Von den weiteren eingesetzten Eduktverhältnissen von DCBA zu DMDPS wie 66/34, 50/50, 34/66 und 20/80 (in Mol-%) konnten keine auswertbaren Massenspektren erhalten werden.

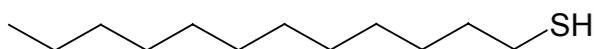
Nach einer Hypothese könnte der Einbau des difunktionellen 4,4'-Dimercaptodiphenylsulfids in gleicher Weise in das Netzwerk eingebaut werden wie bei denen in Kap. 3.1 dargestellten Reaktionen mit dem monofunktionellen Thiophenol.

3.5 Aktivierungsenergien

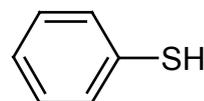
Wie schon in Kap. 2.4 dargelegt, lassen sich Aktivierungsenergien durch Einsatz der Differential Scanning Calorimetry (DSC) ermitteln. Dies kann nach Crane [58] durch eine Analyse von Messungen der gleichen Mischung bei Verwendung unterschiedlicher Heizraten erfolgen. Dabei werden die reziproken Werte der Peaktemperatur gegen den Logarithmus der Heizrate aufgetragen. Durch lineare Regression lassen sich nun die Aktivierungsenergien nach Gleichung 2.6 berechnen. Das monofunktionelle Cyanat 4tbPC wurde mit den Thiolen 1-Dodecanthiol (1-DT), Thiophenol (TP) und 1,8-Dimercaptooctan (DMO) sowie mit Benzylalkohol (BzOH) und Phenol vermessen.



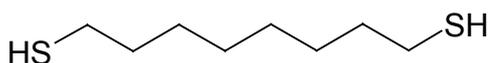
4-tert-Butylphenylcyanat (4tbPC)



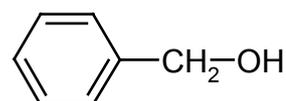
1-Dodecanthiol (1-DT)



Thiophenol (TP)



1,8-Dimercaptooctan (DMO)



Benzylalkohol (BzOH)

Abb. 3.50: Molekülstrukturen der eingesetzten Verbindungen.

Dem Cyanat wurden dabei jeweils 10 Mol-% der zweiten Komponente zugesetzt. Es ergaben sich für die Heizraten 5, 10 und 20 K/min unterschiedliche Werte für die Peaktemperaturen, die in Abb. 3.51 graphisch dargestellt sind.

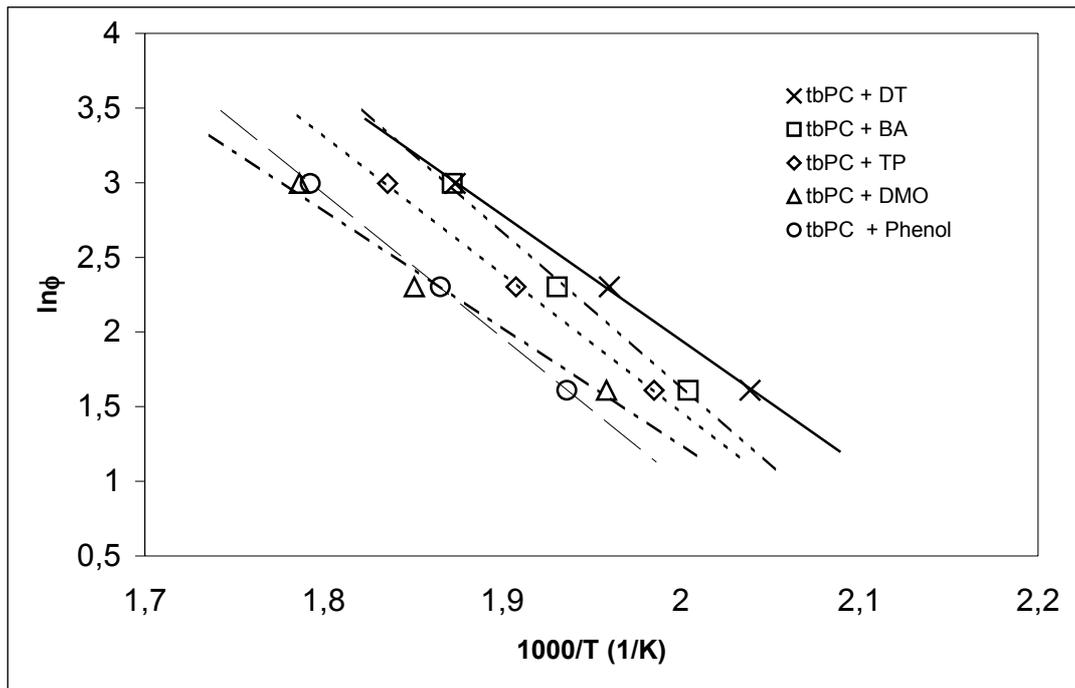


Abb. 3.51: Bestimmung der Aktivierungsenergien mittels DSC von 4tbPC unter Zusatz von 10 Mol-% verschiedener Alkohole und Thiole - Reziproke Peaktemperaturen aufgetragen in Abhängigkeit von der Heizrate.

Unter der Annahme einer Reaktion erster Ordnung bezogen auf das Cyanat können die in Tab. 3.8 aufgelisteten Aktivierungsenergien berechnet werden. Die meisten Werte liegen in einem Bereich von 70 bis 87 kJ/mol. Der Wert bei Einsatz des difunktionellen DMO liegt mit 66 kJ/mol etwas niedriger, gleichzeitig sind allerdings die absoluten Peaktemperaturen (z.B. Werte bei einer Heizrate von 10 K/min in Tab. 3.8) am höchsten. Die Absolutwerte der Peaktemperaturen der Mischungen von 4tbPC steigen in folgender Reihenfolge:



Der in der Literatur [74] angegebene Wert für 4tbPC ist ca. 81 kJ/mol und entspricht damit annähernd den Werten, die auch bei den Umsetzungen mit Phenol und Thiophenol erreicht werden.

Auch für das difunktionelle Cyanat DCBA wurden Aktivierungsenergien bestimmt. Es wurden jeweils 10 Mol-% 1-DT, TP, 4,4'-Thiodiphenol (TDP), BzOH, 4,4'-Dimercaptodiphenylsulfid (DMDPS), DMO oder Phenol zugesetzt. Die einzelnen Molekül-

3.5 Aktivierungsenergien

strukturen sind in Abb. 3.52 und die ermittelten Peaktemperaturen der jeweiligen Gemische in Abb. 3.53 dargestellt.

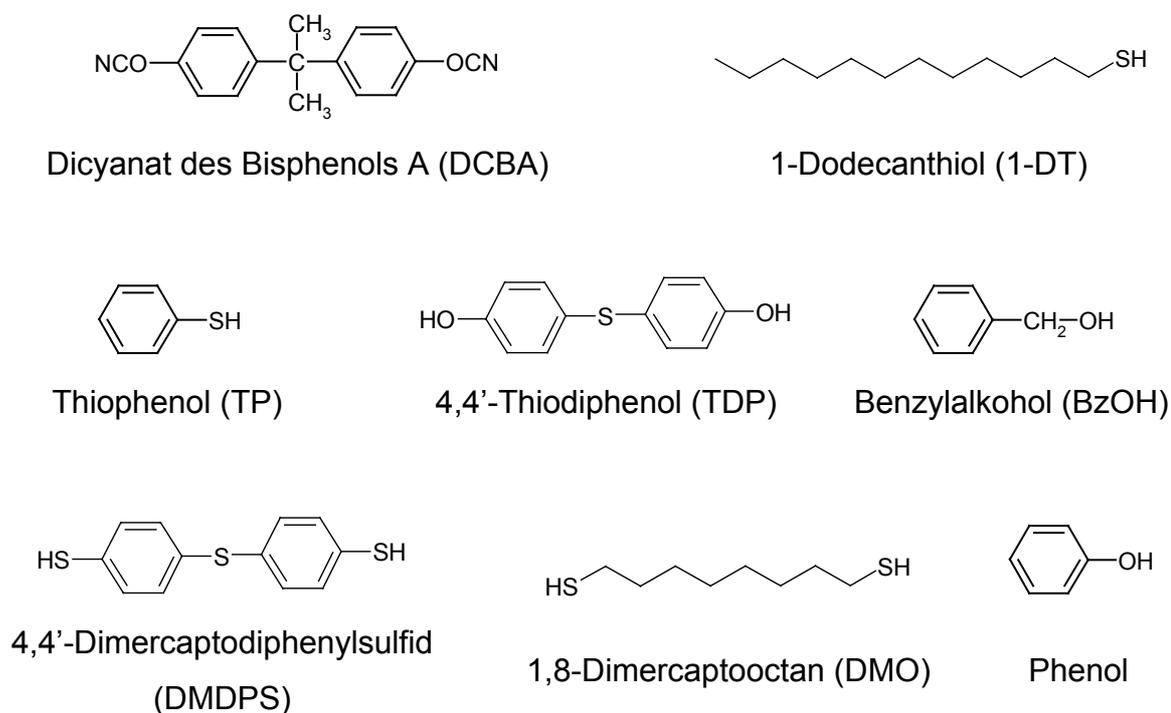


Abb. 3.52: Molekülstrukturen der eingesetzten Verbindungen.

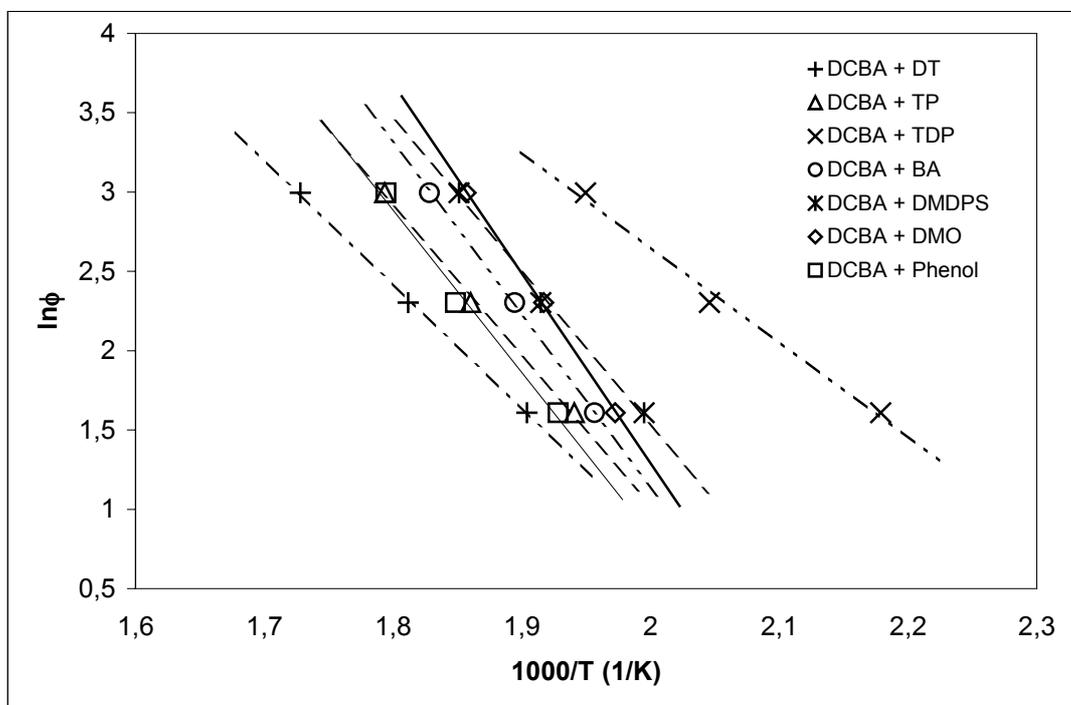


Abb. 3.53: Bestimmung der Aktivierungsenergien mittels DSC von DCBA unter Zusatz von 10 Mol-% verschiedener Alkohole und Thiole - Reziproke Peaktemperaturen aufgetragen in Abhängigkeit von der Heizrate.

Die niedrigsten absoluten Peaktemperaturen weist das Gemisch mit dem difunktionellen TDP auf. Danach folgen die Gemische mit den difunktionellen Thiolen DMO und DMDPS, sowie BzOH, TP, Phenol und 1-DT. Auch bei den Aktivierungsenergien liegt das DCBA/TDP-Gemisch mit einem Wert von ca. 50 kJ/mol sehr deutlich unter den weiteren Werten und damit in einem mit den 4tbPC-Mischungen vergleichbaren Bereich von 65 bis 90 kJ/mol. Mit 100 kJ/mol ist der Wert für das Gemisch mit DMO die größte gemessene Aktivierungsenergie.

In der Literatur werden Aktivierungsenergien für die Bruttoreaktion 1. Ordnung von DCBA mit 75 bis 85 kJ/mol [5, 24, 32, 43, 74] angegeben.

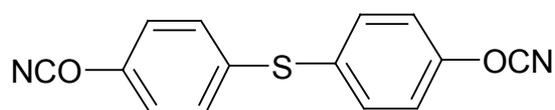
Tab. 3.8: Aktivierungsenergien (berechnet nach Crane [58]).

Cyanat 90 Mol-%	Thiol- bzw. Alkohol- Komponente 10 Mol-%	Aktivierungsenergie (kJ/mol)	Mittlere Peaktemperatur bei einer Heizrate von 10 K/min
4tbPC	DMO	66	540,3
	1-DT	70	510,2
	TP	77	520,5
	Phenol	80	536,1
	BzOH	87	517,9
DCBA	TDP	50	488,8
	1-DT	65	551,9
	TP	78	537,6
	DMDPS	80	522,2
	Phenol	85	541,0
	BzOH	90	527,9
	DMO	100	521,6
T 10	DMDPS	61	464,2
	TDP	63	447,3

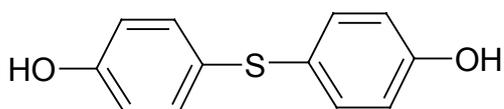
In einer weiteren Messreihe wurden die Aktivierungsenergien für die Gemische von Bis(4-cyanatophenyl)thioether (T 10) mit DMDPS und T 10 mit TDP bestimmt. Die Molekülstrukturen der Verbindungen sind in Abb. 3.54 dargestellt, Abb. 3.55 zeigt die

3.5 Aktivierungsenergien

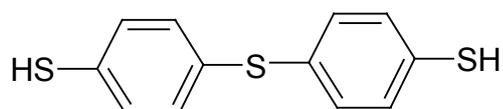
dazugehörigen graphischen Darstellungen. Die ermittelten Werte liegen zwischen 61 und 63 kJ/mol und sind vergleichbar mit der Umsetzung von DCBA mit 1-DT. Die Peaktemperaturen dieser Gemische liegen bei allen gemessenen Heizraten sehr deutlich unter 500 K und damit von allen analysierten Gemischen am niedrigsten.



Bis(4-cyanatophenyl)thioether (T 10)



4,4'-Thiodiphenol (TDP)



4,4'-Dimercaptodiphenylsulfid (DMDPS)

Abb. 3.54: Molekülstrukturen von T 10 und den eingesetzten Comonomeren TDP und DMDPS.

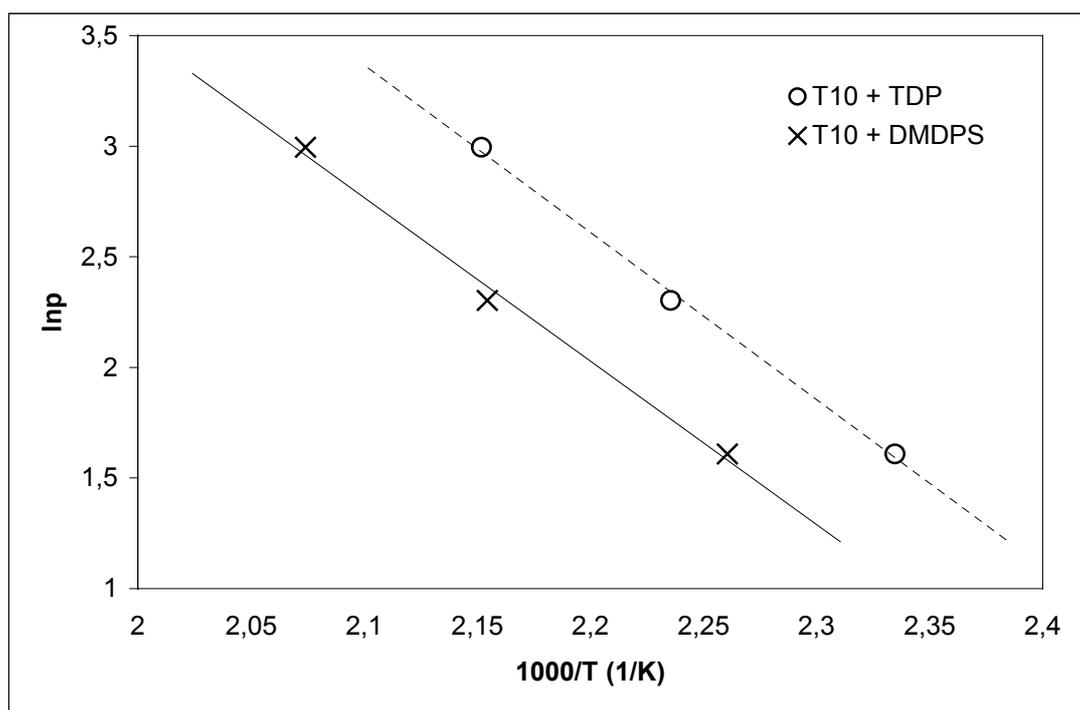


Abb. 3.55: Bestimmung der Aktivierungsenergien mittels DSC von T 10 unter Zusatz von 10 Mol-% TDP bzw. DMDPS - Reziproke Peaktemperaturen aufgetragen in Abhängigkeit von der Heizrate.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden die Reaktionen von mono- und difunktionellen Cyanaten mit Thiophenol, 1-Dodecanthiol und Benzylalkohol untersucht. Dabei werden die Molekülstrukturen und Polymerverteilungen der entstandenen Polymere massenspektrometrisch und chromatographisch analysiert. Die Bestimmung der Aktivierungsenergien unterschiedlicher Cyanat-Comonomere schließen die Arbeit ab.

Durch den Einsatz unterschiedlicher Edukt-Verhältnisse konnte die Produktentwicklung der Reaktionen verfolgt werden.

Als Modellverbindung für ein monofunktionelles Cyanat wurde das 4-tert-Butylphenylcyanat (4tbPC) ausgewählt. Bei der Umsetzung mit Thiophenol zeigte sich, dass bei zunehmender Thiol-Konzentration auch der Anteil mehrfachsubstituierter Produkte steigt. Dies geschieht in mehreren Phasen. Bei sehr geringer Thiol-Konzentration konnte nur das unsubstituierte Triazin-Derivat nachgewiesen werden. Das einfachsubstituierte Triazin besitzt bei einer Thiol-Konzentration von 20 Mol-% die größte Ausbeute, danach sinkt sein Anteil wieder ab. Stattdessen erreicht das zweifachsubstituierte Triazin eine maximale Ausbeute (bei einer Thiol-Konzentration von ca. 40 Mol-%). In einer dritten Phase, ab einer Thiol-Konzentration von etwa 60 Mol-%, entsteht als Hauptprodukt das dreifachsubstituierte Triazin. Daneben treten auch 4-tert-Butylphenol (4tbP) als Abspaltungsprodukt sowie das Oxidationsprodukt Diphenyldisulfid in einem Bereich von ca. 30 Mol-% auf.

Basierend auf diesen Ergebnissen konnte durch Anwendung eines Kinetikmodells gezeigt werden, dass unter Einsatz eines Thiols bei der über eine Thiokohlensäure-diester-imid-Zwischenstufe ablaufende Cyclotrimerisierung immer eine Abspaltung der Hydroxyl-Komponente stattfindet. Dadurch wird immer die Thiol-Komponente in die Molekülstruktur eingebaut.

Zur Untersuchung des Netzwerkaufbaus wurde das difunktionelle DCBA (Dicyanat des Bisphenols A) mit Thiophenol umgesetzt. Dabei wurden unterschiedliche Eduktverhältnisse verwendet. Die Produktgemische wurden mittels MALDI-TOF-MS analysiert. Der Aufbau der Polymernetzwerke zeigt eine vergleichbare Struktur wie

sie auch bei den Umsetzungen mit 4tbPC erhalten wurde. Im Unterschied zum Abspaltungsprodukt 4tbP, das bei der Umsetzung des monofunktionellen Cyanates entsteht, besitzt das Abspaltungsprodukt des difunktionellen DCBA eine weitere Cyanatgruppe, die erneut in die Reaktion eingreifen und in den Strukturen der Polymere nachgewiesen werden konnte.

Die Analyse der Molekülstruktur bei der Umsetzung von 4tbPC mit 1-Dodecanthiol (1-DT) konnte nicht befriedigend durchgeführt werden, da die vollständige instrumentelle Analytik zu aufwendig gewesen wäre. Die Bildung der ein- und zweifachsubstituierten Triazine und bei sehr geringer Thiol-Konzentration auch des unsubstituierten 2,4,6-Tris(4-tert.butylphenoxy)-1,3,5-triazin konnte nachgewiesen werden.

Durch eine zeitabhängige massenspektrometrische Analyse der Reaktion von DCBA mit 1-DT konnte gezeigt werden, dass der Aufbau des Polymernetzwerkes bei Einsatz einer Thiol-Konzentration von 66 Mol-% über vier verschiedene Molekülstrukturen läuft bis am Gelpunkt nur noch wenige freie reaktive Gruppen für die Polycyclotrimerisierung zur Verfügung stehen.

Durch Vergleich mit der Gelchromatographie zeigte sich, dass die MALDI-TOF-Massenspektrometrie zur qualitativen Analyse der Polymerverteilungen und zur Aufklärung der Molekülstrukturen besser geeignet ist.

Die Reaktionen von 4tbPC und DCBA mit Benzylalkohol laufen in vergleichbarer Weise wie die Umsetzungen mit Thiophenol ab. Die Produktspektren weisen allerdings eine sehr viel größere Zahl an weiteren Produkten und Peakserien auf.

Im Vergleich zu den Umsetzungen mit monofunktionellen Comonomeren läuft die Reaktion von DCBA mit dem difunktionellen 4,4'-Thiodiphenol (TDP) sehr viel schneller ab. Ein Reaktionsabbruch am Gelpunkt war deshalb sehr schwierig. Dies zeigte sich am größeren Anteil an endständigen Hydroxylgruppen in den Molekülstrukturen.

Die Strukturanalyse der Produkte bei der Umsetzung mit dem ebenfalls difunktionellen 4,4'-Dimercaptodiphenylsulfid (DMDPS) war aufgrund der instrumentellen Parameter und der sehr geringen Molmassen-Differenz von DMDPS und des Abspaltungsproduktes 2-(4-Cyanatophenyl)-2-(4-hydroxyphenyl)-propan

(CPHPP) nicht möglich. Es konnten lediglich fünf verschiedene Peakserien mittels MALDI-TOF-MS detektiert werden.

Durch die Analyse der Peaktemperaturen aus DSC-Messungen nach Crane [58] wurden die Aktivierungsenergien von 4tbPC bei einer Zugabe von jeweils 10 Mol-% 1-DT, TP und 1,8-Dimercaptooctan (DMO) sowie von Benzylalkohol (BzOH) und Phenol ermittelt. Bis auf den Wert bei Einsatz von DMO (66kJ/mol) liegen alle Werte im Bereich des Literaturwertes der Aktivierungsenergie von 4tbPC von etwa 81 kJ/mol [74].

Diese Analyse wurde auch für das difunktionelle DCBA durchgeführt. Die Aktivierungsenergien bei Zusatz von jeweils 10 Mol-% 1-DT, TP, DMDPS, Phenol sowie BzOH liegen im Bereich der Literaturwerte von DCBA von ca. 75 bis 85 kJ/mol. Sehr deutlich unter diesen Werten liegt die Aktivierungsenergie von DCBA bei Einsatz von 10 Mol-% TDP mit 50 kJ/mol. Die höchste berechnete Aktivierungsenergie von ca. 100 kJ/mol zeigt sich bei Zusatz von DMO.

Bei Werten von 61 und 63 kJ/mol liegen die Aktivierungsenergien für Bis-(4-cyanatophenyl)thioether (T 10) bei einem Zusatz von jeweils 10 Mol-% DMDPS bzw. TDP.

Die Analyse der verschiedenen Umsetzungen bei Einsatz von Thiophenolen als Comonomer haben gezeigt, dass bei den Reaktionen der Monocyanate ein fast vollständiger Einbau erfolgt. Bei dem Dicyanat DCBA konnte kein vollständiger Einbau erreicht werden, da das bei der Polycyclotrimerisierung entstandene Abspaltungsprodukt CPHPP in einer Konkurrenzreaktion erneut mit den freien Cyanatgruppen reagiert.

Weitere Arbeiten, die sich auf die vorliegenden Ergebnisse stützen, könnten in der Bestimmung der mechanischen und elektrischen Eigenschaften dieser Polymere liegen.

Aufgrund des Einbaus der eingesetzten schwefelhaltigen Comonomere in die Polymernetzwerke, könnten interessante Ergebnisse bei Untersuchungen zur Flammfestigkeit erhalten werden.

Auch ein Austausch der eingesetzten Cyanate, wie z.B. DCBA durch T 10, würde einen höheren Schwefelgehalt im Netzwerk bedeuten, was sich ebenfalls auf die Flammfestigkeit der Copolymere auswirken könnte.

5 Experimenteller Teil

5.1 Herstellung der Proben

5.1.1 Umsetzungen mit 4-tert. Butylphenylcyanat

Die Umsetzung von 4-tert. Butylphenylcyanat mit Thiophenol wurde mit zehn verschiedenen Molverhältnissen (Cyanat /Thiol: 98/2, 80/20, 70/30, 66/34, 60/40, 50/50, 40/60, 34/66, 30/70, 20/80) durchgeführt. Die Substanzgemische wurden jeweils in ein Glasvial eingewogen und die Reaktionen bei 150°C in einem Ölbad durchgeführt. In bestimmten Zeitabständen wurden Proben entnommen und chromatographisch untersucht. Nach vollständigem Umsatz an Cyanat wurden die Reaktionen abgebrochen.

Tab. 5.1: 4tbPC + TP - Übersicht über Reaktionszeiten

Molverhältnis Cyanat/Thiol	98/2	80/20	70/30	66/34	60/40	50/50	40/60	34/66	30/70	20/80
Reaktionszeit (h)	19,5	15	5,3	3,66	1,66	3	1,66	1	0,5	0,5

Die Umsetzungen mit 4-tert. Butylphenylcyanat mit 1-Dodecanthiol und Benzylalkohol wurden mit jeweils sechs verschiedenen Molverhältnissen (Cyanat/Thiol bzw. Cyanat/Alkohol: 99/1, 80/20, 66/34, 50/50, 34/66, 20/80) durchgeführt. Die Substanzgemische wurden jeweils in ein Glasvial eingewogen und die Reaktionen bei 150°C in einem Ölbad durchgeführt. In bestimmten Zeitabständen wurden Proben entnommen und chromatographisch untersucht. Nach vollständigem Umsatz an Cyanat wurden die Reaktionen abgebrochen.

Tab. 5.2: 4tbPC + 1-DT - Übersicht über Reaktionszeiten

Molverhältnis Cyanat/Thiol		98/2	80/20	66/34	50/50	34/66	20/80
Reaktionszeit (h)	4tbPC + 1-Dodecanthiol	71	35	17	15,75	10,75	8

Tab. 5.3: 4tbPC + BzOH - Übersicht über Reaktionszeiten

Molverhältnis Cyanat/Alkohol		99/1	80/20	66/34	50/50	34/66	20/80
Reaktionszeit (h)	4tbPC + Benzylalkohol	18,5	8,5	6,75	5,5	20,7	18,3

5.1.2 Umsetzungen des Dicyanates des Bisphenols A

Bei der Umsetzung von DCBA mit 1-Dodecanthiol wurde ein molares Verhältnis von 1:2 eingesetzt. Dieses Gemisch wurde bei 120°C im Ölbad polymerisiert. In definierten Zeitabständen wurden Proben entnommen und massenspektrometrisch mittels MALDI-TOF-MS untersucht. Nach 8 Stunden wurden die Reaktionen bei Erreichen des Gelpunktes abgebrochen.

Die Umsetzungen von DCBA mit Thiophenol, 4,4'-Dimercaptodiphenylsulfid, Benzylalkohol und 4,4'-Thiodiphenol wurden in sechs verschiedenen Molverhältnissen durchgeführt. Die Substanzgemische wurden jeweils in ein Glasvial eingewogen und die Reaktionen in einem Ölbad (Temperatur s. Tab. 5.4 und Tab. 5.5) durchgeführt. Die Reaktionen wurden bei Erreichen des Gelpunktes abgebrochen.

Tab. 5.4: DCBA + Thiole - Übersicht über Reaktionszeiten

Molverhältnis R-OCN/R-SH		98/2	80/20	66/34	50/50	34/66	20/80	Reaktions- temperatur (°C)
Reaktions- zeit	DCBA + Thiophenol	~70 h	12 h	4 h	2,5 h	2,1 h	1 h	120
	DCBA + 4,4'-Dimercapto- diphenylsulfid	-	5 min	3 min	1,5 min	3 min	5min	120

Tab. 5.5: DCBA + BzOH/Phenol - Übersicht über Reaktionszeiten

Molverhältnis R-OCN/R-OH		98/2	80/20	66/34	50/50	34/66	20/80	Reaktions- temperatur (°C)
Reaktions- zeit	DCBA + Benzylalkohol	5,5 h	11,2 h	11 h	5 h	4 h	11,2 h	120
	DCBA + 4,4'-Thiodiphenol	-	8 min	2 min	2 min	-	-	90

5.2 Charakterisierung

5.2.1 GPC

Die Aufnahme der Gelchromatogramme erfolgte an einer Anlage mit folgenden Komponenten:

Pumpe:	Sun Flow 100, Fa. SunChrom
Degaser:	ERC 3112, Fa. ERC
Säulenofen:	K5, Fa. Techlab; Temperatur: 40°C
UV-Detektor:	UV-970 M, Fa. Jasco
RI-Detektor:	RI-930, Fa. Jasco (intern thermostatisiert auf 30°C)
Auswertung:	Software WinGPC (Version 4.02) der Fa. PSS GmbH, Mainz
Trennsäulen:	Säulensätze aus je 3 Säulen mit 8 mm Innendurchmesser und 300 mm Länge, gefüllt mit sphärischen Divinylbenzen-Polystyren-Gelen: a) 10^2 , 10^3 , 10^5 Å , Fa. PSS GmbH, Mainz b) 50, 100, 1000 Å , Fa. Phenomenex
Mobile Phase:	THF mit einem Fluss von 1ml/min

Die Kalibrierung der Anlage erfolgte mit engverteilten Polystyrol-Standards der Fa. PSS GmbH, Mainz.

5.2.2 HPLC

a) HPLC-System von Knauer

Degaser:	4 Kanal Degaser
Pumpen:	HPG Knauer Maxi Star K-1000
Dynamische Mischkammer	
Elektr. Ventilantrieb Knauer K-6, 6 Port/3 Kanal – Injektionsventil 20 µl	
Säulenofen:	Eppendorf CH-30 TC45

Detektor: Knauer Filterphotometer K-2000
 Flowmeter: Optiflow 1000 von Humonics
 Auswertung: Software Knauer Eurochrom 2000
 Trennsäule: Länge: 250mm, ID: 4mm
 Material: Kromasil-100, C18, 5 μ m

Gradientenprogramm: konstanter Flow: 1ml/min

Zeit (min)	% H ₂ O	% ACN
0	95	5
22	15	85
32	15	85
32,01	0	100
38,00	0	100
38,01	95	5
40,00	95	5

b) HPLC-System HP Series 1050 von Hewlett-Packard mit

- quaternärer Pumpe
- Autosampler
- UV-Detektor (MWD Detektor (214, 230, 254 nm))

Degaser: Degasys DG-1310 von uniflows
 Flowmeter: Optiflow 1000 von Humonics
 Auswertung: Software HP ChemStation
 Trennsäule: Vertex Säule mit integrierter Vorsäule
 Länge: 250mm, ID: 4mm
 Material: Kromasil-100, C18, 5 μ m

Gradientenprogramm: konstanter Flow: 1ml/min

Zeit (min)	% H ₂ O	% ACN
0	95	5
22	15	85
32	15	85
32,01	0	100
42,01	0	100
45	95	5

5.2.3 DSC

Für die Bestimmung der Aktivierungsenergien wurde ein Gerät der Firma Mettler-Toledo (DSC 822e) eingesetzt. Das Gerät wurde mit hochreinem Indium und Zink kalibriert. In einem Aluminium-Tiegel (40 μ l) wurden 1 bis 5 mg eines Gemisches von Cyanat und Thiol (bzw. Alkohol) mit einem Molverhältnis von 90/10 eingewogen. Nachdem die Tiegel gasdicht verschlossen waren, erfolgten die Messungen mit Heizraten von 5, 10 und 20 K/min (Dreifach-Bestimmungen).

5.2.4 MALDI-TOF-MS

Für die massenspektrometrischen Untersuchungen wurde ein MALDI-TOF-MS der Firma Shimadzu (Kratos Kompact III) eingesetzt. Als Matrix wurde überwiegend 1,8,9-Trihydroxyanthracen (Dithranol) verwendet. Das Massenverhältnis von Matrix (ca. c=8mg/ml) zu Probe (ca. c=2mg/ml) betrug in Lösung 4:1. Als Lösungsmittel wurde THF eingesetzt.

Die Kalibrierung erfolgte in einem Bereich von m/z von 0 bis 5500. Eichsubstanzen waren Insulin (Bovine Pancreas (M=5733,5) und Porcine Pancreas (M=5777,6)) sowie Gramicin S (M=1214,4). Die Auswertung der Daten wurde mit der Kratos Kompact Software Version 1.2.1 von 1999 durchgeführt.

5.3 Chemikalien

Name	Firma	CAS-Nr.	Reinheit
Acetonitril	Roth	75-05-8	HPLC Gradient Grade
Benzylalkohol	Merck	100-51-6	z. Synth.
Bisphenol A	Aldrich	80-05-7	99+%
4,4'-Dimercaptodiphenylsulfid	Aldrich	19362-77-7	98+%
1-Dodecanthiol	Merck	112-55-0	z. Synth.
Gramicidin S	Sigma	15207-30-4	
Insulin Bovine Pancreas	Sigma	1070-73-81	
Insulin Porcine Pancreas	Sigma	12584-58-6	
1,8-Octandithiol	Aldrich	1191-62-4	97+%
Phenol	Roth	108-95-2	p.a.
Sinapinsäure	Aldrich	530-59-6	98+%
4-tert. Butylphenol	Fluka	98-54-4	~99%
Tetrahydrofuran	Roth	109-99-9	p.a.
4,4'-Thiodiphenol	Aldrich	2664-63-3	99%
Thiophenol	Merck	108-98-5	z. Synth.
1,8,9-Trihydroxyanthracen	Aldrich	1143-38-0	97+%

6 Anhang

6.1 Verzeichnis der Abkürzungen und Symbole

0-T	unsubstituiertes Triazin
1-DT	1-Dodecanthiol
1-T	einfachsubstituiertes Triazin
2-T	zweifachsubstituiertes Triazin
3-T	dreifachsubstituiertes Triazin
α	Umsatz
4tbP	4-tert. Butylphenol
4tbPC	4-tert. Butylphenylcyanat
A	präexponentieller Faktor bei Arrhenius Gleichung
BzOH	Benzylalkohol
BMI	Bismaleinimid
BT	Bismaleinimid-Triazin-Harz
C	Cyanatgruppe an Rest R ₁
c	Konzentration
CPHPP	2-(4-Cyanatophenyl)-2-(4-hydroxyphenyl)-propan
Δ	Differenz
DCBA	Dicyanat des Bisphenols A
DMDPS	4,4'-Dimercaptodiphenylsulfid
DMO	1,8-Dimercaptooctan
DPDS	Diphenyldisulfid
DSC	Differential Scanning Calorimetry
E _a	Aktivierungsenergie
ϕ	Heizrate
GPC	Gelpermeationschromatographie
h	Stunde
H _{1,2}	Hydroxylgruppe an Rest R ₁ bzw. an Rest R ₂
H _p	Polymerisationsenthalpie
HPLC	<u>H</u> igh- <u>P</u> erformance- <u>L</u> iquid- <u>C</u> hromatography (Hochleistungsflüssigchromatographie)
ID	Innendurchmesser

k, m, n, p	Molekülanzahl
$k_{1,2}$	Geschwindigkeitskonstanten
m	Masse
M	Molmasse
MALDI-TOF-MS	<u>M</u> atrix- <u>a</u> ssisted <u>L</u> aser <u>D</u> esorption <u>I</u> onisation- <u>T</u> ime of <u>F</u> light- <u>M</u> ass <u>s</u> pectrometry
Mol-%	Mol-Prozent
MWD	Multiwellenlängendetektor
n	Reaktionsordnung
OCN	Cyanatgruppe
OH	Hydroxylgruppe
p	Wahrscheinlichkeit der Abspaltung von H ₁ bei der Trimerisation aus der Thiokohlensäure-diesterimid-Zwischenstufe
R	- Gaskonstante - k_1/k_2 mit $k_2 < 0$ - organischer Rest
Ret.time	Retentionszeit
RI	Brechungsindex
S	Entropie
Schmp.	Schmelzpunkt
SH	Sulfidgruppe
T	Temperatur
t	Zeit
T _{1,2}	Rest R ₁ bzw. Rest R ₂ an Triazin-Ring gebunden
T10	Bis-(4-cyanatophenyl)thioether
TDP	4,4'-Thiodiphenol
tert.	tertiär
THF	Tetrahydrofuran
TP	Thiophenol
UV	ultraviolett
x	Fraktion
z	Ladung

6.2 Verzeichnis der Abbildungen

Abb. 2.1:	Umsetzung von Phenol mit Chlorcyan zu Phenylcyanat nach der Halogencyan-Methode [1].	7
Abb. 2.2:	Dicyanat des Bisphenols A (DCBA).	7
Abb. 2.3:	Reaktion von Cyansäureestern mit Wasser bzw. Schwefelwasserstoff [4, 28].	8
Abb. 2.4:	Reaktion von Cyansäureester mit Alkoholen und Phenolen [4].	9
Abb. 2.5:	Reaktion von Cyansäureestern mit Thiolen [28].	9
Abb. 2.6:	Mechanismus der Cyclotrimerisierung, Route A [6, 27, 29].	10
Abb. 2.7:	Mechanismus der Cyclotrimerisierung, Route B [27].	10
Abb. 2.8:	Mögliche Reaktionsmechanismen zur Cyclotrimerisierung von Cyansäureestern mittels Phenol-Katalyse.	12
Abb. 2.9:	Isomerisierung von Alkylcyanaten [9].	13
Abb. 2.10:	Beispiel für ein fluoraliphatisches Dicyanat [31].	13
Abb. 2.11:	Polycyclotrimerisierung aromatischer Dicyanate [5].	14
Abb. 2.12:	Schematische Darstellung eines MALDI-Spektrometers [68].	19
Abb. 3.1:	Strukturen der eingesetzten Cyanat-Modellverbindungen sowie von Thiophenol.	21
Abb. 3.2:	Ausschnitt aus einem MALDI-TOF Spektrum des Reaktionsgemisches von 4tbPC und TP bei einem eingesetzten Eduktverhältnis von 50/50 nach vollständigem Umsatz der Cyanat-Komponente.	22
Abb. 3.3:	Ausschnitt aus einem Flüssigchromatogramm des Reaktionsgemisches von 4tbPC und TP bei einem eingesetzten Eduktverhältnis von 50/50 nach vollständigem Umsatz der Cyanat-Komponente.	22
Abb. 3.4:	Molekülstrukturen, der bei der Umsetzung von 4tbPC mit TP entstandenen Produkte.	23
Abb. 3.5:	Reaktionsschema zur stufenweisen Bildung von substituierten Triazinen aus 4tbPC und TP.	24
Abb. 3.6:	Ausschnitte aus den MALDI-TOF Spektren der Reaktionsgemische von 4tbPC mit TP bei Einsatz von 10 unterschiedlichen Eduktverhältnissen.	25
Abb. 3.7:	Ausschnitte aus den Chromatogrammen der Reaktionsgemische von 4tbPC mit TP bei Einsatz von 10 unterschiedlichen Eduktverhältnissen.	26
Abb. 3.8:	Normierter Anteil der vier Triazine im Reaktionsgemisch der Umsetzung von 4tbPC mit TP bei Einsatz verschiedener Eduktverhältnisse in Abhängigkeit von der Ausgangskonzentration des eingesetzten Thiophenols.	28

Abb. 3.9:	Normierter Anteil von 4tbP und DPDS im Reaktionsgemisch der Umsetzung von 4tbPC mit TP bei Einsatz verschiedener Eduktverhältnisse in Abhängigkeit von der Ausgangskonzentration des eingesetzten Thiophenols.	29
Abb. 3.10:	Optimaler Fit der Produktkonzentrationen der Umsetzung von 4tbPC mit TP und den Binomialverteilungen mit den Parametern $R=0,5$ und $p=1$ in Abhängigkeit von der [SH]-Konzentration.	32
Abb. 3.11:	Optimaler Fit der Fraktionen der Umsetzung von 4tbPC mit TP und den Binomialverteilungen mit den Parametern $R=0,5$ und $p=1$ in Abhängigkeit von der [SH]-Konzentration.	32
Abb. 3.12:	Möglichkeiten einer Spaltung der Imid-Zwischenstufe bei der Reaktion von Cyanaten mit Phenolen und Thiolen.	33
Abb. 3.13:	Angepasstes Reaktionsschema der Umsetzung von 4tbPC mit TP.	34
Abb. 3.14:	Molekülstrukturen der bei der Reaktion eingesetzten Edukte.	34
Abb. 3.15:	MALDI-TOF Spektrum des Reaktionsgemisches von DCBA mit TP bei einem Eduktverhältnis von 99/1 nach Erreichen des Gelpunktes.	35
Abb. 3.16:	MALDI-TOF Spektrum des Reaktionsgemisches von DCBA mit TP bei einem Eduktverhältnis von 80/20 nach Erreichen des Gelpunktes.	36
Abb. 3.17:	MALDI-TOF Spektrum des Reaktionsgemisches von DCBA mit TP bei einem Eduktverhältnis von 66/34 nach Erreichen des Gelpunktes.	37
Abb. 3.18:	MALDI-TOF Spektrum des Reaktionsgemisches von DCBA mit TP bei einem Eduktverhältnis von 50/50 nach Erreichen des Gelpunktes.	39
Abb. 3.19:	Angenommene Molekülstrukturen der Peakserien aus Tab. 3.2 und Tab. 3.3.	40
Abb. 3.20:	MALDI-TOF Spektrum des Reaktionsgemisches von DCBA mit TP bei einem Eduktverhältnis von 34/66 nach Erreichen des Gelpunktes.	41
Abb. 3.21:	MALDI-TOF Spektrum des Reaktionsgemisches von DCBA mit TP bei einem Eduktverhältnis von 20/80 nach Erreichen des Gelpunktes.	41
Abb. 3.22 :	Ausschnitte aus den MALDI-Spektren der Reaktionsgemische von 4tbPC mit 1-DT bei Einsatz von fünf verschiedenen Eduktverhältnissen.	44
Abb. 3.23:	Molekülstrukturen der bei der Umsetzung von 4tbPC mit 1-DT entstandenen Produkte.	45
Abb. 3.24:	Anteil von 4tbP in Abhängigkeit von der Thiol-Konzentration bei der Umsetzung von 4tbPC mit 1-DT.	46
Abb. 3.25:	Molekülstrukturen der Produkte der Umsetzung von DCBA mit 1-DT (Eduktverhältnis 34/66) bei einer zeitabhängigen Untersuchung.	47
Abb. 3.26:	MALDI-TOF Spektrum des Reaktionsgemisches von DCBA mit 1-DT bei einem Eduktverhältnis von 34/66 nach einer Reaktionszeit von $t=1h$. ..	48

Abb. 3.27:	MALDI-TOF Spektrum des Reaktionsgemisches von DCBA mit 1-DT bei einem Eduktverhältnis von 34/66 nach einer Reaktionszeit von t=2h. ...	49
Abb. 3.28:	MALDI-TOF Spektrum des Reaktionsgemisches von DCBA mit 1-DT bei einem Eduktverhältnis von 34/66 nach einer Reaktionszeit von t=3h. ...	49
Abb. 3.29:	MALDI-TOF Spektrum des Reaktionsgemisches von DCBA mit 1-DT bei einem Eduktverhältnis von 34/66 nach einer Reaktionszeit von t=4h. ...	50
Abb. 3.30:	MALDI-TOF Spektrum des Reaktionsgemisches von DCBA mit 1-DT bei einem Eduktverhältnis von 34/66 nach einer Reaktionszeit von t=8h. ...	50
Abb. 3.31:	Gelchromatogramme des Reaktionsgemisches von DCBA mit 1-DT bei einem Eduktverhältnis von 34/66 nach Reaktionszeiten von 2, 3 und 8 Stunden.	52
Abb. 3.32:	Ausschnitte aus den MALDI-TOF Spektren der Reaktionsgemische von 4tbPC mit BzOH bei Einsatz von 6 unterschiedlichen Eduktverhältnissen.	55
Abb. 3.33:	Reaktionsschema der Umsetzung von 4tbPC mit BzOH.	56
Abb. 3.34:	Anteil von 4tbP und 0-T in Abhängigkeit von der BzOH-Konzentration bei der Umsetzung von 4tbPC mit BzOH.	57
Abb. 3.35:	MALDI-TOF Spektrum des Reaktionsgemisches von DCBA mit BzOH bei einem Eduktverhältnis von 97/3 nach Erreichen des Gelpunktes....	58
Abb. 3.36:	MALDI-TOF Spektrum des Reaktionsgemisches von DCBA mit BzOH bei einem Eduktverhältnis von 80/20 nach Erreichen des Gelpunktes..	59
Abb. 3.37:	MALDI-TOF Spektrum des Reaktionsgemisches von DCBA mit BzOH bei einem Eduktverhältnis von 66/34 nach Erreichen des Gelpunktes..	60
Abb. 3.38:	MALDI-TOF Spektrum des Reaktionsgemisches von DCBA mit BzOH bei einem Eduktverhältnis von 50/50 nach Erreichen des Gelpunktes..	61
Abb. 3.39:	Angenommene Molekülstrukturen der Peakserien aus der Tab. 3.5....	63
Abb. 3.40:	MALDI-TOF Spektrum des Reaktionsgemisches von DCBA mit BzOH bei einem Eduktverhältnis von 34/66 nach Erreichen des Gelpunktes..	64
Abb. 3.41:	MALDI-TOF Spektrum des Reaktionsgemisches von DCBA mit BzOH bei einem Eduktverhältnis von 20/80 nach Erreichen des Gelpunktes..	64
Abb. 3.42:	Möglichkeiten des Comonomer-Einbaus in ein Polymernetzwerk.	66
Abb. 3.43:	Molekülstruktur der eingesetzten Monomere DCBA und 4,4'-Thiodiphenol.	67
Abb. 3.44:	MALDI-TOF Spektrum des Reaktionsgemisches von DCBA mit TDP bei einem Eduktverhältnis von 80/20 nach Erreichen des Gelpunktes..	67
Abb. 3.45:	MALDI-TOF Spektrum des Reaktionsgemisches von DCBA mit TDP bei einem Eduktverhältnis von 66/34 nach Erreichen des Gelpunktes..	69
Abb. 3.46:	Angenommene Molekülstrukturen der Hauptprodukte der MALDI-Spektren nach Tab. 3.6.	70

Abb. 3.47:	MALDI-TOF Spektrum des Reaktionsgemisches von DCBA mit TDP bei einem Eduktverhältnis von 50/50 nach Erreichen des Gelpunktes..	71
Abb. 3.48:	Molekülstruktur der eingesetzten Monomere DCBA und 4,4'-Dimercaptodiphenylsulfid.	71
Abb. 3.49:	MALDI-TOF Spektrum des Reaktionsgemisches von DCBA mit DMDPS bei einem Eduktverhältnis von 80/20 nach Erreichen des Gelpunktes.	72
Abb. 3.50:	Molekülstrukturen der eingesetzten Verbindungen.	74
Abb. 3.51:	Bestimmung der Aktivierungsenergien mittels DSC von 4tbPC unter Zusatz von 10 Mol-% verschiedener Alkohole und Thiole - Reziproke Peaktemperaturen aufgetragen in Abhängigkeit von der Heizrate.	75
Abb. 3.52:	Molekülstrukturen der eingesetzten Verbindungen.	76
Abb. 3.53:	Bestimmung der Aktivierungsenergien mittels DSC von DCBA unter Zusatz von 10 Mol-% verschiedener Alkohole und Thiole - Reziproke Peaktemperaturen aufgetragen in Abhängigkeit von der Heizrate.	76
Abb. 3.54:	Molekülstrukturen von T 10 und den eingesetzten Comonomeren TDP und DMDPS.	78
Abb. 3.55:	Bestimmung der Aktivierungsenergien mittels DSC von T 10 unter Zusatz von 10 Mol-% TDP bzw. DMDPS - Reziproke Peaktemperaturen aufgetragen in Abhängigkeit von der Heizrate.	78

6.3 Verzeichnis der Tabellen

Tab. 3.1: Retentionszeiten der Produkte aus den Umsetzungen von 4tbPC mit TP	27
Tab. 3.2: Kleinste Oligomere der Peakserien aus Abb. 3.15 bis Abb. 3.17	38
Tab. 3.3: Kleinste Oligomere der Peakserien aus Abb. 3.18.	39
Tab. 3.4: m/z-Werte der Peakserien aus den Abb. 3.26 bis Abb. 3.30.	51
Tab. 3.5: Kleinste Oligomere der Peakserien aus den Abb. 3.35 bis Abb. 3.38.....	62
Tab. 3.6: Kleinste Oligomere der Peakserien aus Abb. 3.44 und Abb. 3.45.	69
Tab. 3.7: Kleinste Oligomere der Peakserien aus Abb. 3.49.	73
Tab. 3.8: Aktivierungsenergien (berechnet nach Crane [54]).....	77
Tab. 5.1: 4tbPC + TP - Übersicht über Reaktionszeiten	83
Tab. 5.2: 4tbPC + 1-DT - Übersicht über Reaktionszeiten	84
Tab. 5.3: 4tbPC + BzOH - Übersicht über Reaktionszeiten	84
Tab. 5.4: DCBA + Thiole - Übersicht über Reaktionszeiten	85
Tab. 5.5: DCBA + BzOH/Phenol - Übersicht über Reaktionszeiten	85

7 Literatur

- [1] Fang, T.; Shimp, D. A.
Prog. Polym. Sci. **20**, 61 (1995).
- [2] Hamerton, I.; Hay, J. N.
High Perform. Sci. **10**, 163 (1998).
- [3] Penczek, P.; Kaminska, W.
Adv. Polym. Sci. **97**, 41 (1990).
- [4] Grigat, E.; Pütter, R.
Chem. Ber. **97**, 3018 (1964).
- [5] Bauer, M.; Bauer, J.; in:
Hamerton, I. (Ed.) *“Chemistry and Technology of Cyanate Ester Resins”*,
1. Auflage, Chapman & Hall Glasgow, S. 58ff (1994).
- [6] Bauer, J.; Alla, C.; Bauer, M.; Bloch, B.
Acta Polymer **46**, 241 (1995).
- [7] Bauer, M.; Bauer, J.; Jählig, S.
Makromol. Chem., Macromol. Symp. **45**, 97 (1991).
- [8] Hamerton, I.; in:
Hamerton, I. (Ed.) *“Chemistry and Technology of Cyanate Ester Resins”*,
1. Auflage, Chapman & Hall Glasgow, S. 193ff (1994).
- [9] Martin, D.; Bacaloglu, R.
“Organische Synthesen mit Cyansäureestern”,
Akademie-Verlag, Berlin, S. 9ff (1980).
- [10] Cloez, C.
C. R. hebd. Séance Acad. Sci. **44**, 482 (1857).
- [11] Mulder, E.
Recueil Trav. Chim. Pay-Bas **3**, 274 (1884).
- [12] Sandmeyer, T.
Ber. dtsch. chem. Ges. **19**, 862 (1886).
- [13] Nef, J. U.
Liebigs Ann. Chem. **287**, 310 (1895).
- [14] Hantzsch, A.; Mai, L.
Ber. Dtsch. Chem. Ges. **28**, 2466 (1895).

- [15] Grigat, E.; Pütter, R.
Chem. Ber. **97**, 3012 (1964).
- [16] Stroh, R.; Gerber, H.
Angew. Chem. **72**, 1000 (1960).
- [17] Martin, D.
Angew. Chem. **76**, 303 (1964).
- [18] Jensen, K. A.; Holm, A.
Acta chem. scand. **18**, 826 (1964).
- [19] Grigat, E.; Pütter, R. (Farbenfabrik Bayer AG)
D.B.P. 1195764 (1963).
- [20] Grigat, E.; Pütter, R. (Farbenfabrik Bayer AG)
D.B.P. 1201839 (1963).
- [21] Grigat, E.; Pütter, R.
Chem. Ber. **97**, 3012 (1964).
- [22] Gal, H.
Bull. Soc. chim. France **6**, 439 (1866).
- [23] Ponomareff, J.
Ber. dtsh. chem. Ges. **15**, 515 (1882).
- [24] Snow, A. W.; in:
Hamerton, I. (Ed.) *“Chemistry and Technology of Cyanate Ester Resins”*,
1. Auflage, Chapman & Hall Glasgow, S. 7ff (1994).
- [25] Kubens, R.; Schultheis, H.; Wolf, R.; Grigat, E.
Kunststoffe **58**, 827 (1968).
- [26] Martin, D.; Bacaloglu, R.
“Organische Synthesen mit Cyansäureestern”,
Akademie-Verlag, Berlin, S. 154 (1980).
- [27] Martin, D.; Bacaloglu, R.
“Organische Synthesen mit Cyansäureestern”,
Akademie-Verlag, Berlin, S. 163 (1980).
- [28] Ayano, S.
Kunststoffe **75**, 475 (1985).
- [29] Bauer, J.; Alla, C.; Jährig, S.; Bauer, M.
Polym. Mat. Sci. Eng. **71**, 799 (1994).

- [30] Martin, D.; Bacaloglu, R.
“Organische Synthesen mit Cyansäureestern”,
Akademie-Verlag, Berlin, S. 161f (1980).
- [31] Grigat, E.; Pütter, R.
Chem. Ber. **97**, 3022 (1964).
- [32] Bauer, M.; Bauer, J.; Kühn, G.
Acta Polym. **37**, 715 (1986).
- [33] Martin, D.; Bacaloglu, R.
“Organische Synthesen mit Cyansäureestern”,
Akademie-Verlag, Berlin, S. 50 (1980).
- [34] Grigat, E.; Pütter, R.
Angew. Chem. **79**, 219 (1967).
- [35] Snow, A. W.; Griffith, J. R.
J. Fluorine Chem. **15**, 471 (1980).
- [36] Korshak, V. V.; Vinogradova, S. V.; Knunyants, I. L.; Pankratov, V. A.;
Krasuskaya, M. P.
Zh. Vses. Khim. Obshchest. **16** (4), 479 (1971).
- [37] Bauer, M.
Mitt. Chem. Ges. DDR **1935**, 127 (1986).
- [38] Elias, H.-G.
„Makromoleküle – Band 1“, 6. Auflage, Wiley-VCH Weinheim (1999).
- [39] Dusek, K.
Adv. Polym. Sci. **78**, 1 (1986).
- [40] Stockmayer, W. H.
J. Chem. Phys. **11**, 45 (1943).
- [41] Flory, P. J.
Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, NY (1953).
- [42] Gordon, M.
Proc. Roy. Soc. Lon. **A268**, 240 (1962).
- [43] Bauer, M.; Bauer, J.; Kühn, G.
Acta Polym. **37**, 604 (1986).
- [44] Frenkel, C. M.; Korsak, V. V.; Boneckaja, A. K.; Pankratov, V. A.;
Vinogradova, S. V.; Kravcenko, M. A.
J. Prakt. Chem. **318** (6), 923 (1976).

- [45] Georjon, O.; Galy, J.; Pascault, J.-P.
J. Appl. Polym. Sci. **49**, 1441 (1993).
- [46] Gupta, A.; Macosko, C. W.
Makromol. Chem., Macromol. Symp. **45**, 105 (1991).
- [47] Mirko, V.; Cao, Z. Q.; Mechin, F.; Pascault, J.-P.
Polym. Mat. Sci. Eng. **66**, 451 (1992).
- [48] Osei-Owusu, A.; Martin, G. C.
Polym. Eng. Sci. **31**, 1604 (1991).
- [49] Osei-Owusu, A.; Martin, G. C.
Polym. Mat. Sci. Eng. **66**, 449 (1992).
- [50] Osei-Owusu, A.; Martin, G. C.
Polym. Eng. Sci. **32**, 535 (1992).
- [51] Deng, Y.; Martin, G. C.
Polym. Mat. Sci. Eng. **71**, 684 (1995).
- [52] Khanna, Y. P.; Kumar, R.; Das, D.
Polym. Eng. Sci. **30**, 1171 (1990).
- [53] Simon, S. L.; Gillham, J. K.
Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym Chem.) **32** (2), 182 (1991).
- [54] Simon, S. L.; Gillham, J. K.
Polym. Mat. Sci. Eng. **66**, 453 (1992).
- [55] Bacaloglu, I.-I.; Bacaloglu, R.; Martin, D.; Bauer, M.
Revue Roumaine de Chimie. **22**, 511 (1977).
- [56] Hay, J. N.; in:
Hamerton, I. (Ed.) *“Chemistry and Technology of Cyanate Ester Resins”*,
1. Auflage, Chapman & Hall Glasgow, S. 151ff (1994).
- [57] Bauer, M.; Bauer, J.; Kühn, G.
Acta polym. **38**, 654 (1986).
- [58] Crane, L. W.; Dynes, P. J.; Kaelble, D. H.
Polymer Sci., Polymer Lett. Ed. **11**, 533 (1973).
- [59] Ellerstein, S. M.; in: Porter, R. S.; Johnson, J. O. (Eds.)
„Analytical Calorimetry“, Plenum Press, New York, S. 279ff (1968).
- [60] Lattimer, R. P.; Schulten, H. R.
Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. **67**, 227 (1985).

- [61] Lattimer, R. P.
Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc. **55**, 221 (1983).
- [62] Feld, H.; Leute, A.; Zurmühlen, R.; Benninghoven, A.
Anal. Chem. **63**, 903 (1991).
- [63] Tanaka, K.; Waki, H.; Ido, Y.; Akita, S.; Yoshida, Y.; Yoshida, T.
Rapid Commun. Mass Spectrom. **2**, 151 (1988).
- [64] Karas, M.; Hillenkamp, F.,
Anal. Chem. **60**, 2299 (1988).
- [65] Hanton, S. D.
Chem. Rev. **101**, 527 (2001).
- [66] Nielen, M. W. F.
Mass Spectrometry Reviews **18**, 309 (1999).
- [67] Karas, M.; Bahr, U.; Gießmann, U.
Mass Spectrometry Reviews **10**, 335 (1991).
- [68] Bahr, U.; Deppe, A.; Karas, M.; Hillenkamp, F.
Anal. Chem. **64**, 2866 (1992).
- [69] Karas, M.; Bahr, U.; Deppe, A.; Stahl, B.; Hillenkamp, F.
Macromol. Chem., Macromol. Symp. **61**, 397 (1992).
- [70] Danis, P. O.; Karr, D. E.; Mayer F.; Holle, A.; Watson, C. H.
Org. Mass Spectrom. **27**, 843 (1992).
- [71] Danis, P. O.; Karr, D. E.
Org. Mass Spectrom. **28**, 923 (1993).
- [72] Pasch, H.; Resch, M.
GIT Fachz. Lab., S. 90 (1996).
- [73] Pascault, J.-P.; Galy, J.; Méchin, F.; in:
Hamerton, I. (Ed.) "*Chemistry and Technology of Cyanate Ester Resins*",
1. Auflage, Chapman & Hall Glasgow, S. 112ff (1994).
- [74] Bauer, J.; Höper, L.; Bauer, M.
Macromol. Chem. Phys. **199**, 2417 (1998).

8 Eigene Veröffentlichungen

- [1] Glaser, S.; Bauer, J.; Weickhardt, C.; Bauer, M.
“MALDI-TOF-MS zur Verfolgung der Oligomerisierungsreaktionen von Dicyanaten mit Thiolen: Erste Ergebnisse und Vergleiche mit GPC-Messungen“
33. Diskussionstagung der Deutschen Gesellschaft für Massenspektroskopie (DGMS), Berlin, 27. Februar – 1. März 2000, Tagungsband S. 141.
- [2] Glaser, S.; Bauer, M.; Weickhardt, C.
“Untersuchung zur Anbindung von Cyanaten an Naturfasern (Hanf/Flachs) mittels MALDI-TOF-MS“
34. Diskussionstagung DGMS, München, 4.-7. März 2001, S. 94, ISBN 3-89675-887-X.
- [3] Glaser, S.; Bauer, M.; Weickhardt, C.
“MALDI-TOF-MS an Polymer/Hanf-Compounds“
35. Diskussionstagung DGMS, Heidelberg, 3.-6. März 2002, S. P37, ISBN 3-89675-887-X.

Danksagung

Frau Prof. Dr. Monika Bauer danke ich herzlich für die Möglichkeit die Arbeit in ihrem Arbeitskreis durchzuführen, für die interessante Themenstellung, für die mir gewährten Freiräume bei der Durchführung sowie für die Unterstützung in allen Phasen der Arbeit.

Großer Dank gilt auch PD Dr. Christian Weickhardt, der mich in die Geheimnisse der Massenspektrometrie einweihte und mir in vielen konstruktiven Diskussionen hilfreich zur Seite stand.

Ebenso möchte ich mich bei Dr. Elke Mitzner für die sehr kollegiale Zusammenarbeit und die Unterstützung in chemischer und formaler Hinsicht bedanken, ebenso für ihren Einsatz im Kampf gegen die Rechtschreibfehler.

Danken möchte ich auch Dr. Jörg Bauer für die konstruktive Zusammenarbeit und die zahlreichen Anregungen sowie für seine große Hilfsbereitschaft.

Herrn Matthias Kay möchte ich für die Einarbeitung und die Hilfe auf dem Gebiet der HPLC und die Aufnahme zahlreicher Gelchromatogramme danken.

Für ihre große Hilfe bei meinen ersten Schritten auf dem Gebiet der Prepolymere sowie ihrer Unterstützung bei vielen weiteren Fragen möchte ich Frau Karin Göcks danken.

Frau Valeria Thalheim möchte ich für kollegiale Zusammenarbeit und das angenehme Arbeitsklima danken.

Frau Stephanie Wolf danke ich für die Durchführung einiger Versuche während ihres Praktikums.

Mein Dank gilt ferner allen Mitarbeitern des Fraunhofer Institutes in Teltow für die Hilfe und Unterstützung bei meinen Arbeitsbesuchen in Teltow.

Für die seelisch und moralische Unterstützung in allen Lebenslagen möchte ich meiner Schwester Christiane danken.

Vor allem danke ich meinen Eltern, deren Zuspruch, Verständnis und Vertrauen mir eine große Hilfe und stets ein fester Rückhalt waren.

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name	Daniela Sibylle Glaser
Geburtsdatum	02. März 1972
Geburtsort	Pirmasens, Deutschland
Eltern:	Heinz Werner Glaser Christel Glaser (geb. Otterstetter)
Geschwister	Claudia Christiane Glaser
Staatsangehörigkeit	deutsch
Familienstand	ledig

Schulbildung:

1978 - 1982	Grundschule Husterhöh Pirmasens
1982 - 1991	Hugo-Ball-Gymnasium Pirmasens
6. Juni 1991	Abitur

Studium:

1991 - 1999	Studium der Chemie, Universität Kaiserslautern
Oktober 1998 – Juli 1999	Diplomarbeit über das Thema: „Versuche zur Trennung der Isomeren 1,2,3- und 1,2,4-Triisopropylcyclopentadien an Zeolithen“ am Lehrstuhl für Technische Chemie von Prof. Dr. Stefan Ernst, Universität Kaiserslautern
5.7.1999	Abschluss als Diplom-Chemikerin
August 1999 - 2003	Promotion mit dem Thema „Analyse der Molekülstrukturen und des Netzwerkaufbaus von mono- und difunktionellen Cyanaten bei Coreaktionen mit Thiolen und Alkoholen“ bei Prof. Dr. Monika Bauer am Lehrstuhl Polymermaterialien der Brandenburgischen Technischen Universität (BTU) Cottbus
seit August 1999	Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Lehrstuhl Polymermaterialien der BTU Cottbus unter der Leitung von Prof. Dr. M. Bauer

Erklärung

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig und ohne unzulässige Hilfe angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit – einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen – die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe, dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät zur Prüfung vorgelegen hat, dass sie noch nicht veröffentlicht worden ist, sowie dass mit der Veröffentlichung der Dissertation bestehende Schutzrechte nicht verletzt werden.

Die Bestimmung der geltenden Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Frau Prof. Dr. Monika Bauer betreut worden.

Sibylle Glaser