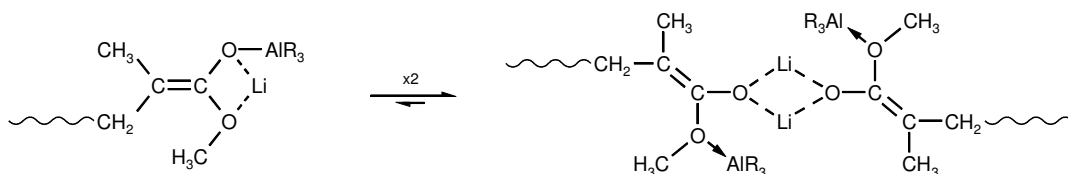


## Zusammenfassung

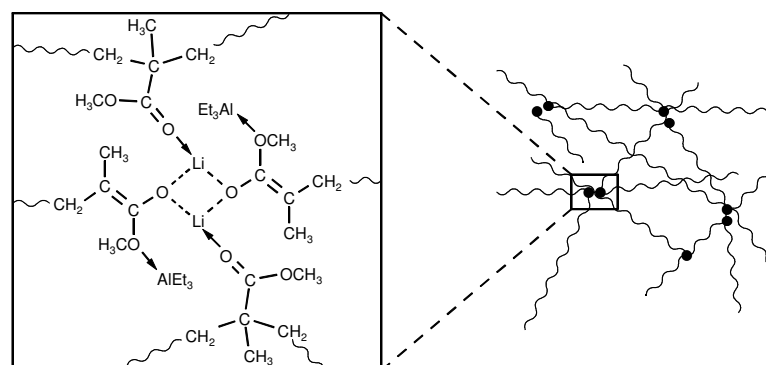
Die anionische Polymerisation von Methylmethacrylat mit Aluminiumalkylen und Lithium als Gegenion bei  $-78^\circ\text{C}$  in Toluol ist mit Halbwertszeiten von mehreren Stunden extrem langsam, und die gebildeten Polymere weisen zudem verhältnismäßig breite Molekulargewichtsverteilungen auf ( $P_w/P_n > 1.5$ ). Obwohl die Zeit-Umsatz-Kurven nach erster Ordnung eine starke Krümmung mit einem charakteristischen Knick bei niedrigen Monomerumsätzen zeigen, sind weder Abbruch- noch Übertragungsreaktionen der aktiven Spezies mit GPC und MALDI-TOF-Massenspektrometrie nachzuweisen – es handelt sich also hierbei um eine 'lebende' Polymerisation.

NMR-spektroskopische Untersuchungen an einer Modellverbindung für die lebende Polymerkette, dem Ethyl- $\alpha$ -lithioisobutyrat, und quantenchemische Berechnungen liefern die Hinweise, daß bei dieser Polymerisation die aktiven Spezies unimer als 'At'-Komplexe und dimer assoziiert als lithiierte Esterenolate mit einem am Esteralkohol koordinierten Aluminiumalkyl vorliegen:



Kinetischen Studien zufolge geht die Konzentration der aktiven Zentren mit einer Reaktionsordnung zwischen 0.5 und eins in das Geschwindigkeitsgesetz der Polymerisation ein, und die des Monomeren sowohl intern als auch extern mit erster Ordnung. Sie bestätigen damit die Existenz dieses Gleichgewichts zwischen unterschiedlich hoch assoziierten Spezies und sprechen außerdem dafür, daß die Anlagerung des Monomeren nur über die nicht assoziierten Polymerketten erfolgt.

Am Lithiumion der aktiven Spezies herrscht allerdings ein ausgesprochen hohes Elektronendefizit, das in einem unpolaren Reaktionsmedium wie Toluol auch nicht durch eine Solvation mit Lösungsmittelmolekülen auszugleichen ist. NMR-Untersuchungen an der dimeren Modellverbindung Di-*tert*-butyl- $\alpha$ -lithioglutarat und quantenchemische Rechnungen zeigen, daß dann die Ester-carbonylgruppen des Polymeren an das Lithiumion koordiniert werden – bei den lebenden Polymerketten führt diese (intermolekulare) Koordination zur Bildung eines koordinativen Netzwerks, das oberhalb  $-65^\circ\text{C}$  sogar als Polymergel aus Toluol ausfällt:

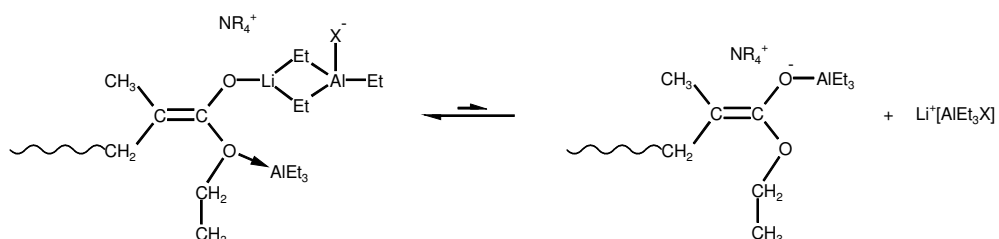


Das Sol/Gel-Gleichgewicht zwischen den in Lösung verbleibenden Polymerketten und denen im koordinativen Netzwerk verschiebt sich mit steigender Konzentration der Estercarbonylgruppen im Polymeren weiter auf die Seite des Netzwerks, seine Lage ist also direkt mit dem Monomerumsatz korreliert. Da im Polymergel die lokale Konzentration der lebenden Zentren höher ist als in Lösung, muß dort auch die Tendenz der Polymerketten zur Dissoziation niedriger sein. Somit nimmt dann während der Polymerisation die Konzentration zum Kettenwachstum beitragender, nicht assoziierter Ketten mit steigendem Monomerumsatz ab, und es ergibt sich die gekrümmte Zeit-Umsatz-Kurve. Kinetische Studien zeigen außerdem, daß der Austausch der lebenden Zentren zwischen der Sol- und der Gel-Phase langsamer ist als der Anlagerungsschritt des Monomeren, was letztendlich zu den breiten Molekulargewichtsverteilungen des Polymeren führt.

Die Bildung des Polymernetzwerks kann durch den Zusatz von niedermolekularen Lewis-Basen wie Pivalinsäure- oder Benzoessäureestern verhindert werden, die sich statt der Polymerkette an das Lithiumion der lebenden Endgruppe koordinieren. Im Grenzfall hoher Esterkonzentrationen werden dann lineare Zeit-Umsatz-Kurven und Polymere mit sehr enger Molekulargewichtsverteilung ( $P_w/P_n < 1.1$ ) erhalten. Die Polymerisation mit Aluminiumalkylen in Toluol/Ester-Lösungsmittelgemischen behält ihren lebenden Charakter bis etwa 0°C, danach treten aber Abbruchreaktionen der aktiven Zentren auf.

Der Zusatz von Lewis-Basen ist zur Verhinderung der Gelbildung nicht mehr erforderlich, wenn das Lithiumion der Endgruppe gegen ein größeres und damit weniger elektropositives Gegenion ausgetauscht wird. Hierfür bieten sich Tetraalkylammoniumsalze  $NR_4^+X^-$  an, die mit Aluminiumalkylen in Kohlenwasserstoffen lösliche Komplexverbindungen  $NR_4^+[Al_nEt_{3n}X]^-$  ( $n = 1, 2$ ) bilden – bei der Polymerisation in Gegenwart von Aluminiumalkylen und Tetraalkylammoniumsalzen handelt es sich daher auch um ein in Toluol homogenes System. Bei -20°C liegen die Halbwertszeiten der Polymerisation im Minutenbereich, sie ist damit um etwa zwei Größenordnungen schneller als die Polymerisation mit Aluminiumalkylen und Lithium als Gegenion. Die Zeit-Umsatz-Kurven nach erster Ordnung und die Auftragungen des Zahlenmittels des Polymerisationsgrads sind linear, so daß auch dieser Polymerisation 'lebender' Charakter zuzuschreiben ist. Die erhaltenen Polymere weisen dabei sehr enge Molekulargewichtsverteilungen ( $P_w/P_n < 1.1$ ) auf.

Die kinetischen Ergebnisse lassen sich durch einen Mechanismus beschreiben, der mindestens zwei aktive Spezies mit unterschiedlicher Reaktivität beinhaltet. Quantenchemische Rechnungen deuten auf eine komplexe Spezies aus lithiiertem Esterenolat und  $NR_4^+[AlEt_3X]^-$  hin, die im Gleichgewicht mit einem entsprechenden Esterenolat mit Tetraalkylammonium-Gegenion steht:



Mit diesem Polymerisationssystem können neben Methylmethacrylat auch *tert*-Butylmethacrylat und *tert*-Butylacrylat lebend polymerisiert werden, und es sind entsprechende Blockcopolymere mit enger Molekulargewichtsverteilung ( $P_w/P_n < 1.2$ ) zugänglich. Des weiteren können Kammpolymere durch statistische Copolymerisation von Methylmethacrylat mit Makromonomeren erhalten werden