

**Untersuchungen zum Mechanismus
der anionischen Polymerisation von
Methacrylaten und Acrylaten
in Gegenwart von *s/m*-Liganden**

Dissertation

zur Erlangung des Grades

“Doktor der Naturwissenschaften ”

bei den naturwissenschaftlichen Fachbereichen der

Johannes Gutenberg-Universität Mainz

(Fachbereich Chemie und Pharmazie)

vorgelegt von

Andreas Maurer

geboren in Usingen im Taunus

Mainz 1998

Dekan:	Prof. Dr. Gerd Dannhardt
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. Axel H. E. Müller
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. Helmut Ritter
Tag der mündlichen Prüfung:	27. Mai 1998

Die vorliegende Arbeit wurde
unter Betreuung von Prof. Dr. Axel H. E. Müller
in der Zeit vom April 1995 bis Mai 1998
am Institut für Physikalische Chemie
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz
angefertigt.

Zusammenfassung

Die anionische Polymerisation von Methylmethacrylat mit Lithium als Gegenion verläuft in Toluol in Gegenwart von Alkoxyalkoxiden sehr schnell ($t_{1/2} < 1$ s) und kann nur unter Verwendung eines Strömungsrohr-Reaktors kontrolliert werden. Die hohe Reaktionsgeschwindigkeit deutet auf eine starke Koordination des Additivs mit dem lebenden Kettenende hin. Trotzdem hängen die Polymerisationsergebnisse stark vom dem verwendeten Initiator/Alkoxyalkoxid-System ab.

Mit Esterenolaten als Initiatoren (z. B. Ethyl- α -lithioisobutyrat, EiBLi) und Lithium-2-methoxyethoxid (LiOEM) als Additiv werden selbst für hohe Additiv/Initiatorverhältnisse ($r = 10$) multimodale Molekulargewichtsverteilungen mit einem hohen Anteil an Oligomeren erhalten ($M_w/M_n \leq 6$), was auf verschiedene aktive Spezies im Polymerisationssystem schließen läßt. Die Zeit-Umsatz-Auftragungen nach erster Ordnung sind im Temperaturbereich $-25\text{ °C} < T < +25\text{ °C}$ sämtlich linear, weisen jedoch eine von der Temperatur abhängige Induktionsperiode auf. Die Auftragung des Zahlenmittels des Polymerisationsgrades gegen den Umsatz ist gekrümmt, was auf die Induktionsperiode zurückgeführt wird, erreicht jedoch bei vollem Umsatz den Wert der Theorie, so daß sich vollständige Initiatoreffektivität ergibt.

^{13}C - und ^6Li -NMR-Untersuchungen an EiBLi als Modell der lebenden Polymerkette und LiOEM in Toluol- d_8 weisen auf mehrere Aggregate der Reinkomponenten hin. NMR-Untersuchungen an Mischungen von EiBLi und LiOEM zeigen, daß es zur Ausbildung von Komplexen kommt, wobei die jeweiligen Spezies mit steigendem Additivgehalt eine Zunahme der Ladung am α -Kohlenstoff (dem reaktiven Zentrum) zeigen. Die Temperatur hat keinen Einfluß auf die NMR-Verschiebungen, d.h. bei gegebenem Additiv/Initiatorverhältnis liegen stets die gleichen Spezies vor. Mit steigender Temperatur wird im ^{13}C - und im ^6Li -NMR-Spektrum Koaleszenz beobachtet, was auf einen schnelleren Austausch zwischen den Spezies bei höheren Temperaturen schließen läßt. Quantenmechanische Berechnungen bestätigen, daß eine Komplexbildung zwischen Additiven und Esterenolaten zu stabileren Strukturen als die entsprechenden Reinkomponenten führt.

Die anionische Polymerisation von MMA mit 1.1-Diphenylhexyllithium (DPHLi) als Initiator ermöglicht dagegen eine kontrollierte Reaktion ab einem Verhältnis von LiOEM zu DPHLi gleich fünf. Bei tiefen Temperaturen werden lineare Zeit-Umsatz-Auftragungen nach erster Ordnung und lineare Auftragungen des Zahlenmittels des Polymerisationsgrades gegen den Umsatz erhalten. Es handelt sich demnach um eine lebende Polymerisation. Es werden hoch-syndiotaktische Polymere ($r_r \approx 80\%$) mit einer Polydispersität von $D < 1.1$ gebildet. Die Initiatoreffektivität berechnet sich zu $f = 0.6$. Es handelt sich um eine Reaktion erster Ordnung bezüglich der Konzentration an lebenden Polymerketten und bezüglich der Monomerkonzentration. Es zeigte sich, daß die Ergebnisse von der Vormischzeit des Additivs und des Initiators abhängen - bei langen Vormischzeiten wird ein Niederschlag in der Initiatorlösung gefunden und die GPC-Eluogramme zeigen eine Oligomerfraktion - und daß THF die Initiatoreffektivität erhöht, ohne die Kinetik zu beeinflussen.

Bei höheren Temperaturen werden gekrümmte Zeit-Umsatz-Kurven nach erster Ordnung gefunden, was sowohl auf Abbruch zurückgeführt wird (MALDI-TOF-MS-Spektren), als auch auf eine Gleichgewichtsverschiebung im System. Dies zeigt sich unter anderem auch durch die Arrhenius-Auftragung, die zu höheren Temperaturen abknickt, d.h. die Wachstumsgeschwindigkeiten nehmen mit steigender Temperatur ab.

Zur Erklärung der experimentellen Beobachtungen wird ein kinetische Modell vorgeschlagen, bei dem eine durch Initiierung zunächst gebildete aktive Spezies im Gleichgewicht steht mit einer weniger oder inaktiven Spezies. Das System befindet sich aber gleich nach der Initiierung nicht im Gleichgewicht; dieses stellt sich vielmehr erst während der Polymerisation langsam ein. Der Bruchteil der aktiven Spezies im Gleichgewicht sinkt mit steigender Temperatur. Gleichzeitig findet unimolekularer Abbruch durch Backbiting statt.

Mit diesem Modell ist eine Anpassung der experimentellen Daten möglich. Die kinetischen Konstanten sind dabei durchweg als apparent zu betrachten, da sowohl die Zahl der tatsächlich aktiven Ketten bei höherer Temperatur nicht bestimmt werden kann und offen bleibt, ob die Gleichgewichtsverschiebung unimolekular verläuft. Unabhängig von dem kinetischen Modell ergibt sich aus der Extrapolation der Daten bei tiefen Temperaturen eine Aktivierungsenergie von 27 kJ/mol.

Die Polymerisation wurde ferner mit lebenden Polymerketten als Initiatoren gestartet, d.h. es wurde ein PMMA-*b*-PMMA hergestellt. Die Kinetik ist vollkommen unterschiedlich zu den Ergebnissen mit EiBLi als Initiator, was ein direkter Beweis dafür ist, daß die lebende Polymerkette im Vergleich zum Modell des lebenden Kettenendes unterschiedlich aggregiert vorliegt, bzw. daß die Aggregation der Spezies abhängig von der Kettenlänge ist.

Ferner wurde Trimethylsilylmethylolithium (TMSMLi) als Initiator verwendet. Es konnte gezeigt werden, daß auch mit diesem Initiator ein Verhältnis von $r = 5$ notwendig ist, um zumindest bei tiefen Temperaturen eine lebende Polymerisation zu erhalten.

Aufgrund der allgemein unterschiedlichen Ergebnisse in Abhängigkeit von dem verwendeten Initiator und der Gleichgewichtsverschiebung bei der Verwendung von DPHLi, wird davon ausgegangen, daß für den Mechanismus mehrere aktive Spezies verantwortlich sind, die im Gleichgewicht vorliegen. Dabei entscheidet der verwendete Initiator wie weit man von dem Gleichgewicht entfernt ist. Wird mit EiBLi initiiert, so liegt man auf der Seite der höher aggregierten Spezies, worauf der Vergleich mit der Initiierung mit lebenden Polymeren schließen läßt. Mit DPHLi als Initiator liegt man auf der Seite der weniger aggregierten Spezies, so daß bei tiefen Temperaturen vollständiger Umsatz erreicht bevor sich das Gleichgewicht einstellen kann. Mit TMSMLi als Initiator liegt man näher am Gleichgewicht, vermutlich aufgrund höherer Aggregation gegenüber DPHLi. Gleichgewichtseinstellung und Polymerisationsgeschwindigkeit sind vergleichbar, sodaß bei tiefen Temperaturen zunächst noch unimodale, bei Raumtemperatur aber schon bimodale Verteilungen gefunden werden.

Desweiteren wurde ein neues cyclisches Alkoxyalkoxid (Lithium-Tetrahydrofurfurylat, LiOMT) gefunden, was in Kombination mit TMSMLi schon bei einem Verhältnis von $r = 2$ zu einer kontrollierten Polymerisation von MMA führt.

Schließlich konnte gezeigt werden, daß mit Hilfe der Alkoxyalkoxide als Additive, sogar eine lebende Polymerisation von Acrylaten (*n*- und *tert*-Butylacrylat) bis zu Temperaturen um $T = 0\text{ °C}$ in reinem Toluol möglich ist. Dabei zeigte sich, daß LiOMT als Additiv mit TMSMLi als Initiator die beste Kombination darstellt, mit der PnBuA in enger Molekulargewichtsverteilung ($D < 1.1$) und hohen Initiatoreffektivitäten ($f = 0.75$) dargestellt werden kann. Der Mechanismus scheint aber auch hier durch mehrere Spezies und eventueller Gleichgewichtsverschiebung geprägt zu sein, wie die Abhängigkeit der Ergebnisse vom verwendeten Initiator und die bei höheren Temperaturen unbefriedigende Anpassungen der kinetischen Daten zeigen.

Desweiteren ist es mit Alkoxyalkoxiden als Additiven möglich PMMA-*b*-PnBuA-Blockcopolymeren mit enger Molekulargewichtsverteilung ($D < 1.3$) und hoher Blockeffektivität bei Temperaturen um $T = 0\text{ °C}$ zu synthetisieren.

Alkoxyalkoxide stellen sehr wirkungsvolle Additive zur Polymerisation von (Meth)Acrylaten dar, die eine kontrollierte Polymerisation in Toluol bei Temperaturen um $T = 0\text{ °C}$ ermöglichen. Damit ist ein weiterer Schritt gelungen, um in Zukunft mit Hilfe der anionischen Polymerisation gezielte Morphologien (Blöcke, Käämme, Sterne), die (Meth)Acrylatsegmente beinhalten, zu synthetisieren. Dabei besteht die Möglichkeit, daß das System großtechnisch eingesetzt wird, aufgrund der einfachen Handhabung und der niedrigen Kosten.

*„Wer treulos sich des **Dankes** will entschlagen, dem fehlt des Lügners freche Stirne nicht.“*

Ich möchte mich bei allen bedanken, die mit ihrer Unterstützung zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Insbesondere bedanke ich mich ...

...bei meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Axel H. E. Müller, für die intensive Betreuung und für sein stetes Interesse am Fortgang dieser Arbeit, für sein Vertrauen und für den Freiraum, eigene Ideen zu bearbeiten.

...bei allen gegenwärtigen und ehemaligen Arbeitskreismitgliedern für das gute Arbeitsklima, die stete Bereitschaft zur Diskussion und für hilfreiche Kommentare.

...bei dem Glasbläsermeister Herrn Jürgen Ludwig und dem Maschinenbaumeister Herrn J. Bystrzinski, sowie allen Angestellten der Werkstatt des Fachbereichs Physikalische Chemie, die die benötigten Apparaturen anfertigten, beratend bei der Planung zur Seite standen und - wenn es wieder einmal nötig war - schnell erste Hilfe leisteten.

...bei meinem Drittmittelgeber Elf-Atochem, vor allem bei den Herren Dr. Navarro, Dr. Pierson, Dr. Meunier, Dr. Marcarian, Dr. Vuillemin, Dr. des Courieres und Dr. Dellsperger für die interessanten Diskussionen und die Verschönerung während den Aufhalten in Ihrem Heimatland, Frankreich.

...Herrn Dr. Alexander Yakimansky (Universität St. Petersburg) für die quantenmechanischen Berechnungen und den Diskussionen zur Struktur der aktiven Spezies.

...Frau Prof. Dr. Galina Litvinenko (Karpow Institut für Physikalische Chemie, Moskau) für kinetische Berechnungen, inklusive Molekulargewichtsverteilungen und Polydispersitäten.

...bei den NMR-Spezialisten, Herrn Priv. Doz. W. Bauer (Institut für Organische Chemie, Universität Nürnberg-Erlangen), Herrn Dr. B. Mathiasch (Institut für Anorganische Chemie, Universität Mainz) und Herrn H. Kolshorn (Institut für Organische Chemie, Universität Mainz) für die Aufnahme und die Diskussion der ^1H -, ^7Li - und ^{13}C -NMR-Spektren.

...bei Dipl.-Chem. Jochen Spickermann und Dipl.-Chem Stefan Türk (MPI für Polymerforschung, Mainz) für die Aufnahme der MALDI-TOF- und FD-Massenspektren.

...bei Herrn Dr. Martin Stoll für den Bau eines Interfaces zur Verfolgung der Temperatur und des Druckes im Strömungsrohr-Reaktor.

...bei meiner Familie, meinen Freunden und meiner Frau, für alle Dinge die speziell nur diese Menschen in meinem Leben vollbringen können.

1	Einleitung	1
1.1	Charakteristika lebender Polymerisationen.....	2
1.2	Anionische Polymerisation.....	4
1.2.1	Strukturen und Mechanismen.....	4
1.2.2	Anionische Polymerisation in polaren Lösungsmitteln.....	6
1.2.2.1	Einfluß von Liganden.....	6
1.2.2.2	Polymerisation mit metallfreien Gegenionen.....	8
1.2.3	Anionische Polymerisation in unpolaren Lösungsmitteln	8
1.2.3.1	Polymerisation mit Tetraalkylammoniumsalzen.....	9
1.2.3.2	Polymerisation mit Grignard-Reagenzien.....	9
1.2.3.3	Polymerisation in Gegenwart von Aluminiumverbindungen.....	10
1.2.3.4	Polymerisation in Gegenwart von Alkoxiden.....	12
1.2.3.5	Polymerisation in Gegenwart von Kronenethern und Kryptanden	13
1.2.3.6	Anionische Polymerisation mit Alkoxyalkoxiden.....	13
1.2.3.7	Polymerisation in Gegenwart Aminoalkoxiden	16
1.3	Gruppentransferpolymerisation.....	17
1.4	Koordinative Polymerisation	18
1.5	Radikalische Polymerisation.....	19
2	Problemstellung.....	20
3	Experimentelle Methoden.....	21
3.1	Reagenzien.....	21
3.1.1	Lösungsmittel, Abbruchmittel, interne Standards und Inertgas	21
3.1.2	Initiatoren.....	21
3.1.3	Additive	22
3.1.4	Monomere	22
3.2	Kinetische Untersuchungen.....	22
3.2.1	Strömungsrohr-Reaktor (Flow Tube Reactor, FTR).....	22
3.2.1.1	Die Mischdüse (Vierdüsenmischer)	25
3.2.1.2	Dreidüsenmischer.....	25
3.2.1.3	Thermoelemente	26
3.2.1.4	Bestimmung der mittleren effektiven Temperatur.....	28
3.2.1.5	Bestimmung der Reaktionszeit τ	29
3.2.1.6	Kriterien für die turbulente Strömung von Polymerlösungen	30
3.2.1.7	Versuchsablauf	30
3.2.2	Rührreaktor	31
3.2.3	Bestimmung des Monomerumsatzes	32

3.2.4 Bestimmung der Konzentration aktiver Zentren.....	33
3.2.5 Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten.....	33
3.3 Polymercharakterisierung.....	34
3.3.1 Gelpermeationschromatographie.....	34
3.3.2 GPC-Kopplungsmethoden.....	37
3.3.2.1 GPC-Diodenarray-Kopplung.....	37
3.3.2.2 Electrospray-Ionisations-Massenspektroskopie.....	37
3.3.2.3 GPC-FTIR-Kopplung.....	38
3.3.3 HPLC unter kritischen Bedingungen.....	39
3.3.4 2D-Chromatographie (HPLC-GPC).....	41
3.3.5 Spektroskopische Untersuchungen.....	43
3.3.5.1 NMR-Spektroskopie.....	43
3.3.5.2 MALDI-TOF-Massenspektroskopie.....	44
3.3.5.3 Gaschromatograph-Massenspektrometer-Kopplung (GC-MS).....	46
3.3.5.4 Feld-Desorptions-Massenspektroskopie (FD-MS).....	46
3.3.5.5 UV-Spektroskopie.....	46
3.4 Strukturuntersuchungen an Esterenolaten.....	47
3.4.1 NMR-Untersuchungen.....	47
3.4.1.1 Reagenzien.....	47
3.4.1.2 Probenvorbereitung und Messung.....	47
3.4.2 Quantenchemische Berechnungen.....	47
4 Untersuchungen an Modellverbindungen für die lebende Polymerkette.....	49
4.1 NMR-spektroskopische Untersuchungen.....	49
4.1.1 Untersuchungen an Ethyl- α -lithioisobutyrat.....	49
4.1.2 Untersuchungen am Additiv Lithium-2-methoxyethoxid.....	54
4.1.3 Mischungen von Esterenolat und Additiv.....	58
4.1.4 Untersuchungen in Abhängigkeit von der Temperatur.....	65
4.1.5 Zusammenfassende Diskussion der NMR-Untersuchungen.....	75
4.2 Quantenmechanische Berechnungen.....	76
4.2.1 MNDO-Berechnungen.....	76
4.2.2 Ab initio-Berechnungen.....	80
5 Kinetische Untersuchungen zur Polymerisation von Methacrylaten.....	83
5.1 Polymerisation von Methylmethacrylat ohne Additive.....	83
5.2 Polymerisation von Methylmethacrylat in Gegenwart von Lithium-2-methoxyethoxid.....	85
5.2.1 Esterenolate als Initiatoren.....	85
5.2.2 Diphenylhexyllithium (DPHLi) als Initiator.....	89

5.2.2.1	Abhängigkeit von der Alkoxyalkoxidkonzentration	89
5.2.2.2	Analyse des Initiator-Additiv-Gemisches	90
5.2.2.3	Bestimmung der Reaktionsordnungen	91
5.2.2.4	Temperaturabhängigkeit	92
5.2.2.5	Einfluß des polaren Lösungsmittels THF	111
5.2.2.6	Taktizitäten	113
5.2.2.7	UV-Messungen an Initiator-Additiv-Mischungen	116
5.2.2.8	Die Natur der Oligomere	118
5.2.3	Trimethylsilylmethylithium als Initiator	126
5.2.3.1	Abhängigkeit von der Alkoxyalkoxidkonzentration	127
5.2.3.2	Temperaturabhängigkeit	128
5.2.3.3	Einfluß von polarem Lösungsmittel (THF)	129
5.2.3.4	¹³ C-NMR-Untersuchungen.....	131
5.2.3.5	Zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse mit TMSMLi	133
5.2.4	Zusammenfassende Diskussion und kinetisches Modell	134
5.3	Polymerisation von MMA in Gegenwart von anderen σ/μ -Liganden.....	138
5.3.1	Lithium-Tetrahydrofurfurylat als Additiv	139
5.3.1.1	Diphenylhexyllithium als Initiator.....	139
5.3.1.2	Trimethylsilylmethylithium als Initiator	141
5.3.2	Aminoalkoxide als Additive	144
5.3.2.1	Polymerisation in Gegenwart von Piperidinalkoxiden.....	144
5.3.2.2	Polymerisation in Gegenwart von Pyrrolidinalkoxiden	145
5.3.2.3	Polymerisation in Gegenwart von Pyridinalkoxiden	145
6	Kinetische Untersuchungen zur Polymerisation von Acrylaten	148
6.1	Polymerisation von <i>tert</i> -Butylacrylat (tBuA)	148
6.2	Polymerisation von n-Butylacrylat (nBuA)	150
6.2.1	Polymerisation in Gegenwart von LiOEEM.....	150
6.2.2	Polymerisation in Gegenwart von LiOEM	153
6.2.2.1	Initiierung mit Diphenylhexyllithium.....	153
6.2.2.2	Zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse und Vergleich mit LiOEEM.....	155
6.2.2.3	Untersuchungen mit TMSMLi als Initiator.....	156
7	Synthese und Charakterisierung von Blockcopolymeren.....	161
8	Anhang.....	162
9	Literaturverzeichnis.....	166

1 Einleitung

Seit ihrer Entdeckung im Jahr 1956 durch Michael Szwarc^{1,2} gewinnt die 'lebende' Polymerisation von Vinylmonomeren kontinuierlich an technischer Bedeutung, was maßgeblich auf die breite Palette der mit ihr zugänglichen Polymeren zurückzuführen ist. So können etwa Polymere mit kontrolliertem Molekulargewicht und enger Molekulargewichtsverteilung, Blockcopolymere mit thermoplastisch-elastomeren, schlagzäh-modifizierten oder amphiphilen Eigenschaften hergestellt werden. Ferner ist es ebenso möglich, Polymere mit gezielt eingestellten und definierten Funktionalitäten ('telechele' Polymere, Makromonomere), Topologien (Pfropfcopolymere, Sterne, Netzwerke) und Mikrostrukturen zu synthetisieren. Auf diese Weise sind Polymere mit bestimmten mechanischen Eigenschaften zu erhalten. Seitens der Industrie liegt dabei besonderes Interesse auf polaren Polymeren, allen voran die Acrylpolymere (wie etwa Polyacrylnitril) und Methacrylpolymere (wie etwa Polymethylmethacrylat), deren chemische und physikalische Eigenschaften viel flexibler den verschiedensten Anforderungen angepaßt werden können, als dies mit Polymeren auf der Basis des Styrols oder anderer unpolarer Monomere zu erreichen wäre.

Bis zum heutigen Zeitpunkt gibt es allerdings nur wenige, meist sehr komplizierte und anspruchsvolle Systeme, wohldefinierte Acrylpolymere mit enger Molekulargewichtsverteilung durch anionische Polymerisation zu erhalten, wofür im wesentlichen die Seitengruppen des Polymeren verantwortlich sind. Einerseits kann die elektrophile Carbonylgruppe selbst mit dem reaktiven Anion unter Abbruch reagieren, andererseits induziert sie bei allen α -ständigen Wasserstoffatomen CH-aciden Charakter und damit Übertragungsreaktionen. Außerdem üben die physikalischen Wechselwirkungen der polaren Seitengruppe mit dem Gegenion der Endgruppe maßgeblichen Einfluß auf die Struktur und die Assoziation der lebenden Polymerketten aus. Für eine kontrollierte und störungsfreie anionische Polymerisation werden deshalb bei den oben erwähnten Systemen meist tiefe Temperaturen und polare Lösungsmittel verwendet. Außerdem spielt die Wahl des Gegenions und der Additive eine entscheidende Rolle und ist auf eine kleine Auswahl beschränkt. Diese nur aufwendig auf größeren Maßstab zu übertragenden Reaktionsbedingungen und die mitunter sehr teuren Reagenzien sind daher auch die Gründe, warum sich die anionische Polymerisation polarer Monomere als industrielle Anwendung noch nicht durchsetzen konnte.

Neben der lebenden anionischen Polymerisation von Acrylmonomeren kennt man noch lebende koordinative und lebende radikalische Polymerisationssysteme. Letztere besitzen für die chemische Industrie ein ausgesprochen großes Potential, da sie einen verhältnismäßig einfachen und kostengünstigen Einsatz zur Herstellung von Homo- und sogar Blockcopolymere mit enger Molekulargewichtsverteilung versprechen. Leider kommt es aber durch den Verbleib von Restmonomer und der benötigten Reagenzien zu verschlechterten Materialeigenschaften. Eine Reinigung der Polymere kommt aufgrund der hohen Kosten im technischen Maßstab noch nicht in Frage. Es bleibt daher fraglich, inwiefern die radikalische Polymerisation der anionischen den Rang bei der Polymerisation von (Meth)acrylaten streitig machen kann, insbesondere bei der Kontrolle der

Polymereigenschaften. Entscheidend wird letztendlich sein, ob in naher Zukunft ökonomische Reaktionsbedingungen für eine lebende und zugleich kontrollierte anionische Polymerisation gefunden oder bestehende Polymerisationssysteme verbessert werden können. Ein entscheidender Schritt in diese Richtung ist mit der vorliegenden Arbeit gemacht worden, die die Untersuchung der anionischen Polymerisation von (Meth)acrylaten in Gegenwart von Alkoxyalkoxiden in Toluol als Lösungsmittel bei Temperaturen in der Nähe der Raumtemperatur zum Thema hat.

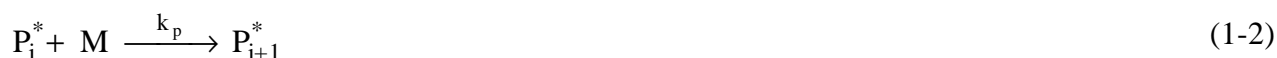
Bevor die Ergebnisse dieser Arbeit vorgestellt werden, soll ein kurzer Überblick gegeben werden über die fundamentalen Charakteristika lebender Polymerisationen und den aktuellen Stand der Forschung bezüglich der Polymerisation von (Meth)acrylaten in vorwiegend unpolaren Lösungsmitteln.

1.1 Charakteristika lebender Polymerisationen

Jede Polymerisation kann in die vier Schritte Initiierung



Wachstum



Abbruch



und Übertragung



aufgeteilt werden. Hierbei bezeichnen I^* den Initiator, M das Monomer, P_i^* eine aktive und P_i' eine desaktivierte Polymerkette des Polymerisationsgrades i , X ein Abbruchmittel bzw. einen Überträger und Y ein Abbruchprodukt. Mit k_i , k_p , k_t und k_{tr} werden die Geschwindigkeitskonstanten der entsprechenden Reaktionsschritte bezeichnet.

Die ideal lebende Polymerisation ist definitionsgemäß durch das Fehlen von Abbruch- und Übertragungsreaktionen gekennzeichnet. Bei einer spontanen Initiierung mit $k_i > k_p$ bleibt demnach die Konzentration der polymerisationsaktiven Zentren während der gesamten Reaktion konstant:

$$[P^*] = \sum_i [P_i^*] = \text{const.} \quad (1-5)$$

Für diesen Fall muß daher nur die Wachstumsreaktion in Betracht gezogen werden, so daß für die Polymerisationsgeschwindigkeit R_p ein Zeitgesetz pseudo-erster Ordnung gültig ist, mit k_{app} als 'apparenter' Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung:

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p \cdot [P^*] \cdot [M] = k_{app} \cdot [M] \quad (1-6)$$

Integration liefert:

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]_t} = k_p \cdot [P^*] \cdot t = k_{app} \cdot t. \quad (1-7)$$

Bei einer schnellen Initiierung und in Abwesenheit von Abbruch- und Übertragungsreaktionen erhält man in der Zeit-Umsatz-Auftragung nach erster Ordnung eine Gerade mit der Steigung k_{app} . Ein zu Beginn der Polymerisation ansteigender Wert der apparenten Geschwindigkeitskonstanten weist auf eine steigende Konzentration aktiver Zentren $[P^*]$ und damit auf einen langsamen Initiierungsschritt hin. Bei auftretenden Abbruchreaktionen hingegen muß die Steigung der Zeit-Umsatz-Kurve für längere Reaktionszeiten kontinuierlich abnehmen. Übertragungsreaktionen machen sich in der Zeit-Umsatz-Auftragung nach erster Ordnung nicht bemerkbar, da die Zahl der aktiven Ketten $[P^*]$ - und damit die Steigung - konstant bleibt.

Für lebende Polymerisationen steigt das Zahlenmittel des Polymerisationsgrads P_n linear mit dem Monomerumsatz x_p :

$$P_n = \frac{\text{Konzentration an polymerisiertem Monomer}}{\text{Konzentration an Polymerketten}} = \frac{[M]_0 \cdot x_p}{[P]}, \quad (1-8)$$

wobei $[P]$ für die Gesamtkonzentration aller Polymerketten (einschließlich der abgebrochenen) steht. Eine Nichtlinearität der Beziehung zwischen dem Zahlenmittel des Polymerisationsgrades und dem Monomerumsatz deutet auf eine langsame Initiierung oder auf Übertragungsreaktionen hin, da sich in beiden Fällen die Konzentration der Polymerketten mit dem Monomerumsatz erhöht. Der Abbruch von Polymerketten macht sich in dieser Auftragung dagegen nicht bemerkbar, da nur die Konzentration der aktiven Ketten abnimmt, die Gesamtkonzentration aller Ketten aber konstant bleibt. Ein experimentell gefundener Wert für das Zahlenmittel des Polymerisationsgrads, der größer ist als der nach Gleichung (1-8) berechnet, ist daher allenfalls mit Initiatorabbruch zu erklären.

Im allgemeinen wird der Begriff der Initiatoraktivität (f) verwendet, der den Bruchteil an gestarteten Polymerketten zu eingesetzter Initiatorkonzentration beschreibt.

$$f = \frac{\text{theoretischer Polymerisationsgrad}}{\text{experimenteller Polymerisationsgrad}} = \frac{P_{n,th}}{P_{n,exp}} \quad (1-9)$$

Die für eine lebende Polymerisation mit schneller Initiierung zu erwartende Molekulargewichtsverteilung ist identisch mit einer Poisson-Verteilung,³ und die Uneinheitlichkeit U bzw. die Polydispersität D des Polymeren ergibt sich zu

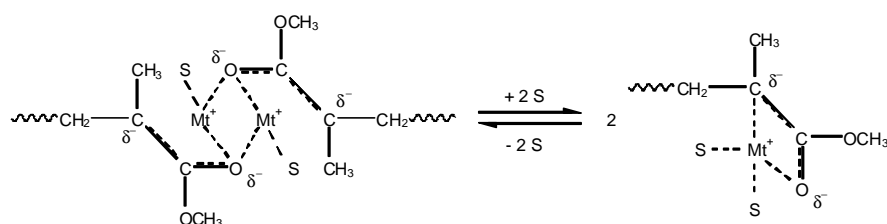
$$U = D - 1 = \frac{M_w}{M_n} - 1 = \frac{P_n - 1}{P_n^2} \approx \frac{1}{P_n} \ll 1, \text{ für } P_n \gg 1. \quad (1-10)$$

Mit lebenden Polymerisationen bietet sich daher prinzipiell die Möglichkeit, Polymere mit extrem engen Molekulargewichtsverteilungen herzustellen. Neben Abbruch- und Übertragungsreaktionen sind verbreiterte Verteilungen auf apparative Unzulänglichkeiten (Verunreinigungen, langsame Mischung der Reaktanden, etc.), langsame Initiierung, Koexistenz verschiedener polymerisationsaktiver Spezies oder Depolymerisation zurückzuführen.

1.2 Anionische Polymerisation

1.2.1 Strukturen und Mechanismen

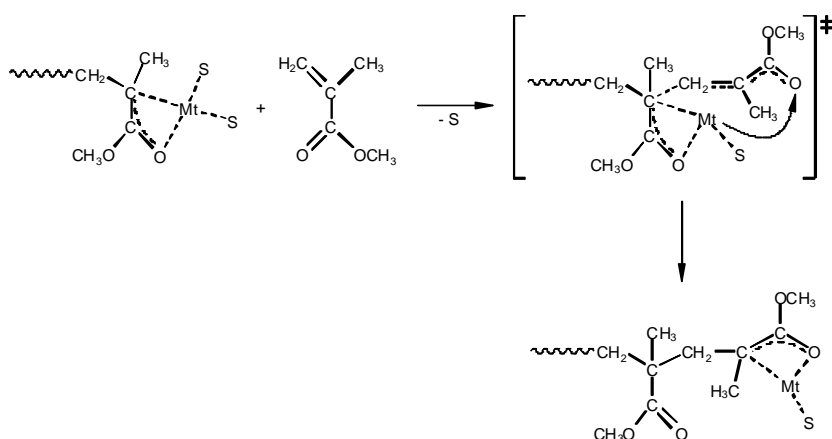
Im Gegensatz zu den Carbanionen bei der anionischen Polymerisation von unpolaren Monomeren, sind im Fall der Acrylmonomeren Enolate die reaktiven Spezies. Über die Struktur und die Eigenschaften der von den (Meth)acrylaten abgeleiteten Esterenolate existiert eine Vielzahl von Untersuchungen an niedermolekularen Modellverbindungen⁴⁻¹¹, wobei gezeigt werden kann, daß je nach Polarität des Lösungsmittels Esterenolate als dimere, tetramere oder höhere Assoziate in einem thermodynamischen Gleichgewicht vorliegen, deren Reaktivität mit steigendem Assoziationsgrad abnimmt. Die an den Modellverbindungen gewonnenen Erkenntnisse sind allerdings nur mit Einschränkung auf lebende Polymerketten zu übertragen, da das Metallion Wechselwirkungen mit der direkt benachbarten Estercarbonylgruppe in der Polymerkette ('penultimate coordination') eingehen kann, was bei der unimeren Modellverbindung nicht möglich ist. Außerdem bleibt ein eventueller sterischer Einfluß der Polymerkette bei der Modellverbindung unberücksichtigt. Ferner ist bei der Polymerisation die Konzentration an lebenden Ketten um einige Größenordnungen niedriger als zum Beispiel im NMR-spektroskopischen Experiment. Die Lage des Gleichgewichts ist daher ohnehin auf die Seite der geringer assoziierten Spezies verschoben, also auf die der nicht assoziierten Polymerketten und dimeren Assoziate (Schema 1-1)^{12,13}.



Schema 1-1: Dimere und nicht assoziierte Strukturen lebender Polymerketten (Mt⁺ = Gegenion, S = Lösungsmittelmolekül).

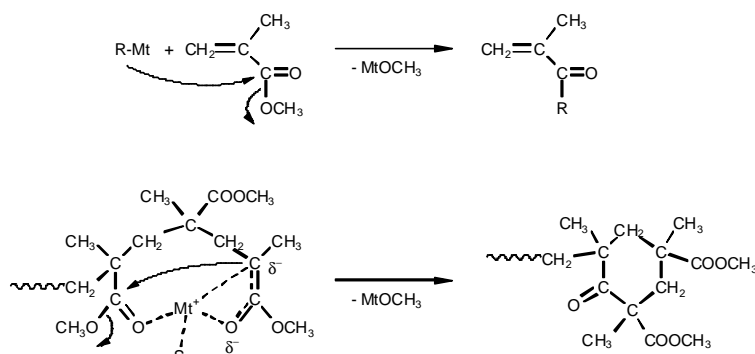
Die Vorstellung der Struktur des lebenden Kettenendes in polaren Lösungsmitteln als peripher solvatisiertes Kontaktionenpaar stützt sich unter anderem auf kinetische Untersuchungen der anionischen Polymerisation von Methylmethacrylat in Tetrahydrofuran¹⁴⁻¹⁶. Einerseits steigt die Wachstumskonstante mit dem Ionenradius des Gegenions an, da ein hoher interionischer Abstand im Kontaktionenpaar die Ladungstrennung im Übergangszustand begünstigt, andererseits treten für Na⁺ und K⁺ vergrößerte interionische Abstände auf, die auf eine periphere Solvataion zurückgeführt wird. Aus der Temperaturabhängigkeit der Wachstumskonstanten der Ionenpaare mit verschiedenen Gegenionen ergeben sich jeweils lineare Arrhenius-Auftragungen, was darauf hindeutet, daß es – im Gegensatz zur Polymerisation von Styrol^{17,18} – nur eine Ionenpaarart gibt.

Während die Strukturen der lebenden Polymerketten weitestgehend aufgeklärt scheinen, gilt dies kaum für den Mechanismus der Monomeranlagerung. Prinzipiell handelt es sich dabei zwar um eine Michael-Addition, zur Struktur des Übergangszustandes stehen allerdings mehrere Vorschläge zur Diskussion. Wenn auch für den in Schema 1-2 wiedergegebenen Mechanismus der endgültige Nachweis noch nicht erbracht ist, können mit ihm aber die Effekte verschiedener Lösungsmittel und Gegenionen auf die Reaktionskinetik, wie auch die Bildung überwiegend syndiotaktischer Polymere in polaren Lösungsmitteln erklärt werden¹⁹.



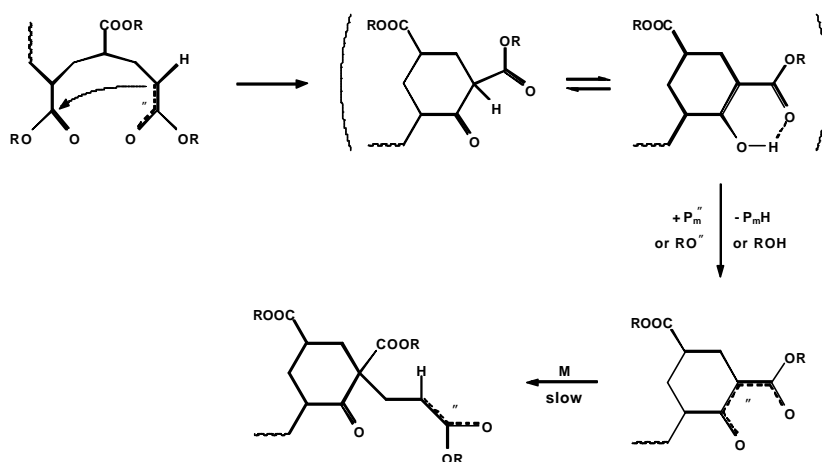
Schema 1-2: Mechanismus der Anlagerung von Methylmethacrylat an eine lebende Polymerkette bei großen oder stark solvatisierten Gegenionen.

Ein bedeutender Grund für die lange Zeit schlecht kontrollierbare Polymerisation ist in dem möglichen nukleophilen Angriff des Initiators oder des lebenden Kettenendes an die Estergruppe des Monomeren oder Polymeren zu suchen (Schema 1-3). Die während der Polymerisation vorherrschende Abbruchreaktion, eine von Polymerchemikern als 'back-biting' bezeichnete intramolekulare Claisenkondensation und wird mit sinkender Reaktionstemperatur und steigendem Radius des Gegenions zusehends unterdrückt, was sich aus der im Vergleich zur Monomeranlagerung größeren Aktivierungsenergie der Claisenkondensation¹⁴ sowie aus der für große Gegenionen schwächeren intramolekularen Koordination der Estergruppe an die lebende Endgruppe ergibt¹⁹.



Schema 1-3: Abbruch des Initiators mit dem Monomer (oben) und der lebenden Polymerkette mit einer Estergruppe des Polymeren ('back-biting', unten).

Bei der anionischen Polymerisation von Acrylaten kommt erschwerend hinzu, daß bei der Cyclisierung ein acides Proton gebildet wird, welches wiederum von einem Nucleophil (Alkoxid oder lebende Polymerkette) abgespalten werden kann. Demnach sollte für jede cyclische Polymerkette ein weiteres linear-terminiertes Polyacrylat gefunden werden (Schema 1-4). Ein weiteres Problem stellt die mögliche langsame Reinitierung der Polymerkette dar.

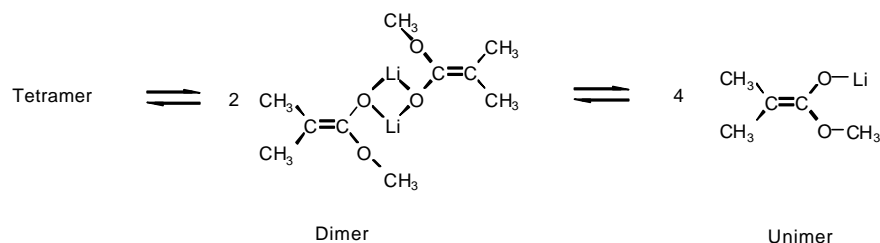


Schema 1-4: Abbruch einer lebenden Acrylatkette durch back-biting und anschließende Deprotonierung des aciden Protons durch ein Nucleophil und schließlich Reinitierung der Polymerkette durch Monomerangriff.

1.2.2 Anionische Polymerisation in polaren Lösungsmitteln

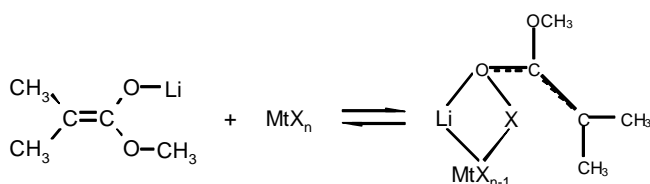
1.2.2.1 Einfluß von Liganden

Die Erkenntnisse über den Mechanismus der anionischen Polymerisation zeigen, daß für eine Kontrolle der Reaktion tiefe Temperaturen, polare Lösungsmittel und große Gegenionen notwendig sind¹⁹. Im allgemeinen werden für den Mechanismus verschiedene Assoziate verantwortlich gemacht (Schema 1-5). Dabei liegen tetramere, dimere und geringe Mengen an unimeren Aggregaten im Gleichgewicht vor. Aufgrund eines sehr langsamen Austauschs zwischen dimerer und unimerer Struktur werden relativ breite Molekulargewichtsverteilungen erhalten.



Schema 1-5: Verschiedene Assoziate die für die Kinetik und den Mechanismus der anionischen Polymerisation in polaren Lösungen verantwortlich gemacht werden.

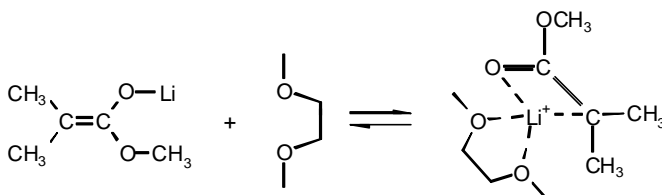
Die Kontrolle der Polymerisation wird durch den Zusatz von Salzen, Alkoholaten usw., die im allgemeinen als μ -Liganden bezeichnet werden, verbessert. Zu dieser Gruppe gehören Lithiumchlorid²⁰, Lithiumperchlorat²¹, Lithium-*tert*-butoxid²², Diethylzink²³. Durch die Ausbildung von gemischten Assoziaten (Schema 1-6) wird zunächst das Unimer stabilisiert. Desweiteren kommt es zu einem schnelleren Austausch der unterschiedlich assoziierten Spezies, so daß engere Molekulargewichtsverteilungen erhalten werden. Unter Zusatz von Lithiumchlorid wird zum Beispiel eine lebende Polymerisation von Methylmethacrylat und sogar von *tert*-Butylacrylat erhalten^{24,25}. Trotzdem können nicht alle Acrylate lebend polymerisiert werden, wie das Beispiel des *n*-Butylacrylats zeigt. Ferner können die Polymerisationen aufgrund der Löslichkeit des Salzes nur in polaren Lösungsmitteln durchgeführt werden.



X = Cl, ClO₄, OR....., Mt = Li, Na, K, Zn.....

Schema 1-6: Bildung von gemischten Assoziaten unter dem Einfluß von μ -Liganden.

Als weitere Komplexbildner werden sogenannte σ -Liganden eingesetzt. Hierzu zählen im wesentlichen Elektronen-Donatoren (Lewis-Basen) wie Amine²⁶, Kronenether²⁷ und Kryptanden²⁸. Sie stabilisieren ebenfalls das Unimere durch periphere (Kryptanden) bzw. Liganden-separierte Koordination mit dem Gegenion (Schema 1-7).



Schema 1-7: Bildung von peripher-solvatisierten bzw. Liganden separierten Ionenpaaren durch Lewis-Basen.

1.2.2.2 Polymerisation mit metallfreien Gegenionen

Im Hinblick auf große Gegenionen werden unter anderem auch organische Kationen wie Tetra-butylammonium^{29,30} oder Tetraphenylphosphoniumionen^{31,32} eingesetzt. Für die Polymerisation von Methylmethacrylat behalten diese metallfreien Polymerisationssysteme – zu denen im Prinzip auch die Gruppentransferpolymerisation zu rechnen ist (siehe Kapitel 1.3) – ihren lebenden Charakter sogar bei höheren Temperaturen und liefern Polymere mit enger Molekulargewichtsverteilung. Problematisch ist mitunter aber die Herstellung und Reinigung der entsprechenden Salze bzw. Initiatoren, so daß Polymere mit hohen Molekulargewichten nur selten zu synthetisieren sind. Oft erschwert ferner die Instabilität der Verbindungen den Polymerisationsprozess. Bandermann et al. konnte zeigen, daß die Polymerisation vom Methylmethacrylat mit Tetraalkylammonium-malonaten bzw. -nitropropanate als Gegenion nicht kontrolliert werden kann. Es werden Induktionsperioden, sowie Übertragungs- und Abbruchreaktionen gefunden³³. Nach Veröffentlichungen von Reetz et al.²⁹ ist dagegen eine lebende Polymerisation von Acrylaten mit den gleichen Metallfreien Systemen möglich.

1.2.3 Anionische Polymerisation in unpolaren Lösungsmitteln

Bei der großtechnischen Produktion von Polymeren verwendet die Industrie bevorzugt unpolare Lösungsmittel aufgrund von Handhabung und Sicherheit. Im Gegensatz zur Polymerisation in polaren Lösungsmitteln ist eine Solvatisierung des lebenden Kettenendes in unpolaren Lösungsmitteln kaum möglich, was höher assoziierte Kontaktionenpaare und damit um Größenordnungen niedrigere Wachstumskonstanten mit sich bringt. Die verhältnismäßig langen Reaktionszeiten einerseits und die in verstärktem Maße auftretende intramolekulare Koordination des lebenden Kettenendes mit den Estergruppen der Polymerkette andererseits, können dann verstärkt zu den erwähnten Nebenreaktionen führen. *Wiles und Bywater*³⁴ finden für die Polymerisation von MMA mit 1.1-Diphenylhexyllithium (DPHLi) in Toluol eine Kinetik erster Ordnung bezüglich Monomer und Initiatorkonzentration. Die Geschwindigkeitskonstante liegt in Toluol um etwa zwei Zehnerpotenzen niedriger als die in polaren Medien. Während der Reaktion werden mehr als 30 % Methoxid gebildet und es resultieren breite, multimodale Molekulargewichtsverteilungen ($M_w/M_n \approx 35$), so daß eine Aussage über die wachstumsaktiven Spezies unmöglich erscheint. *Piejko*³⁵ konnte mit seinen Experimenten zeigen, daß zumindest ein linearer Zusammenhang zwischen P_n und dem Umsatz besteht. Es kann deshalb auf eine Abwesenheit von Übertragungsreaktionen geschlossen werden. Bei $T = -78 \text{ °C}$ verlaufen die Zeit-Umsatz-Auftragungen nach erster Ordnung linear, sie zeigen jedoch schon bei $T = -31 \text{ °C}$ deutliche Abweichungen von einer Geraden. Seltsamerweise wird für beide Auftragungen ein Achsenabschnitt erhalten. Außerdem ist im Polymer ein hoher Anteil an Oligomeren zu finden, vor allem das Unimere und Dimere. Ihre niedrige Reaktivität gegenüber dem verbleibenden Monomeren ist unklar. Aufgrund der sehr komplexen Kinetik, einer sehr breiten Molekulargewichtsverteilung des Polymeren mit zum Teil beträchtlichen Anteilen oligomerer Abbruchprodukte und einem unvollständigen Monomerumsatz wird auf die Existenz von

unterschiedlich reaktiven Zentren mit langsamen Austausch geschlossen. Des weiteren ändert sich mit dem Lösungsmittel auch die Taktizität der Polymere: Werden mit Lithium als Gegenion in polarem Reaktionsmedium noch syndiotaktische Polymethylmethacrylate erhalten, werden es isotaktische Polymere in unpolarem Lösungsmittel³⁶. In Gegensatz dazu, zeigt die anionische Polymerisation von *tert*-Butylmethacrylat lebenden Character in unpolaren Lösungsmittel. So werden mit sterisch anspruchsvollen Alkylolithiuminitiatoren (DPHLi) bei tiefer Temperatur ($T = -79\text{ °C}$) lineare Zeit-Umsatz-Auftragungen nach erster Ordnung und lineare Auftragungen des Zahlenmittels des Polymerisationsgrades gegen den Umsatz erhalten. Die GPC-Eluogramme zeigen für Polymere welche bei niedrigen Umsätzen gewonnen wurden zunächst eine bimodale Molekulargewichtsverteilung, mit steigendem Umsatz wachsen diese aber zu einem Signal mit einer Polydispersität von $M_w/M_n < 1.15$ zusammen. Mit Esterenolaten als Initiatoren werden deutlich breitere Molekulargewichtsverteilungen gefunden ($M_w/M_n > 1.4$) und die Kinetik zeigt nicht-ideales Verhalten (langsamer Start). Aufgrund einer etwas niedrigeren Aktivierungsenergie resultiert eine um eine Größenordnung höhere Bruttoreaktionsgeschwindigkeit. Aufgrund der hohen Polymerisationsgeschwindigkeit werden nicht-solvatisierte oder intramolekular-solvatisierte Kontaktionenpaare als lebende Spezies in Erwägung gezogen. Dieser Mechanismus würde auch die vollständige Isotaktizität der Polymere erklären¹⁹.

1.2.3.1 Polymerisation mit Tetraalkylammoniumsalzen

Erste ernüchternde Ergebnisse werden für die Polymerisationen von Methylmethacrylat in Toluol mit lithiierten Esterenolaten in Gegenwart von Tetraalkylammoniumsalzen³⁷ gefunden. Dabei kommt es wohl zu einem teilweisen Austausch des Lithiumions gegen das erheblich größere Tetrabutylammoniumion. Dies allein reicht aber offenbar für eine Kontrolle der Reaktion nicht aus. Bezeichnenderweise werden auch hier parallel zu den breiten Molekulargewichtsverteilungen immer entsprechend hohe Anteile isotaktischer Triaden im Polymer gebildet.

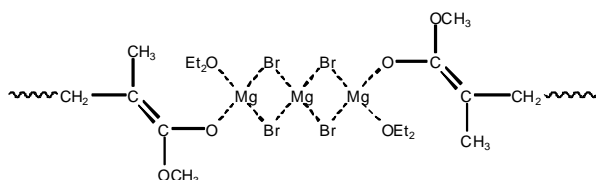
1.2.3.2 Polymerisation mit Grignard-Reagenzien

Die Verwendung von Grignard-Reagenzien als Initiatoren wie etwa *tert*-Butylmagnesiumbromid in Gegenwart von Magnesiumbromid ermöglicht eine kontrollierte Polymerisation von Methylmethacrylat bei -78 °C in Toluol³⁸. Dabei wird ein hoch-isotaktisches Polymer ($mm > 97\%$) mit enger Molekulargewichtsverteilung erhalten. Ein gravierender Nachteil ist allerdings die extrem niedrige Reaktionsgeschwindigkeit, so daß dieses Systems vorzugsweise zur Synthese von verhältnismäßig niedermolekularen Polymeren benutzt wird. Die Reaktion ist erster Ordnung bezüglich der Monomerkonzentration. Die Zeit-Umsatz-Kurven nach 1. Ordnung weisen aber zu Anfang eine Krümmung auf, die auf eine Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit vom Polymerisationsgrad der 'lebenden' Oligomere zurückgeführt wird.

RMgBr als initiiierende Spezies liefert isotaktisches, R_2Mg hingegen syndiotaktisches Polymer. Unter Berücksichtigung des Schlenk-Gleichgewichts



führt der Überschuss des Magnesiumbromids in der (etherischen) Initiatorlösung zur Bildung der Spezies RMgBr , welches - wegen der Unlöslichkeit des anorganischen Salzes in Toluol - als dimeres Assoziat vorliegt. Auf dieser Basis und wegen der Reaktionsordnung bezüglich der Initiatorkonzentration wird für das 'lebende' Ende der Polymerkette folgende dimere Struktur vorgeschlagen:

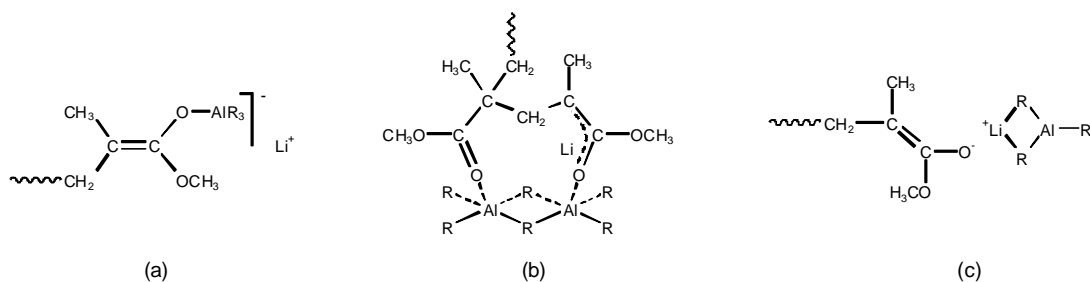


Schema 1-8: Vorgeschlagene dimer assoziierte Struktur der lebenden Polymerkette bei der mit Grignardverbindungen $\text{RMgBr}/\text{MgBr}_2$ initiierten Polymerisation.

1.2.3.3 Polymerisation in Gegenwart von Aluminiumverbindungen

Polymethylmethacrylate mit enger Molekulargewichtsverteilung werden in Toluol auch mit *tert*-Butyllithium in Gegenwart aluminiumorganischer Verbindungen bei -78°C erhalten³⁹, die Halbwertszeit dieser Reaktion liegt allerdings im Bereich von mehreren Stunden bis Tagen^{40,41}. Je nach verwendeter aluminiumorganischer Verbindung können definierte Polymere mit unterschiedlicher Taktizität erhalten werden, so beispielsweise mit Triethylaluminium ein syndiotaktisches und mit Bis(2,6-di-*tert*-butylphenoxy)methylaluminium ein heterotaktisches Polymer^{39,42}; mit Triethoxyaluminium sind zwar auch Polymere mit hoch-isotaktischen Anteilen zugänglich, allerdings sind deren Molekulargewichtsverteilungen wieder breit und multimodal⁴³. Die Additive Triisobutylaluminium und (2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenoxy)diisobutylaluminium gewährleisteten sogar bei 0°C eine lebende Polymerisation in Toluol, aus der letztendlich auch ein Polymer mit entsprechend enger Molekulargewichtsverteilung hervorgeht^{44,45}; ähnlich verhält es sich für die Polymerisation in Gegenwart von Triethylaluminium in Pyridin als Lösungsmittel⁴⁶.

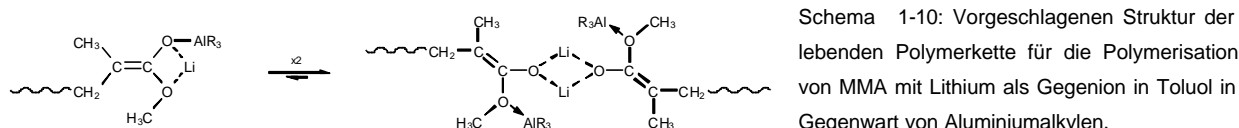
Zur Struktur der in Gegenwart von Aluminiumalkylen vorliegenden aktiven Spezies stehen mehrere Vorschläge zur Diskussion (Schema 1-9): Auf der Basis von IR- und NMR-Untersuchungen an lithiierten Esterenolaten und Aluminiumalkylen wurde zum einen der bimetallische 'At'-Komplex (a) vorgeschlagen^{39,47,48}, der wegen des ausgeprägt kovalenten Charakters der Bindung zwischen Aluminiumalkyl und Esterenolat-Anion zur Klasse der Kontaktionenpaare zu zählen ist. An anderer Stelle wird ein 'At'-Komplex der Struktur (b) postuliert, in dem das dimer assoziierte Aluminiumalkyl gleichzeitig an den enolisierten Carbonylsauerstoff und die vorletzte Estergruppe koordiniert ist ('penultimate coordination'), um die bevorzugte Bildung syndiotaktischer Triaden im Polymeren zu erklären. Bei dem aus den Röntgenstrukturdaten des Lithiumtetraethylalanats abgeleiteten Strukturvorschlag (c) handelt es sich dagegen um ein Esterenolat mit $[\text{LiAlR}_3]^+$ -Gegenion, also ein peripher solvatisiertes Kontaktionenpaar, was insbesondere bei sterisch anspruchsvolleren Aluminiumorganylen zu einer besseren Abschirmung der aktiven Zentren und damit zu einer Verminderung von Abbruchreaktionen führen sollte⁴⁵.



Schema 1-9: Vorgeschlagene Strukturen der mit RLi/AIR₃ initiierten Polymerkette: Bimetallischer 'At'-Komplex (a), bi-metallischer 'At'-Komplex mit an die vorletzte Estergruppe der Polymerkette koordiniertem Aluminiumalkyl (b), Ester-enolat mit [LiAlR₃]⁺-Gegenion (c).

Mechanistische Arbeiten⁴⁹ über die anionische Polymerisation von Methylmethacrylat mit Aluminiumalkylen und Lithium als Gegenion in Toluol zeigen Zeit-Umsatz-Kurven nach erster Ordnung mit einer starken Krümmung und einem charakteristischen Knick bei niedrigen Monomerumsätzen. Es sind aber weder Abbruch- noch Übertragungsreaktionen nachzuweisen.

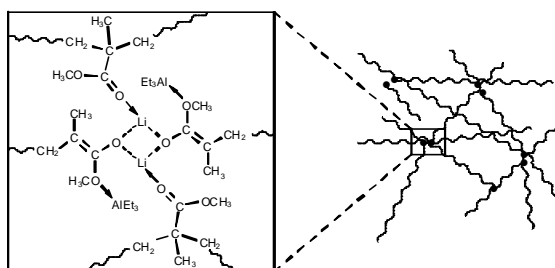
NMR-spektroskopische Untersuchungen an Modellverbindungen für die lebende Polymerkette, und quantenchemische Berechnungen liefern Hinweise, daß bei dieser Polymerisation die aktiven Spezies unimer als 'At'-Komplex und dimer assoziiert als lithiierte Esterenolate mit einem am Esteralkohol koordinierten Aluminiumalkyl vorliegt:



Schema 1-10: Vorgeschlagene Struktur der lebenden Polymerkette für die Polymerisation von MMA mit Lithium als Gegenion in Toluol in Gegenwart von Aluminiumalkylen.

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 mit erster Ordnung. Dies bestätigt die Existenz des Gleichgewichts zwischen unterschiedlich hoch assoziierten Spezies und spricht 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- α -lithioglutarat und quantenchemische Rechnungen zeigen, daß deshalb die Ester-carbonylgruppen des Polymeren an das Lithiumion koordinieren was bei den lebenden Polymerketten zur Bildung eines koordinativen Netzwerks führt, das oberhalb -65 °C sogar als Polymergel aus Toluol ausfällt (Schema 1-11).



Schema 1-11: Koordinatives Netzwerk von Polymerketten, welches durch intramolekulare Koordination der Ester-carbonylgruppen an das Lithiumion der dimer assoziierten Esterenolate entsteht.

Das Sol/Gel-Gleichgewicht zwischen den in Lösung verbleibenden Polymerketten und denen im koordinativen Netzwerk verschiebt sich mit steigender Konzentration der Ester-carbonylgruppen 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 Benzoesäureestern 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 auf⁵⁰.

Durch den Zusatz von Tetraalkylammoniumhalogeniden gelang es ebenfalls die Gelbildung zu verhindern⁵⁰. Es resultiert eine schnelle Polymerisation mit 'lebendem' Charakter und enger Molekulargewichtsverteilung. Auf Basis von Quantenmechanischen Berechnungen wird vermutet, daß das aktive Zentrum ein gemischter Komplex aus Lithium-Esterenolat, Aluminiumalkyl und Halogenid ist, mit dem Tetrabutylammoniumkation als Gegenion. Dieser Komplex könnte im Gleichgewicht stehen mit einem einfachen Tetrabutylammoniumenolat. Erste Untersuchungen mit Acrylatmonomeren zeigen, daß dieses System nicht auf Acrylate übertragen werden kann. Nur unter bestimmten Umständen ($T < -70^\circ\text{C}$) ist eine lebende Polymerisation von 2-Ethylhexylacrylat und *tert*-Butylacrylat⁵¹ möglich.

1.2.3.4 Polymerisation in Gegenwart von Alkoxiden

Die Polymerisation von MMA in Gegenwart von Alkoxiden^{52,53} (z.B. Lithium-*tert*-butoxid) zeigt eine starke Verringerung der Abbruchgeschwindigkeit^{22,54}. Allerdings wird dies durch eine Zunahme

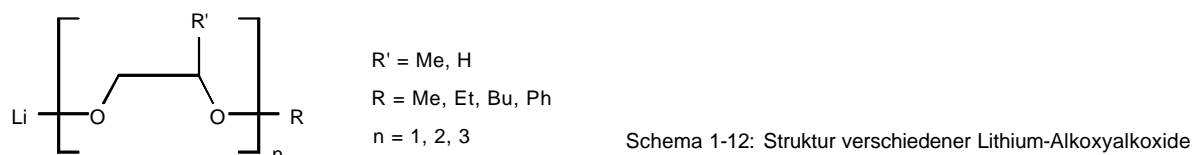
der Assoziationsstendenz erkaufft, was zu einer Verbreiterung der MWD führt⁵⁵. Dies wird besonders bei der Polymerisation von *tert*-Butylacrylat (tBuA) deutlich⁵⁶ Kürzlich berichteten *Vlcek et al.*^{57,58} über eine lebende Polymerisation von 2-Ethylhexylacrylat (EHA) im System n-BuLi/Li-*tert*-butoxid/Toluol-THF bei -60 °C⁵⁹, und von tBuA, EHA und n-Butylacrylat (nBuA) im System *tert*-butyl-2-lithioisobutyrat (Li-tBiB)/Li-*tert*-Butoxid/Toluol-THF/ bei -60 °C^{60,61}.

1.2.3.5 Polymerisation in Gegenwart von Kronenethern und Kryptanden

s-Liganden können als Lewis-Basen das Kation komplexieren. Mit Glymes und Kronenether bilden sich sogenannte peripher-solvatisierte Ionenpaare, mit Kryptanden sogar Liganden-getrennte Ionenpaare⁶². Aufgrund des relativ großen interionischen Abstandes wird eine erhöhte Reaktivität festgestellt. Die Untersuchungen wurden mit Alkalimetallen, die in Toluol gelöst und mit Kronenethern oder Kryptanden komplexiert waren, durchgeführt^{63,64}. Ferner wurden auch die üblichen Initiator/Monomersysteme durch Zugaben von Kronenethern⁶⁵ bzw. Kryptanden⁶⁶ untersucht. Aufgrund der vergleichbaren Taktizitäten zu den Polymeren welche in polaren Lösungsmitteln gefunden werden, ist auf solvatisierte Ionenpaare als aktive Spezies zu schließen.

1.2.3.6 Anionische Polymerisation mit Alkoxyalkoxiden

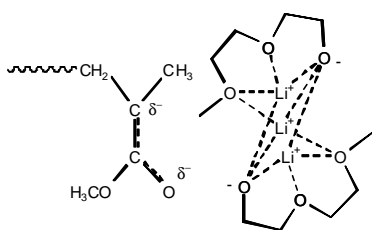
Die von *Teyssié et al.*⁶⁷⁻⁷¹ entdeckten Lithiumalkoxyalkoxide sind neue Additive (Schema 1-12), die die Vorteile von Alkoxiden (μ -Ligand) und Kronenethern (s-Ligand) verbinden, weshalb sie auch als s/ μ Liganden bezeichnet werden.



Zunächst wurde die Polymerisation von Methylmethacrylat mit klassischen, sterisch anspruchsvollen Lithiuminitiatoren in THF bei -78 °C mit und ohne Zusatz an Alkoxyalkoxiden untersucht. Dabei stellte sich heraus, daß mit Lithium-2-(2-Methoxy)ethoxyethoxid (LiOEEM, n = 2) die besten Polymerisationsergebnisse erzielt wurden. Bezüglich der Stereochemie zeigt sich, daß verschiedene Mengen an LiOEEM (Verhältnis $r = [\text{LiOEEM}]/[\text{I}]_0$ mit $r > 5$) die Taktizität des resultierenden Polymeren nicht beeinflussen (ca. 80 % syndiotaktisch). Wird anstelle von THF eine 9/1 Mischung aus Toluol/THF bzw. reines Toluol benutzt, so wird ebenfalls ein syndiotaktisches Polymer erhalten. Im Gegensatz dazu erhält man ohne Additiv in unpolaren Lösungsmittel ein isotaktisches Polymer (83 % mm). Die besten Polymerisationsergebnisse werden mit einem zehnfachen Überschuß an LiOEEM bezüglich Initiator erhalten. Nur in diesem Fall kann von einer lebenden Polymerisation mit unimodaler, enger Molekulargewichtsverteilung und hoher Initiatoreffektivität gesprochen werden. Erfreulich ist die Tatsache, daß das oben erwähnte System in der Lage ist, Acrylate lebend zu polymerisieren (wie etwa das 2-Ethylhexylacrylat, EHA). Allerdings sind für die Kontrolle der Polymerisation noch Temperaturen von $T = -100$ °C notwendig⁷². Mit Hilfe von LiOEEM ist ebenso

die kontrollierte AB- bzw. BA-Blockcopolymerisation von MMA und EHA in einem Gemisch aus 75/25 Toluol/THF bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ möglich ($r = 10$). Es wird bei vollständiger Initiatoreffektivität ein Blockcopolymer mit einer Polydispersität von $M_w/M_n < 1,10$ erhalten. Ebenso wurden ABA-Blockcopolymeren ($M_w/M_n < 1,2$) mit monofunktionellem Initiator hergestellt⁶⁹.

^{13}C -NMR-Untersuchungen^{68,73} an Methyl- α -lithioisobutyrat (MiBLi) Mischungen mit LiOEEM ließen auf einen einheitlichen, liganden-getrennten, gemischten Komplex von $\text{MiB}-(\text{Li}_3(\text{OEEM})_2)^+$ schließen. Dieser neuartige Komplex unterscheidet sich sowohl von μ -Komplexen, wie etwa im $n\text{MiBLi}\cdot m\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}$ oder OtBu), als auch von den stark ladungstrennenden s -kationbindenden Komplexen, wie etwa im $\text{K211}/\text{MiBLi}$. Er zeigt eine gleichzeitige Komplexierung (s/μ) des MiBLi durch beide funktionelle Gruppen des LiOEEM, also des Alkoxids (μ -Komplexierung) und des chelatisierend wirkenden Ethers (s -Komplexierung) (vgl. Schema 1-13). Desweiteren wird gezeigt, daß die Art der Komplexierung des MiBLi bei einem mindestens zwei-molaren Überschuß an LiOEEM sowohl unabhängig von der Temperatur ($-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $0\text{ }^{\circ}\text{C}$) als auch vom Lösungsmittel (Toluol, 9/1 Toluol/THF, THF) ist, was für die starke Koordination des Liganden spricht. Allerdings werden weit höhere Verhältnisse von Additiv zu Esterenolat in der Praxis benötigt ($r = 10$) um Polymere mit enger Molekulargewichtsverteilung zu erhalten.



Schema 1-13: Vorgeschlagene Struktur der lebenden Polymerkette in Gegenwart von mindestens zwei Mol-äquivalenten Lithium-2-(2-methoxyethoxy)ethoxid.

In neuester Zeit berichten *Nugay et al.*⁷⁴ über die Möglichkeit der kontrollierten Polymerisation von *n*-Butylacrylat mit LiOEEM. Allerdings benötigt er ebenfalls einen zehnfachen Additivüberschuß, Temperaturen von $T = -78\text{ }^{\circ}\text{C}$ und eine 90/10 v/v Toluol/THF Lösung um Molekulargewichtsverteilungen von $M_w/M_n \approx 1.3$ zu erhalten. Sie behaupten ferner, daß alle anderen Alkoxyalkoxid/Initiatorsysteme (z.B. Lithium-2-Methoxyethoxid/DPHLi) eine unkontrollierte Polymerisation ergeben.

Erste kinetische Untersuchungen die *Marcarian*⁷⁵ in unserer Arbeitsgruppe durchführte, ergaben für die Polymerisation von MMA mit Lithium-2-Methoxyethoxid (LiOEM) als Additiv in Toluol vollständigen Umsatz nach weniger als zwei Sekunden. Die Reaktion ist damit in reinem Toluol schneller als in polaren Lösungsmitteln wie etwa in THF. Aufgrund der hohen Polymerisationsgeschwindigkeit benutzte er zur Untersuchung der Reaktion einen Strömungsrohr-Reaktor. Es zeigt sich, daß nur durch die schnelle Mischung der Substanzen eine enge Molekulargewichtsverteilung und eine kontrollierbare Polymerisation möglich ist. Schon die Zugabe von geringen Mengen an LiOEM zur anionischen Polymerisation von MMA in Toluol ergeben einen starken Anstieg der apparenten

Reaktionsgeschwindigkeit (Abb. 1-1). Bei einem Verhältnis von Additiv zu Initiator von $r = 5$ ($r = [\text{LiOEM}]/[\text{I}]_0$) erhält er eine konstante apparente Geschwindigkeitskonstante. Eine größerer Überschuß von LiOEM bis zu einem Verhältnis von $r = 10$ zeigt keinen weiteren Einfluß auf das Reaktionsverhalten und die Molekulargewichtsverteilung des Polymeren. Leider erhält er für Polymerisationen unterhalb von $T = 0 \text{ }^\circ\text{C}$ eine ausgeprägte Induktionsperiode und führt dies auf langsame Initiierung zurück.

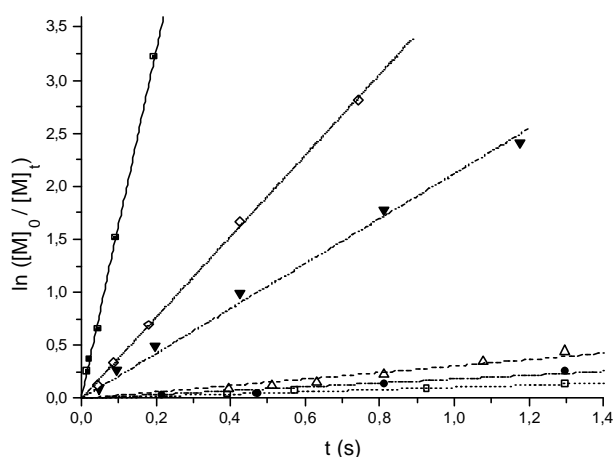


Abb. 1-1: Zeit-Umsatz-Kurven für die Polymerisation von MMA in Toluol für verschiedene Verhältnisse von Additiv zu Initiator. $[\text{M}]_0 = 0.2 \text{ mol}$, $[\text{DPHLi}]_0 = 10^{-3} \text{ mol/l}$, $T = 0 \text{ }^\circ\text{C}$. $[\text{LiOEM}]/[\text{I}]_0$: (\square) = 0,5, (\bullet) = 1, (\triangle) = 2, (\blacktriangledown) = 3, (\diamond) = 4, (\blacksquare) = 5

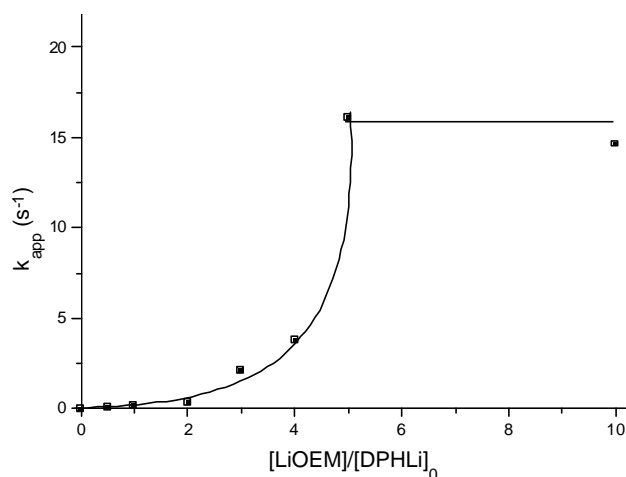


Abb. 1-2: Abhängigkeit der apparenten Geschwindigkeitskonstanten k_{app} aus Abb. 1-1 von dem Verhältnis Additiv zu Initiator.

Ein notwendiger Überschuß von Additiv zu Initiator von 5:1 ergibt sich nicht nur aus den Zeit-Umsatz-Kurven, sondern auch aus der Auftragung des Zahlenmittels des Polymerisationsgrades gegen den Umsatz. Bei einem Verhältnis von $r = 5$ ergibt die Auftragung eine Gerade, was für eine lebende Polymerisation ohne Übertragung spricht. Für Verhältnisse $r < 5$ ergeben sich dagegen gekrümmte Auftragungen des Zahlenmittels des Polymerisationsgrades gegen den Umsatz, was auf eine Erhöhung der Zahl der während der Reaktion gebildeten Polymerketten hindeutet, wie es etwa durch Übertragung möglich ist. Ferner zeigen die GPC-Eluogramme der erhaltenen Polymere einen bimodalen hochmolekularen Peak mit Polydispersitäten $M_w/M_n > 1.6$. Dagegen wird für ein Verhältnis von $r \geq 5$ ein unimodales Polymer mit enger Molekulargewichtsverteilung ($M_w/M_n < 1,2$) erhalten. Die Initiatoreffektivität steigt von $f = 0.1$ auf ($r = 0.5$) auf $f = 0.6$ ($r = 5$) an (für $T \approx 0 \text{ }^\circ\text{C}$). Bei den Ergebnissen wird aber ein Oligomeranteil, der in allen Polymerproben gefunden wird, vernachlässigt.

Die Polymerproben wurden dabei nicht in Hexan ausgefällt, wie es bei den Untersuchungen von Teyssié und Nugay üblich war, sondern abrotiert, filtriert und gefriergetrocknet. Werden diese Oligomere für die Berechnung des Zahlenmittels des Polymerisationsgrades und der Polydispersität

mit eingeschlossen, so wird eine Initiatoreffektivität $f \geq 1$ gefunden und der Polydispersitätsindex steigt im Falle von $r = 5$ auf $M_w / M_n \approx 2$ an.

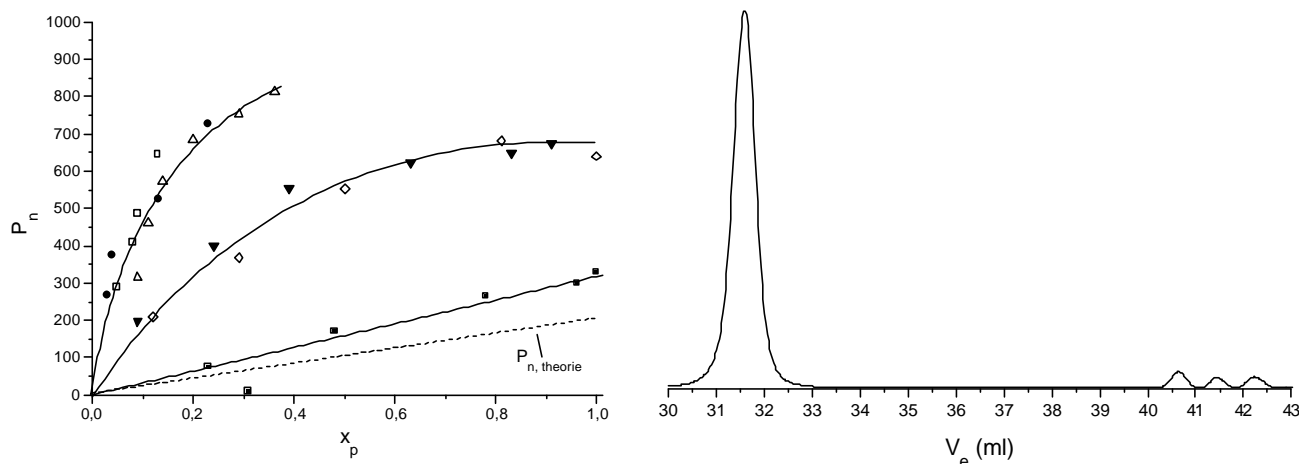


Abb. 1-3: Auftragung des Zahlenmittels des Polymerisationsgrades P_n gegen den Umsatz x_p für die Polymerisation von MMA in Toluol für verschiedene Verhältnisse von Additiv zu DPHLi. $[M]_0 = 0.2 \text{ mol}$, $[I]_0 = 10^{-3} \text{ mol/l}$, $T = 0 \text{ °C}$. $[\text{LiOEM}]/[I]_0$: (□) = 0.5, (●) = 1, (△) = 2, (▼) = 3, (◇) = 4, (■) = 5

Abb. 1-4: Eluogramm einer Polymethylmethacrylatprobe welche mit einem Verhältnis von $[\text{LiOEM}]/[I]_0 = 5$ bei $T = 0 \text{ °C}$ erhalten wurde. Zur Berechnung von P_n und von M_w/M_n wurde nur der hochmolekulare Peak berücksichtigt. $x_p = 0.57$, $P_n = 298$, $M_w/M_n = 1.05$.

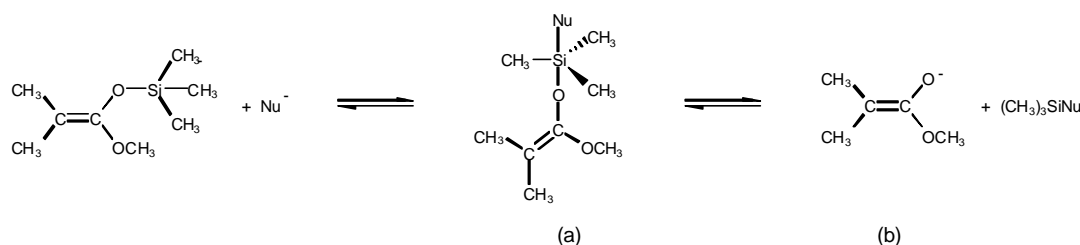
Schließlich wurde nachgewiesen⁷⁶, daß die gefundenen Induktionsperioden nur Trugschluß waren, da die Reaktion unter den damaligen Gegebenheiten nicht adiabatisch verlief und somit eine Temperaturerhöhung mit dem Umsatz zur Folge hatte. Dadurch verliefen die beobachteten Zeit-Umsatz-Auftragungen nach erster Ordnung gekrümmt und täuschten eine Induktionsperiode vor. Es konnte eindeutig gezeigt werden, daß die anionische Polymerisation von Methylmethacrylat in Gegenwart von $[\text{LiOEM}]/[\text{DPHLi}]_0 = 5$ bei Temperaturen unterhalb von 0 °C eine ideal lebende Polymerisation darstellt.

1.2.3.7 Polymerisation in Gegenwart Aminoalkoxiden

Einen mit den Alkoxyalkoxiden verwandten s/μ Liganden stellt die Gruppe der Aminoalkoxide dar. Im Grunde unterscheiden sie sich chemisch nur durch Ersatz des Ethersauerstoffs durch eine Aminogruppe. Trotzdem könnte diese Tatsache entscheidend auf die elektronische Umgebung des aktiven Zentrums und damit auf die anionische Polymerisation wirken. So ist zum Beispiel bekannt, daß tertiäre Amine bessere s -Liganden sind als die entsprechenden Ether. Erste kinetische Untersuchungen mit klassischen anionischen Initiatoren und Lithium-2-(dimethylamino)ethoxid als Additiv zeigen eine lebende Polymerisation von Methylmethacrylat in Toluol bei Raumtemperatur⁷⁷. Bessere Ergebnisse als mit den entsprechenden Alkoxyalkoxiden wurden bis zum heutigen Zeitpunkt aber noch nicht erhalten. Desweiteren wurde auch die Polymerisation von primären Acrylaten wie *n*-Butylacrylat untersucht. Doch auch hier ist die Polymerisation wie z. B. mit Lithium-2-(dimethoxyamino)ethoxyethoxid und Diphenylmethylithium als Initiator nicht zu kontrollieren⁷⁴.

1.3 Gruppentransferpolymerisation

Bei der Gruppentransferpolymerisation (GTP)⁷⁸⁻⁸⁰ von Acrylmonomeren handelt es sich um eine im Temperaturbereich von -100 bis $+80^\circ\text{C}$ lebende Polymerisation, bei der neben engverteilten Homo- und Blockcopolymeren auf (Meth)acrylat-Basis auch funktionalisierte oder telechele Polymere, sowie Polymere verschiedenster Topologie hergestellt werden können. Als Initiatoren werden vorwiegend Silylketenacetale wie etwa 1-Methoxy-1-(trimethylsilyloxy)-2-methyl-1-propen (MTS, Schema 1-14) eingesetzt; also zu den Esterenolaten der anionischen Polymerisation verwandte Verbindungen. Die Polymerisation wird allerdings durch die Silylverbindung allein nicht initiiert, so daß zu deren Aktivierung ein nukleo- oder elektrophiler Katalysator notwendig ist – zur nukleophilen Katalyse der Polymerisation von Methacrylaten in polaren Lösungsmitteln eignen sich beispielsweise Azide, Cyanide, Fluoride, Bifluoride oder Oxyanionen, zur elektrophilen Katalyse der Polymerisation von Acrylaten in unpolaren Lösungsmitteln werden Aluminiumorganyle, Zink- oder Quecksilberhalogenide eingesetzt.



Schema 1-14: Bildung eines pentavalenten Silikonats (a) und eines Esterenolat-Anions (b) aus 1-Methoxy-1-(trimethyl-silyloxy)-2-methyl-1-propen (MTS) und einem nukleophilen Katalysator (Nu⁻).

Die Konzentration des Katalysators ist üblicherweise um Größenordnungen niedriger als die des Initiators, so daß sowohl aktive als auch 'schlafende' Spezies in einem reversiblen Gleichgewicht vorliegen – die Dynamik zwischen beiden lebenden Spezies muß dann schnell gegenüber dem Anlagerungsschritt des Monomeren sein, da sonst keine engen Molekulargewichtsverteilungen der Polymere erhalten werden könnten. Der Mechanismus der Gruppentransferpolymerisation ist aber bis heute noch Gegenstand kontroverser Diskussionen, und für die nukleophile Katalyse werden assoziative⁸¹ wie auch dissoziative Mechanismen⁸² vorgeschlagen (Schema 1-14): Beim assoziativen Mechanismus geht man davon aus, daß die Aktivierung des Initiators durch den Katalysator in der Bildung eines pentavalenten Silikonats (a) besteht; die Anlagerung des Monomeren verläuft dann in einem konzertierten Prozeß über eine hypervalente hexakoordinierte Siliziumspezies oder in einem entsprechenden zweistufigen Prozeß⁸³⁻⁸⁵. Als Hauptargument für diesen Mechanismus gelten Experimente, bei denen die Mischung zweier lebender Polymere zu keinem nachweislichen intermolekularen Austausch der Silylgruppen führte. Dieser Austausch der Silylgruppen wird aber gerade für einen dissoziativen Mechanismus erwartet, bei dem die Trimethylsilylgruppe des Initiators unter Einfluß des Nucleophils abgespalten wird. Die polymerisationsaktive Spezies ist dann ein Esterenolat-Anion (b), und die Monomeranlagerung sollte nach einem anionischen Mechanismus erfolgen. Kinetische Untersuchungen an Methylmethacrylat ergaben in der Tat vergleichbare

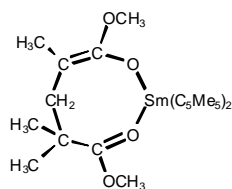
Wachstumskonstanten und Aktivierungsparameter für die Gruppentransfer- und die anionische Polymerisation mit großen Gegenionen^{86,87}. Auch neuere Ergebnisse zum Austausch der Endgruppen lebender Polymere unterstützen nun eher den dissoziativen Mechanismus der Gruppentransferpolymerisation⁸².

Bei der elektrophilen Katalyse in unpolaren Lösungsmitteln existieren ebenfalls unterschiedliche Vorstellungen zum Mechanismus, und es werden im wesentlichen die Aktivierung des Initiators und des Monomeren durch Koordination an die Lewis-Säure diskutiert^{88,89}. Interessanterweise treten bei kinetischen Untersuchungen Induktionsperioden bei der Katalyse mit Quecksilberjodid auf⁸⁴, die mit Zusatz von Trimethylsilyljodid verschwinden⁸⁵ – als Erklärung für diesen experimentellen Befund wird ein Quecksilberjodid/Trimethylsilyljodid-Komplex formuliert, der den Initiator letztendlich nukleophil aktiviert.

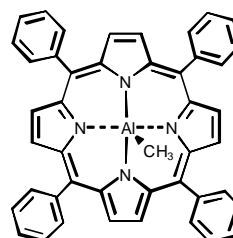
Ein Nachteil der GTP ist, daß bei vorgegebenem Monomer das Lösungsmittel nicht beliebig gewählt werden kann. In unpolaren (elektrophilen) Lösungsmitteln können z.B. Acrylate kontrolliert hergestellt werden, Methacrylate sind dagegen nur schlecht zu kontrollieren. Im Gegensatz dazu kann in polaren (nucleophilen) Lösungsmitteln wie etwa THF eine kontrollierbare Polymerisation von Methacrylaten durchgeführt werden, Acrylate sind dagegen nicht zu kontrollieren.

1.4 Koordinative Polymerisation

Mit Organolanthanid-Initiatoren wie $[(C_5Me_5)_2SmH]_2$ oder $(C_5Me_5)_2SmMe(THF)$ können in polaren Lösungsmitteln sehr hochmolekulare Polyalkylmethacrylate mit enger Molekulargewichtsverteilung hergestellt werden⁹⁰⁻⁹³. Diese Initiatoren sind im Temperaturbereich von -90 bis $+40^\circ C$ einsetzbar und zeichnen sich unter anderem durch hohe Aktivitäten und lange Lebensdauer aus. Aus Röntgenstrukturdaten geht hervor, daß während der Polymerisation ein metalliertes Esterenolat als aktive Spezies vorliegt, wobei das Metallzentrum zusätzlich an die vorletzte Estercarbonylgruppe der Polymerkette koordiniert ist ('penultimate coordination', Schema 1-15).



Schema 1-15: Struktur des mit $[(C_5Me_5)_2SmH]_2$ initiierten Methylmethacrylat-Dimeren.



Schema 1-16: Methyl-(5,10,15,20-tetraphenylporphinato)aluminium.

Die Polymerisation von Methacrylaten gelingt dagegen mit dem in Schema 1-16 angegebenen Initiator Methyl-(5,10,15,20-tetraphenylporphinato)aluminium auch in unpolarem Medium^{92,94-96}. Die Initiierung des Monomeren erfordert allerdings längeres Bestrahlen des Aluminiumporphyrins mit sichtbarem Licht, woraus das entsprechende Esterenolat als die polymerisationsaktive Spezies

hervorgeht. Die Polymerisation ist zwar mit einer Halbwertszeit von mehreren Stunden auch bei Raumtemperatur äußerst langsam, sie liefert aber dennoch Polymere mit enger Molekulargewichtsverteilung. Mit beiden koordinativen Verfahren können neben den Methacrylaten auch Acrylate, Lactone und Epoxide bei Raumtemperatur mit gutem Ergebnis lebend polymerisiert werden, und es sind entsprechende Blockcopolymere zugänglich. Nachteil der Polymerisation ist zum einen, daß die Samarocen- Initiatoren nicht einfach synthetisiert werden können (langwierige Kristallisation) und das sie relativ teure Initiatoren darstellen, die sich nur zum Einsatz im Labormaßstab eignen. Ferner sind die Aluminiumporphyrine sehr schwierig aus dem Polymer zu entfernen.

1.5 Radikalische Polymerisation

Radikale als aktive Spezies zeichnen sich durch hohe Reaktivität bei nur geringer Selektivität aus, so daß neben dem Kettenwachstum verstärkt Abbruchreaktionen durch Disproportionierung und Rekombination auftreten. Die radikalische Polymerisation kann daher den klassischen Kriterien einer lebenden Polymerisation nicht genügen, und es werden daher auch üblicherweise Polymere mit breiter Molekulargewichtsverteilung erhalten.

Die Anlagerung des Monomeren an ein Radikal erfolgt offenbar nach den Gesetzmäßigkeiten einer unimolekularen Reaktion, und der Radikalabbruch nach denen einer bimolekularen Reaktion, so daß bei ausreichend niedriger Konzentration der Radikale die Geschwindigkeit des Abbruchs gegenüber der des Wachstums vernachlässigbar klein wird. Um nun während der Polymerisation eine niedrige Radikalkonzentration zu gewährleisten, muß der überwiegende Teil des Initiators als polymerisationsinaktive, kovalente Spezies vorliegen. Für den Fall eines reversiblen und schnellen Gleichgewichts zwischen inaktiven und radikalischen Spezies sind auch Polymere mit enger Molekulargewichtsverteilung zu erwarten – hierbei handelt es sich dann um eine kontrollierte, aber keinesfalls lebende radikalische Polymerisation.

Als kovalente Spezies eignen sich beispielsweise Substanzen mit C–S-, C–ON oder C–Halogen-Bindung⁹⁷⁻¹⁰². Die reversible homolytische Spaltung dieser Bindungen in Radikale kann durch photochemische, thermische oder Redox-Prozesse (Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP) induziert werden. Die Polymerisation wird meist in Substanz oder in Toluol als Lösungsmittel bei 60 bis 130°C durchgeführt. Neben engverteilten Homopolymeren auf Styrol- und Methacrylatbasis sind Blockcopolymere, aber auch Stern-, Kamm- und hyperververzweigte Polymere zugänglich¹⁰³⁻¹⁰⁵. Vorteil der ATRP ist, daß eine große Zahl von Monomeren polymerisiert werden kann, die bei der anionischen Polymerisation zu Abbruch neigen. Ein Nachteil ist die schwierige Entfernung von Cu- Salzen (ATRP) die im Polymer verbleiben.

2 Problemstellung

Die anionische Polymerisation von Acrylmonomeren in Gegenwart von Alkoxyalkoxiden in Toluol hat zweifelsohne großes Potential, in großtechnischem Maßstab eingesetzt zu werden. Die Gründe dafür sind unter anderem eine schnelle, ideal lebende Polymerisation in der Nähe der Raumtemperatur und kostengünstige Reagenzien.

Andererseits bedarf dieses Polymerisationssystem noch intensiver Entwicklungsarbeit, da die optimalen Bedingungen wie Verhältnis Additiv/Initiator, Temperatur, Lösungsmittelpolarität usw. unerforscht sind. Eigene kinetische Untersuchungen im Rahmen der Diplomarbeit bestätigen zwar den lebenden Charakter der Polymerisation, aber es existieren Hinweise auf einen sehr komplexen Reaktionsmechanismus (nichtlineare Arrheniusauftragung). Ferner existiert eine Diskrepanz zu den Literaturdaten, die im wesentlichen auf die unterschiedliche Aufarbeitung der Polymere zurückführt – durch Fällen der Proben aus Hexan verbleiben nämlich keine niedermolekulare Anteile in Lösung. Die Natur der beobachteten Oligomere ist vollkommen unklar und es existiert kein Hinweis, wie diese vermieden werden können. Bezüglich der lebenden Polymerisation der Acrylate existieren bisher nur Ansätze, die es lediglich erlauben, Polymere mit Polydispersitäten um $M_w/M_n = 1.3$ bei Temperaturen $T < -80\text{ °C}$ herzustellen. Desweiteren soll allgemein versucht werden bessere Initiator/Additivsysteme zu finden, die eine höhere Initiatoreffektivität und eine Verminderung des Oligomeranteils ergeben und ferner eine Senkung der Additivmenge zulassen.

Der Schlüssel zur besseren Kontrolle der Polymerisation liegt zweifelsohne im Verständnis des Mechanismus. Hierfür sind Informationen zur Struktur der lebenden Polymerkette und zur Reaktionskinetik von enormer Wichtigkeit. Im Hinblick auf die Struktur der lebenden Polymerkette sollen NMR-Untersuchungen an entsprechenden Modellverbindungen orientierende Hinweise liefern. Allerdings ist die Zuordnung der gemessenen chemischen Verschiebungen zu einem Strukturelement als äußerst spekulativ aufzufassen. Hierfür sollen quantenchemische Berechnungen dienen, sowie der Vergleich experimenteller und berechneter ^{13}C -NMR-Signale. Eventuell vorliegende Assoziate lebender Polymerketten oder Gleichgewichtsprozesse zwischen verschiedenen Spezies sind dagegen mit NMR-Spektroskopie und quantenchemischen Berechnungen alleine nicht zu erklären. Hier können Untersuchungen zum Einfluß verschiedener Reaktionsparameter auf die Kinetik und die Molekulargewichtsverteilung Wesentliches zum Mechanismus beitragen.

Allerdings kann das Ziel der vorliegenden Arbeit nicht die vollständige Aufklärung des Reaktionsmechanismus sein. Dieser sollte aber zumindest soweit verstanden sein, daß eine gezielte Modifikation der Polymerisation möglich ist und eine kontrollierte, lebende Polymerisation sowie Blockcopolymerisation bei möglichst hoher Temperatur in unpolaren Medien resultiert.

Ein weiteres Ziel ist die Weiterentwicklung des Strömungsrohr-Reaktors, der für die Kontrolle sehr schneller Reaktionen ein unersetzliches Element darstellt. So wurden verschiedene Kopplungen entwickelt, die es erlauben, die Reaktion auch spektroskopisch zu verfolgen. Schließlich wurden neue Techniken entwickelt, die die Synthese von Blockcopolymeren vereinfachen.

3 Experimentelle Methoden

3.1 Reagenzien

3.1.1 Lösungsmittel, Abbruchmittel, interne Standards und Inertgas

Lösungsmittel: Toluol und THF (BASF AG) werden zunächst über eine 2 m Silbermantelfüllkörperkolonne fraktioniert destilliert und anschließend über Kalium in einer Umlaufdestille unter Rückfluß gekocht. Die vorgereinigten Lösungsmittel werden an der Vakuumlinie entgast und über Kalium/Natrium (3/1) Legierung gerührt (Toluol unter Zusatz von Benzophenon) bis die charakteristische blaue Farbe erscheint. Dann werden sie in einen zweiten mit Kalium/Natrium Legierung gefüllten und abgeschmolzenen Kolben überkondensiert und bis zu ihrer Verwendung aufbewahrt.

Abbruchmittel: Methanol/Eisessig (9:1 v/v) (Methanol: BASF AG) wird für den Abbruch der Polymerisation verwendet und gewöhnlich über die Abbruchsäule des Strömungsrohr-Reaktors zugeführt.

Interne Standards (GC): n-Oktan und n-Dekan (jeweils Aldrich) werden über Natrium/Kalium-Legierung gerührt, entgast und destilliert.

Inertgas: Stickstoff (5.0, Linde) wird mit zwei miteinander verbundenen, mit Natrium/Kalium-Legierung-Benzophenon-Toluol gefüllten Gaswaschflaschen von Wasser- und Sauerstoffspuren befreit.

3.1.2 Initiatoren

Ethyl- α -lithioisobutyrat (EiBLi) und *Methyl- α -lithioisobutyrat (MiBLi)* werden nach einer Methode von Lochmann und Lím¹⁰⁶ aus dem jeweiligen Isobuttersäureester und Lithiumdiisopropylamid hergestellt:

Reagenzien: n-Butyllithium (1.6M Lösung in Hexan, Aldrich), Diisopropylamin, Isobuttersäureester (Aldrich; über CaH₂ gerührt, entgast und destilliert), Hexan, Diethylether (Aldrich; über Natrium gerührt, entgast und destilliert).

Unter trockener Stickstoffatmosphäre werden 9.11 g (90 mmol) Diisopropylamin zu 50 ml (80 mmol) n-Butyllithium in 80 ml Hexan innerhalb von 10 Minuten unter Rühren bei 0 °C gegeben. Die Lösung wird noch 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, auf -30 °C abgekühlt und dann 8.94 g (77 mmol) Isobuttersäureester in 10 ml Hexan langsam zugetropft. Nachdem weitere 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt wurde, wird die Reaktionslösung auf 2/3 ihres ursprünglichen Volumens im Vakuum eingengt und zum Auskristallisieren des Rohprodukts auf -70 °C abgekühlt. Die farblosen Kristalle der Lithioisobutyrate werden bei -70 °C abgesaugt, mehrfach mit Hexan gewaschen und aus Diethylether umkristallisiert. Ausbeute: 4.7 g (38 mmol), Reinheitsgrad: > 90 % (bestimmt über den Deuterierungsgrad des Produktes nach Abbruch mit CH₃OD).

Trimethylsilylmethylithium (TMSMLi) wird als 1.0 molare Lösung in Pentan von der Firma Aldrich bezogen und ohne weitere Reinigung verwendet; zur Bestimmung der Konzentration wird die Stammlösung einer Doppeltitration gegen HCl unterzogen (Gilman-Titration).

1.1-Diphenylhexyllithium (DPHLi) wurde zunächst durch Reaktion von *n*-Butyllithium (*n*-BuLi, Aldrich, ca. 1.6 M in *n*-Hexan) mit 1.1-Diphenylethylen (DPE, Aldrich, 97 %) in Toluol hergestellt. Dieses Verfahren stellte sich als unpraktisch heraus, da *n*-BuLi auch das Lösungsmittel angreift und das so entstandene Benzylanion mit DPE zu einem Nebenprodukt, dem *1.1.3-Triphenyl-propyllithium (TPPLi)* reagiert (Nachweis durch GC-MS)⁷⁶. TPPLi fungiert bei der Polymerisation ebenfalls als Initiator. Wegen der strukturellen Ähnlichkeit mit DPHLi sollte aber kein wesentlicher Effekt auf die Kinetik auftreten. Lediglich die Polymercharakterisierung erwies sich aufgrund der weiteren Endgruppe als komplexer. Die Nebenreaktion konnte später durch Verwendung von olefinfreiem Hexan als Lösungsmittel vermieden werden. Außerdem entsteht in diesem unpolaren Lösungsmittel ein roter Niederschlag der durch Waschen nochmals gereinigt wurde. Der Reinheitsgrad des Initiators konnte mit Hilfe der ¹H-NMR-Spektroskopie geprüft werden. Dabei konnte kein unreaktiertes DPE gefunden werden.

Zunächst wird das DPE entgast und anschließend durch Titration bis zur Rotfärbung mit *n*-BuLi (1.6 molar) getrocknet. Nach Destillation im Hochvakuum wird ein zehnpromzentiger Unterschuß an *n*-BuLi hinzugegeben. Als Lösungsmittel dienen etwa 20 ml olefinfreies Hexan. Nach mehrtägigem Rühren wird ein roter Niederschlag erhalten, der nach Filtration und mehrmaligen Waschen mit olefinfreiem Hexan an der Vakuumlinie getrocknet wird.

3.1.3 Additive

Die Darstellung der lithiierten Alkoxyalkoxide bzw. Aminoalkoxide geschieht durch Zutropfen von *n*-Butyllithium zu den entsprechenden Alkoholen unter Stickstoffatmosphäre bei 0 °C mit Toluol als Lösungsmittel. Der Zusatz eines Tropfens DPE dient als Farbindikator und zeigt das Ende der Reaktion an. Zur Darstellung von LiOEM für NMR-Untersuchungen wurde olefinfreies Hexan benutzt. Dabei wurde ein zehnpromzentiger Überschuß an Alkohol verwendet. Nach einer Reaktionszeit von 24 Stunden (Achtung: Alkoxyalkoxid ist lichtempfindlich) im Dunkeln wurde die Lösung an der Vakuumlinie bis zur Trockene evakuiert. Die Reinheit des Lithium-Salzes wurde mit Hilfe der ¹³C-NMR-Spektroskopie überprüft, indem ein hoher Überschuß an LiOEM zu EiBLi gegeben wurde (30:1). Signale des hydrolysierten Esters sind bei $\delta = 34$ und 14 ppm zu erwarten.

3.1.4 Monomere

Methylmethacrylat (MMA, Röhm), *tert-Butylacrylat (tBuA, Röhm)* und *n-Butylacrylat (nBuA, BASF AG)* stabilisiert mit Irganox[®] (Ciba-Geigy), werden jeweils bei 45 mbar über eine 1m Sulzer-Füllkörperkolonne fraktioniert destilliert, anschließend über CaH₂ gerührt und entgast. Das gereinigte Monomer wird unter vermindertem Druck bei -30 °C aufbewahrt und bei Bedarf frisch destilliert.

3.2 Kinetische Untersuchungen

3.2.1 Strömungsrohr-Reaktor (Flow Tube Reactor, FTR)

Ein Strömungsrohr ermöglicht die kontrollierte Durchführung sehr schneller Reaktionen mit Halbwertszeiten im Millisekunden- bis Sekundenbereich. Erstmals wurde es 1923 von *Hartridge*

und Roughton¹⁰⁷ zur kinetischen Untersuchung der Hämoglobin-Sauerstoff-Reaktion und später von G.V. Schulz¹⁰⁸ zur Untersuchung der anionischen Polymerisation von Styrol eingesetzt. Heute gewinnt der Strömungsrohr-Reaktor steigende Bedeutung für die großtechnische kontrollierte und kontinuierliche Synthese von (Meth)Acrylaten und Blockcopolymeren.

Das Prinzip ist die Mischung von zwei Reaktionslösungen in einer Mischdüse mit anschließender Reaktion in einem Rohr. Die Aufenthaltszeit, d.h. Reaktionszeit τ , läßt sich durch Rohrlänge l , Querschnitt W und Flußrate Q im Bereich von etwa drei Größenordnungen steuern:

$$\tau = l \cdot \Omega / Q \quad (3.1)$$

Entlang des Rohres stellt sich rasch ein stationäres Konzentrationsprofil ein, d.h. jeder Punkt entlang des Rohres entspricht einer stationären Konzentration. Am Ende des Rohres kann die Reaktion bei Bedarf durch ein geeignetes Reagens abgebrochen werden. Gegenüber einem herkömmlichen diskontinuierlichen Rührkesselreaktor (im Labormaßstab: Rundkolben) hat ein Strömungsrohr zwei entscheidende Vorteile: Es kann kontinuierlich gearbeitet werden und der Reaktor kann nicht infolge lokaler Überhitzungen durchgehen.

1940 wurde das Prinzip durch Chance zum „stopped-flow“ modifiziert. Am Ende des Rohrs befindet sich eine Durchflußzelle in einem schnell ansprechenden Photometer. Nach Erreichen des stationären Zustandes wird der Fluß angehalten und die für einen Reaktanden bzw. für ein Produkt charakteristische Absorption als Funktion der Zeit gemessen.

In der vorliegenden Arbeit wurde eine Strömungsrohr-Reaktor-UV-Spektrometer-Kopplung benutzt, um die Komplexbildung zwischen Initiator und Additiv zu studieren. Hierzu wird (je nach gewünschter Reaktionszeit) eine UV-Durchflußzelle entlang des Strömungsrohres eingebaut und die Absorption im Durchfluß untersucht. Damit ist es möglich, das Spektrum zwischen 0.1 s und 6 s im „continuous-flow“-Modus zu untersuchen. Per „stopped-flow“-Modus kann die Untersuchung auf Stunden ausgedehnt werden. Da die UV-Zelle im UV-Spektrometer mit getrocknetem Stickstoff umspült wird, ist selbst eine Untersuchung bis hin zu tiefen Temperaturen möglich. Hierzu werden die Lösungen durch das vorgeschaltete Kühlbad temperiert.

Eine weitere Technik ist in Entwicklung um den Monomerumsatz online per FT-IR-Spektrometer zu verfolgen. Hierzu wird eine IR-Durchflußzelle nach beliebiger Rohrlänge eingebaut und die Abnahme der Doppelbindungsbande des Methylmethacrylats im nahen Infrarotbereich bei 6120 cm^{-1} im Spektrometer verfolgt. Vor allem für Reaktionen mit unbekannter Kinetik hat dies den Vorteil, daß ein 'Abscannen' des Reaktionszeitraumes direkt möglich ist.

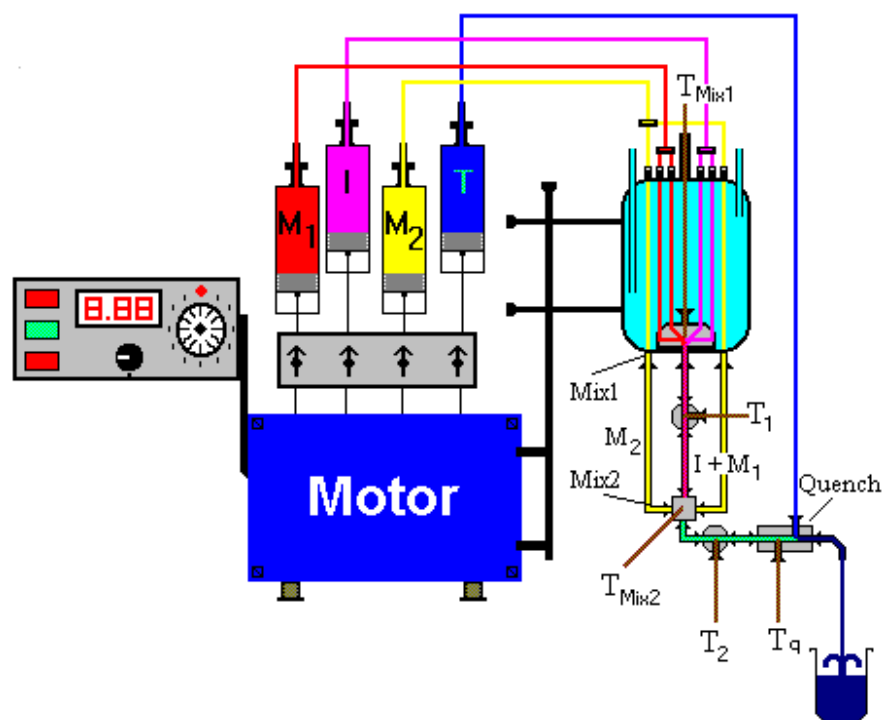


Abb. 3-1 :Schema des verwendeten Strömungsrohr-Reaktors.

Die vorliegende Apparatur (Abb. 3-1) stellt eine wesentliche Weiterentwicklung des Konzepts von *G.V. Schulz et al.* dar. Sie ist vollständig modular unter Verwendung handelsüblicher HPLC-Komponenten aufgebaut und besitzt 4 Büretten aus Präzisionsglas (à 70 ml) mit Kolben aus chemisch resistentem PEEK, die durch einen elektronisch gesteuerten Motor angetrieben werden. Mit Hilfe von HPLC-Dreiwegeventilen werden sie mit Lösungen der Reaktanden gefüllt. Die ersten zwei Kolben führen über eine Thermostatisierungseinheit (Thermostat) zu einer Mischdüse (Vierdüsenmischer, Volumen ca. 1 μ l) und von dort in eine Stahlkapillare variabler Länge (innerer Durchmesser 0,05 mm bis 2 mm). Die Mischzeit ist selbst bei niedrigen Flußraten und tiefen Temperaturen deutlich kleiner als 1 ms¹⁰⁹. Durch Kombination der Flußrate ($2 \leq Q \leq 5 \text{ cm}^3/\text{s}$) mit der entsprechenden Rohrlänge ($4 \leq l \leq 500 \text{ cm}$) kann die Aufenthaltszeit im Rohr (= Reaktionszeit) zwischen ca. $2 \text{ ms} \leq \tau \leq 10 \text{ s}$ variiert werden. Die gesamte Apparatur ist so konstruiert, daß unter inerten Bedingungen, d.h. unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit gearbeitet werden kann. Um zu starke Drücke im System zu vermeiden, ist es ferner möglich, den Druck vor der Mischdüse zu messen, digital anzuzeigen (bzw. analog auszugeben) und zur Sicherheitsabschaltung des Motors zu nutzen. Die Temperatur der Reaktionslösung kann durch schnell ansprechende Thermoelemente in der Mischdüse, entlang des Strömungsrohrs und in der Abbruchdüse über einen Meßverstärker und eine spezielle Meßsoftware an einem PC graphisch angezeigt und gespeichert werden.

Am Ende des Strömungsrohrs ist es möglich, die Reaktion entweder durch Anschluß der Abbruchdüse - in der das Abbruchmittel zugesetzt wird -, abubrechen, oder es besteht die Möglichkeit durch Anschluß einer zweiten Mischdüse (3-Wege-Mischer) eine weitere Komponente zu addieren, wie etwa ein zweites Monomer, zur Darstellung eines Blockcopolymeren. Anschließend besteht wiederum die Möglichkeit zum Abbruch, oder es wird auch noch die vierte Bürette zum Zumischen eines weiteren Reagens benutzt, wie etwa zur Darstellung von ABA- oder ABC-Blockcopolymeren oder funktionalisierter AB-Blockcopolymeren.

3.2.1.1 Die Mischdüse (Vierdüsenmischer)

Die Mischdüse ist in Form eines Vierdüsenmischers mit tangentialer Zuführung konstruiert und gewährleistet damit eine sehr kurze Mischzeit. Das Volumen der Mischdüse beträgt ca. 1 μl . Abb. 3-2 stellt eine Aufsicht auf die Mischdüse dar. Von oben stößt ein Thermoelement in den Mischraum und gestattet die exakte Verfolgung der Mischungstemperatur. Nach hinten, d. h. in die Papierebene hinein, befindet sich der Anschluß an das eigentliche Strömungsrohr.

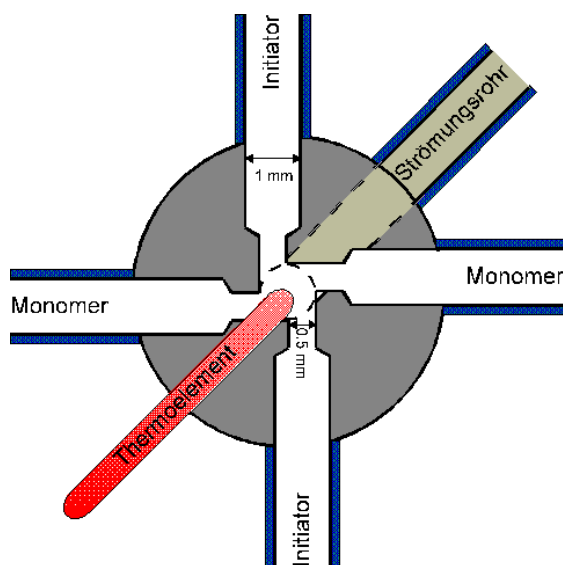


Abb. 3-2: Aufsicht auf die verwendete Mischdüse (Vierdüsenmischer).

Da die Mischzeit wesentlich kleiner ist als die Halbwertszeit der Polymerisation, hat sie keinen Einfluß auf die Molekulargewichtsverteilung.

3.2.1.2 Dreidüsenmischer

Dreidüsenmischer dienen sowohl als Abbruch-, als auch als Mischdüse zur Zugabe eines zweiten Monomeren. Lediglich die Platzierung des Thermoelements kann unterschiedlich gewählt werden. Als zweite Mischdüse kann der Dreidüsenmischer dann benutzt werden, wenn das Thermoelement direkt in den Mischraum eintaucht und somit die Temperatur der vermischten Lösungen mißt. Diese dient dann zum Beispiel als Starttemperatur für den zweiten Block bei einer Blockcopolymerisation. Bei der Abbruchdüse sitzt der Thermofühler 2 mm vor dem Mischraum, so daß die Temperatur der Lösung kurz vor dem Abbruch detektiert wird. Würde das Thermoelement im Mischraum sitzen, so würde eine gemittelte Temperatur zwischen Reaktionslösung und Zimmertemperaturwarmer Abbruchlösung gemessen. In beiden Fällen sind aber auch hier die Mischzeiten viel kleiner als die Halbwertszeit der Reaktion, so daß sie keinen Einfluß auf die Molekulargewichtsverteilung hat.

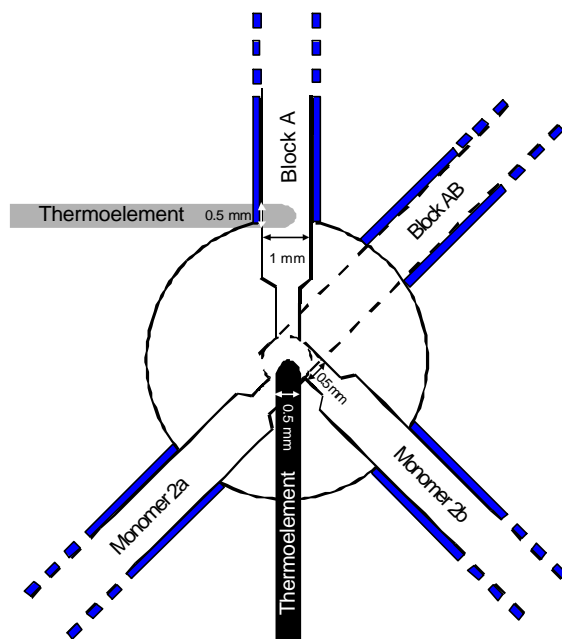


Abb. 3-3: Aufsicht auf die verwendeten Dreidüsenmischer (Thermoelement in Kontakt mit Rohr „Block a“ = Abbruchdüse, Thermoelement im Mischraum = Mischdüse für zweite Monomerzugabe).

Der Dreidüsenmischer ist ferner so konstruiert, daß die Reaktionslösung beim Abbruchvorgang vollständig mit Abbruchmittel durchmischt wird, so daß ein Abbruch durch Luftsauerstoff mit eventueller Kopplung von Ketten ausgeschlossen ist.

3.2.1.3 Thermoelemente

Durch den Einsatz von bis zu sieben Miniatur-Mantel-Thermoelementen, die in der Misch- und Abbruchdüse, sowie an mehreren Stellen entlang des Rohres angebracht sind, ist es möglich, die Temperatur exakt zu verfolgen. Für Temperaturen oberhalb 0 °C, verläuft die Reaktion praktisch adiabatisch. Somit ist die Temperaturerhöhung direkt proportional zum Umsatz und kann online verfolgt werden. Die Thermospannungen können über ein 7 Kanal-Temperaturmeßgerät mit Computerinterface simultan gemessen werden.

Die verwendeten Thermoelemente sind vom Typ K (Chromel-Alumel, Ni-CrNi) der Marke Philips. Die Thermoelemente zeichnen sich vor allem durch ihre kurzen Ansprechzeiten aus. Mit der Ansprechzeit des Thermoelements, ist die Zeitkonstante gemeint, die angibt, in welcher Zeit die Spannung nach einem plötzlichen Absinken der Temperatur auf 37 % des Differenzwertes abgesunken ist, oder umgekehrt, wieviel Zeit nach einem plötzlichen Temperaturanstieg vergeht, damit die Thermospannung auf rund 63% des Endwertes ansteigt. Die Ansprechzeit ist eine Funktion des Thermoelementdurchmessers und beträgt für die verwendeten Thermoelemente 25 ms (Thermoelementdurchmesser 0,5 mm). Da bei Probenahme das Rohr zunächst gespült wird, bis eine etwa konstante Temperatur erreicht ist (30 Sekunden), reicht diese Zeit vollständig aus.

Desweiteren sind die Thermodrähte durch einen Stahlmantel gegen Oxidation, Korrosion, chemische Verunreinigung und elektrische Strgroen geschtzt und widerstehen großen mechanischen Beanspruchungen.

Die Temperatur-Spannungscharakteristik verläuft im positiven Temperaturbereich nahezu linear. Die durchschnittliche Thermospannung betragt $41 \mu\text{V/K}$ (Abb. 3-4).

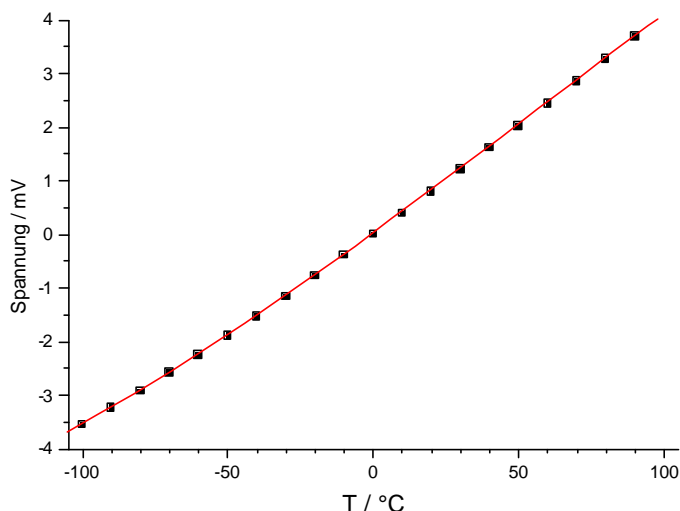


Abb. 3-4: Temperatur-Spannungscharakteristik fur Chromel-Alumel Thermoelemente

Meßfehler sind im wesentlichen gering und entstehen durch folgende Faktoren:

a) Die Linearität der Temperatur-Spannungscharakteristik

Die Temperatur-Spannungscharakteristik verläuft in dem Temperaturbereich der experimentellen Messungen nicht vollkommen linear. Die gemessenen Temperaturen werden deshalb mit einer Näherungsfunktion korrigiert.

b) Inhomogenitäten der Thermodrähte

Durch scharfes Biegen, Knicken oder Dnnerziehen erfahren die Thermodrähte eine Gefugevernderung und damit eine veränderte Thermospannung.

c) Falscher Meßort

Bei Thermoelementen des Typs K muß zwischen der Meßspitze, also dem sensitiven Teil des Thermoelements und dem Meßobjekt der bestmögliche Wärmeaustausch vorhanden sein. Deshalb sollte die Eintauchtiefe des Thermoelements (Durchmesser 0,5 mm) in das Meßobjekt dem dreifachen seines Eigendurchmessers entsprechen (also 1,5 mm). Da der Innendurchmesser der Edelstahlkapillare nur 1 mm betragt, ist eine solche Eintauchtiefe nicht möglich.

d) Fehler durch Alterung

Dieser Fehler tritt nur im Hochtemperatureinsatz ($T > 1000 \text{ }^\circ\text{C}$) bei längeren Meßzeiten (Stundenbereich) auf und bleibt deshalb unberücksichtigt.

e) Fehler durch Ausgleichsleitung

Durch die Ausgleichsleitung, welche die Verbindung zwischen Thermoelement und Meßgerät herstellt, können Fehler bis zu 5 K entstehen.

Die o.g. Fehler werden durch individuelle Kalibrierung der Thermoelemente vor dem Versuch minimalisiert. Ferner bleibt während den Messungen ein Thermoelement als Referenz in Eiswasser getaucht.

3.2.1.4 Bestimmung der mittleren effektiven Temperatur

Die effektive Temperatur für die Versuche kann mit Hilfe der aufgezeichneten Temperaturen berechnet werden. Der Temperaturanstieg zwischen Misch- (T_M) und Abbrühdüse (T_q) entspricht dem Wärmeaustausch mit der Umgebung ΔT_{trans} und der Reaktionsexothermizität ΔT_{exo} .

$$\Delta T = T_q - T_M = \Delta T_{\text{trans}} + \Delta T_{\text{exo}} \quad (3.2)$$

Durch eine effektive Isolierung der Strömungsrohre kann der Wärmefluß aus der Umgebung in das Strömungsrohr minimiert werden, es gilt:

$$\Delta T \approx \Delta T_{\text{exo}} \quad (3.3)$$

ΔT_{exo} ist proportional zum Umsatz¹⁰⁸:

$$\Delta T_{\text{exo}} = h \cdot [M]_0 \cdot x_p \quad (3.4)$$

$$h = \frac{\Delta H_p}{r \cdot c_p} \quad (3.5)$$

mit ΔH_p = Reaktionsenthalpie; c_p = Wärmekapazität der Lösung; r Dichte der Lösung.

Mit der Kenntnis des Parameters h , ist es prinzipiell möglich, den Umsatz kalorimetrisch zu bestimmen. Der hier angegebene h -Wert für MMA wurde experimentell bestimmt⁷⁶, der für nBuA aus Literaturdaten berechnet¹¹⁰.

$$h = 34.0 \text{ K} \cdot \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ (MMA)}$$

$$h = 47.7 \text{ K} \cdot \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ (nBuA)}$$

Die effektive Temperatur errechnet sich nach¹⁰⁸:

$$\Delta T_{\text{eff}} = T_M + z(x_p) \cdot \Delta T \quad (3.6)$$

mit dem vom Umsatz abhängigen Faktor $z(x_p)$

$$z = \frac{\sin x}{x} \quad (3.7)$$

Für $x_p < 0.7$ liegt der Wert bei $z \approx 0.55$ und für $x_p > 0.7$ zwischen 0.6 und 1.

Die effektive Temperatur für eine Versuchsserie (bei einer definierten Mischdüsentemperatur), wird als Durchschnitt der einzelnen effektiven Proben temperaturen berechnet.

$$T_{eff} = \sum \frac{T_{eff,i}}{n} \quad (3.8)$$

Die jeweilige effektive Temperatur der einzelnen Proben muß durch einen Offset, der durch die Kryostattemperatur vorgegeben wird, geregelt werden. Wird zum Beispiel die Reaktionszeit erhöht, d.h. es werden höhere Umsätze angestrebt, so muß aufgrund der freiwerdenden Wärme die Kryostattemperatur (und damit die Mischdüsentemperatur) etwas gesenkt werden, damit die effektive Temperatur der Probe für hohen Umsatz mit einer Probe für niedrigeren Umsatz verglichen werden kann. Zur allgemeinen Steuerung der Temperatur vergleiche Ref.⁷⁶.

3.2.1.5 Bestimmung der Reaktionszeit τ

Die Aufenthaltszeit, d.h. Reaktionszeit τ , läßt sich durch Rohrlänge l , und Rohrdurchmesser d , Flußgeschwindigkeit u im Bereich von etwa drei Größenordnungen steuern (vgl. Gl. 3.1). Mit Hilfe eines elektronisch geregelten Motors ist die Einstellung von bis zu zwölf verschiedenen Flußraten möglich. Die Flußrate Q (in ml/s) läßt sich experimentell bestimmen als die Zeit t , die ein Volumenelement V benötigt, um durch das Rohr zu fließen.

$$Q = \frac{V}{t} \quad (3.9)$$

Die Strömungsgeschwindigkeit u (in m/s) berechnet sich aus:

$$u = \frac{Q}{\Omega} \quad (3.10)$$

mit dem Rohrquerschnitt $\Omega = 0,00785 \text{ cm}^2$ (Kapillardurchmesser 1 mm).

Die Verweilzeit bzw. Reaktionszeit t in Abhängigkeit der Rohrlänge l ist gegeben durch:

$$\tau = \frac{V}{Q} = \frac{l \cdot \Omega}{Q} \quad (3.11)$$

Für das Strömungrohr ergeben sich eine Vielzahl von Reaktionszeiten, dank der zwölf verschiedenen Flußraten und der unterschiedlichen Rohrlängen und -durchmesser. Die kleinste Reaktionszeit beträgt ca. 2 ms (bei einer Rohrlänge von 4 cm und einem Durchmesser von 0.5 mm). Sehr viel niedrigere Reaktionszeiten sind aufgrund der gegebenen Mischzeit kaum mehr zu realisieren. Nach oben ist eine Begrenzung durch den entstehenden Druck für sehr lange Rohrlängen gesetzt. Längere Reaktionszeiten können daher nur mit Kapillaren mit größerem Durchmesser erreicht werden (2 mm), oder die Glasbüretten der Strömungsrohrapparatur müssen durch Metall ersetzt werden, um höheren Drücken standzuhalten.

Tab. 3-1: Mögliche Reaktionszeiten für Rohrlängen von 4 cm bis 256 cm und Reynoldsche-Zahlen (RE) für verschiedene Temperaturen in Toluol.

position	flow Q(cm ³ /s)	u (m/s)	Re for pure Toluol			Residence time in s										
			- 20°C	0°C	20°C	4 cm	8 cm	12 cm	16 cm	32 cm	48 cm	64 cm	96 cm	128 cm	192 cm	256 cm
1	1,32	1,68	1513	1946	2505	0,0238	0,0476	0,0714	0,0952	0,1903	0,2855	0,3806	0,5709	0,7612	1,1418	1,5224
2	1,70	2,17	1949	2507	3226	0,0185	0,0369	0,0554	0,0739	0,1478	0,2216	0,2955	0,4433	0,5911	0,8866	1,1821
3	2,01	2,56	2304	2964	3814	0,0156	0,0312	0,0469	0,0625	0,1250	0,1875	0,2500	0,3749	0,4999	0,7499	0,9998
4	2,45	3,12	2809	3612	4649	0,0128	0,0256	0,0384	0,0513	0,1025	0,1538	0,2051	0,3076	0,4101	0,6152	0,8202
5	2,82	3,59	3233	4158	5351	0,0111	0,0223	0,0334	0,0445	0,0891	0,1336	0,1782	0,2672	0,3563	0,5345	0,7126
6	3,21	4,09	3680	4733	6091	0,0098	0,0196	0,0293	0,0391	0,0783	0,1174	0,1565	0,2348	0,3130	0,4695	0,6260
7	3,58	4,56	4104	5279	6794	0,0088	0,0175	0,0263	0,0351	0,0702	0,1053	0,1403	0,2105	0,2807	0,4210	0,5613
8	3,96	5,04	4540	5839	7515	0,0079	0,0159	0,0238	0,0317	0,0634	0,0952	0,1269	0,1903	0,2537	0,3806	0,5075
9	4,40	5,61	5045	6488	8350	0,0071	0,0143	0,0214	0,0285	0,0571	0,0856	0,1142	0,1713	0,2284	0,3425	0,4567
10	4,86	6,19	5572	7166	9222	0,0065	0,0129	0,0194	0,0258	0,0517	0,0775	0,1034	0,1551	0,2067	0,3101	0,4135
volume in cm ³						0,031	0,063	0,095	0,126	0,251	0,379	0,502	0,758	1,005	1,517	2,01

3.2.1.6 Kriterien für die turbulente Strömung von Polymerlösungen

Die Einstellung der Reaktionszeit τ ist über die Strömungsgeschwindigkeit und das Rohrvolumen möglich. Die Strömungsgeschwindigkeit kann nicht beliebig gewählt werden. Sie ist nach unten durch die Forderung nach Turbulenz und nach oben durch den entstehenden Druck begrenzt. Laminare Strömung würde durch die hohe axiale Strömungsdispersion zu einer starken Molekulargewichtsverbreiterung führen. In turbulenten Strömungen treten große Strömungswiderstände auf. Es sind Kräfte, die entgegen der Bewegungsrichtung wirken und die Bewegung bremsen. Der Strömungswiderstand ist eine Funktion der Reynolds-Zahl, Re. Erreicht die Reynolds-Zahl bestimmte Grenzwerte, so schlägt eine laminare Strömung in eine turbulente um. Für lineare Rohrsysteme erfüllt eine Reynolds-Zahl > 3000 die Forderung nach Turbulenz. Die Reynolds-Zahl ist definiert als:

$$Re = \frac{d \cdot \rho \cdot u}{\eta} \quad (3.12)$$

ρ : Dichte des strömenden Mediums (kg/m³)

u : Strömungsgeschwindigkeit (m/s)

d : Kapillarendurchmesser (m)

η : dynamische Viskosität (Ns/m²)

Die Reynolds-Zahl von Toluol ist in Tab. 3-1 für verschiedene Temperaturen gegeben. Um eine turbulente Strömung zu erhalten, sollte man bei Temperaturen unterhalb 0 °C und einem Rohrdurchmesser von $d = 1$ mm Positionen am Strömungsrohr ≤ 3 vermeiden.

3.2.1.7 Versuchsablauf

Im vorbereitenden Teil der kinetischen Versuche werden die benötigten Reagenzien wie beschrieben gereinigt. Anschließend werden die jeweiligen Konzentrationen in der Glove-Box unter Stickstoffatmosphäre eingestellt. Dabei wird Initiator und Additiv in eine Ampulle und Monomer plus Standard (bzw. THF-Zusatz) in eine andere Ampulle gegeben. Nach dem Schütteln der Monomerampulle, wird die Nullprobe für die gaschromatographische Untersuchung entnommen.

Dann werden die Ampullen auf die Verbindungskolben zwischen Vakuumlinie und Strömungsrohr aufgesetzt und die Apparatur wird mehrfach im Hochvakuum ausgeheizt und mit gereinigtem Stickstoff gespült. Anschließend kann der Ampulleninhalt in die Verbindungskolben entleert werden. Zwischen der Herstellung und dem Einsatz der Lösungen vergehen ca. 1-2 Stunden. (Bei späteren Untersuchungen ist es möglich, die jeweiligen Substanzen direkt an der Vakuumlinie zu mischen, so daß die Zeitdauer zwischen Herstellung und Einsatz der Lösungen auf wenige Minuten (ca. 5-10 min) reduziert werden konnte. Es zeigt sich, daß die Zeitdauer zwischen Herstellung und Einsatz der Lösungen Einfluß auf die Initiatoreffektivität und dem Anteil an Oligomeren in der Polymerprobe hat (vgl. Kap. 6). Mit der Abwärtsbewegung der Stempel in den Büretten werden nun die Reagenzien angesaugt. Danach wird das Strömungsrohr mehrmals mit Initiatorlösung gespült (im Falle von DPHLi als Initiator solange bis die rote Farbe am Ende des Rohres sichtbar ist). Anschließend wird neu angesaugt und beide Bürettenlösungen, d.h. Monomer- und Initiatorlösung in die Mischdüse gedrückt, was den Start der Polymerisationsreaktion bedeutet. Ebenso wird die Abbruchdüse an das Ende des Strömungsrohres angeschlossen um die Reaktion mit einem Methanol/Essigsäure-Gemisch zu terminieren. Wenn das Thermoelement der Abbruchdüse konstante Temperatur anzeigt, werden ca. 20 ml von der Reaktionslösung gesondert aufgenommen (dauer der Probenahme je nach Flußrate um 2 s). Davon werden einige Tropfen für die GC-Analyse verwendet, der Rest wird zur Charakterisierung der Polymere mittels Gelpermeationschromatographie am Rotationsverdampfer bis zur Trockene abgedampft, in 10 ml Benzol 24 Stunden gelöst, filtriert und abschließend gefriergetrocknet.

3.2.2 Rührreaktor

Der Rührreaktor mit manueller Probenahme ermöglicht die kontrollierte Durchführung von Reaktionen mit Halbwertszeiten im Minuten- bis Stundenbereich. Auch hier wird wegen der Empfindlichkeit der untersuchten Reaktionen gegenüber Wasser- oder Sauerstoffspuren mit einer Vollglas-Apparatur gearbeitet, die ein Arbeiten sowohl unter leichtem Überdruck als auch im Hochvakuum gestattet. Die Vakuumlinie umfaßt dabei die Reinigung des Stickstoffs und des Lösungsmittels, während die Mischkugel und der diskontinuierliche Rührkesselreaktor das eigentliche Kernstück für die kinetischen Untersuchungen darstellen.

Die Mischkugel besteht aus einem Kolben mit Einschmelzungen zum Aufsetzen von Glasampullen und einer 100 ml-Meßbürette, über die Initiator-, Additivlösung und Lösungsmittel volumetrisch abgemessen und in den Reaktor gegeben werden können. Der Reaktor besteht aus einem doppelwandigen Kolben mit einem maximalen Fassungsvermögen von 250 ml, der über einen Kryostaten oder Thermostaten temperiert werden kann. Im oberen Teil des Reaktors befinden sich zwei weitere Einschmelzungen für die Monomerampulle und ein Thermoelement (NiCr-Ni). Die Probenentnahme ist über das in den Reaktor eingeschmolzene Glasrohr möglich: Bei geschlossenem Teflonhahn 1 und geöffnetem Teflonhahn 2 wird die Reaktionslösung wegen des während der Polymerisation herrschenden Stickstoffüberdrucks aus dem Reaktor in die Abbruchlösung gedrückt; wird 2 wieder geschlossen und 1 geöffnet, leert sich das Steigrohr.

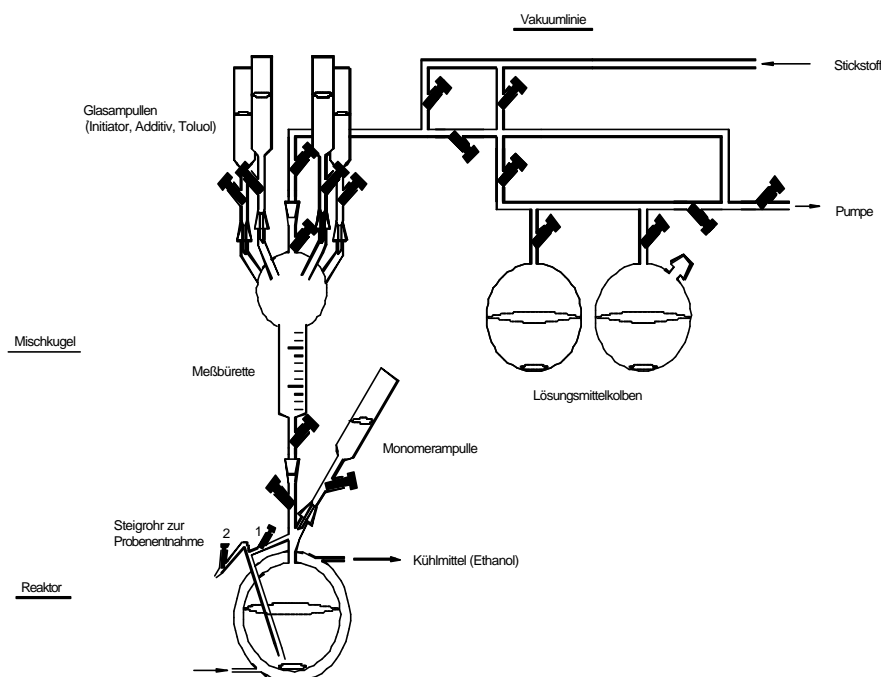


Abb. 3-5: Apparatur zur Polymerisation für Halbwertszeiten im Minuten- bis Stundenbereich.

Die Einschränkung auf langsame Reaktionen ist auf die einfache Konstruktion des Reaktors zurückzuführen, die weder eine homogene Mischung von Initiator- und Monomerlösung noch einen Abbruch der Reaktionslösung innerhalb weniger Sekunden zuläßt. Desweiteren ist eine erste Probenentnahme frühestens nach etwa 30 Sekunden möglich, da das Monomer üblicherweise bei leichtem Unterdruck zum Initiator gegeben und erst danach der für die Probenentnahme erforderliche Überdruck im Reaktor eingestellt wird.

3.2.3 Bestimmung des Monomerumsatzes

Der Monomerumsatz wird gaschromatographisch über den Restmonomergehalt der abgebrochenen Reaktionslösung zum Zeitpunkt der Probennahme bestimmt. Dazu werden von jeder Probe etwa $0.1 \mu\text{l}$ in einen Gaschromatographen Typ Fisons GC 8000 der Firma ThermoQuest mit Hilfe eines automatischen Probengebers im Splitbetrieb eingespritzt. Die Trennung wird mit Wasserstoff als mobiler Phase und einer Kapillarsäule DB1 (stationäre Phase: Methylpolysiloxan, Länge: 30 m, Innendurchmesser: 0.53 mm (Megabore), Filmdicke: $1.5 \mu\text{m}$) erreicht. Die Analyse wird je nach Monomer bei $60 - 80 \text{ }^\circ\text{C}$ Ofentemperatur durchgeführt. Als Detektor wird ein Flammenionisationsdetektor (FID) verwendet. Die Aufzeichnung der Daten und die Auswertung der Peakflächen erfolgt computerunterstützt mit der Software 'Chrom-Card für Windows, Version 1.17 β 2' der Firma Fisher Scientific.

Aus dem Flächenverhältnis der Signale des Monomeren F_M und des internen Standards F_S zum Zeitpunkt $t = 0$ (Nullprobe) und zu einem Zeitpunkt t kann der Monomerumsatz x_p gemäß

$$x_p = 1 - \frac{(F_M/F_S)_t}{(F_M/F_S)_0} \quad (3.13)$$

berechnet werden. Alternativ kann über eine Eichbeziehung das absolute Massenverhältnis von Restmonomer und internem Standard bestimmt werden.

$$\frac{m_{\text{MMA}}}{m_{\text{n-Octan}}} = f_{\text{GC}} \cdot \frac{F_{\text{MMA}}}{F_{\text{n-Octan}}} \quad (3.14)$$

$$\begin{aligned} m_{\text{MMA}} &= \text{Masse an MMA} \\ m_{\text{n-Octan}} &= \text{Masse an n-Octan} \\ f_{\text{GC}} &= \text{Steigung der Eichkurve} \end{aligned}$$

3.2.4 Bestimmung der Konzentration aktiver Zentren

Gemäß Gleichung 1-7 steigt das Zahlenmittel des Polymerisationsgrades P_n linear mit dem Monomerumsatz x_p , wenn im System weder Übertragungs- noch Kettenkopplungsreaktionen stattfinden. Aus der Auftragung des mit Gelpermeationschromatographie bestimmten Zahlenmittels des Polymerisationsgrads (Kapitel 3.3.1) gegen den gaschromatographisch bestimmten Umsatz des Monomeren (Kapitel 3.2.3) ergibt sich dann als Steigung der Wert $[M]_0/[P^*]$, so daß bei bekannter Anfangskonzentration des Monomeren $[M]_0$ die Konzentration der aktiven Zentren $[P^*]$ in der Lösung berechnet werden kann. Bei gekrümmten Verlauf der Auftragung kann die Zahl der Ketten mit Hilfe des Endwertes bestimmt werden, d.h. der Polymerisationsgrad für höchsten Umsatz wird mit dem theoretischen zu erwartenden Wert verglichen und die Effektivität berechnet (vgl. Gl. 1-9).

3.2.5 Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten

Die Berechnung der Bruttowachstumskonstanten k_p erfolgt im allgemeinen auf der Basis von Gleichung (1-6):

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]_t} = k_p \cdot [P^*]_0 \cdot t = k_{\text{app}} \cdot t \quad (3.15)$$

Bei konstanter Konzentration aktiver Zentren $[P^*]_0$ ergibt demnach eine Reaktion erster Ordnung in der Auftragung $\ln([M]_0/[M]_t)$ gegen die Reaktionszeit t eine Gerade mit der Steigung $k_{\text{app}} = k_p \cdot [P^*]_0$. Mit bekannter Konzentration aktiver Spezies $[P^*]_0$ (vgl. Kapitel 3.2.4) kann dann die Bruttowachstumskonstante k_p berechnet werden.

Für den Fall unimolekularer Abbruchreaktionen mit der Geschwindigkeitskonstanten k_t ist die Abnahme der Konzentration lebender Ketten $[P^*]$ durch die Differentialgleichung

$$-\frac{d[P^*]}{dt} = k_t \cdot [P^*] \quad (3.16)$$

gegeben, deren Lösung

$$[P^*]_t = [P^*]_0 e^{-k_t \cdot t} \quad (3.17)$$

ist. Einsetzen von Gleichung (3.17) in Gleichung (3-15) und anschließende Integration führt dann zu einer Gleichung, die die Zeit-Umsatz-Kurve für unimolekularen Abbruch beschreibt:

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]_t} = \frac{k_{\text{app},0}}{k_t} \cdot (1 - e^{-k_t \cdot t}), \quad (3.18)$$

mit $k_{\text{app},0} = k_p \cdot [P^*]_0$ als der Anfangssteigung der Zeit-Umsatz-Kurve. Durch eine nicht-lineare Anpassungsrechnung lassen sich dann sowohl die Bruttowachstumskonstante k_p als auch die Abbruchkonstante k_t bestimmen.

3.3 Polymercharakterisierung

3.3.1 Gelpermeationschromatographie

Die Gelpermeationschromatographie (GPC), die im angelsächsischen Sprachraum auch als Size Exclusion Chromatography (SEC) bezeichnet wird, ist die am häufigsten angewendete Methode zur Bestimmung der Molekulargewichte und der Molekulargewichtsverteilungen von Polymeren^{111,112}.

Das Kernstück der GPC ist die mit einem vernetzten Polymergel – beispielsweise ein Divinylbenzol vernetztes Polystyrol – gefüllte Säule oder Säulenkombination. Die Polymermoleküle diffundieren in die Kapillar-Hohlräume des Gels und werden nach ihrem hydrodynamischen Volumen getrennt, sofern Adsorptionsprozesse oder 'Überladung' der Säule ausgeschlossen sind. Im Gegensatz zur High Performance Liquid Chromatography (HPLC) eluieren bei der GPC große Polymermoleküle vor den kleinen. Dem hydrodynamischen Volumen kann über eine Eichung mit engverteilten Polymerstandards, deren Molekulargewichtsmittelwerte aus Absolutmessungen wie Osmometrie oder Lichtstreuung bekannt sind, ein Molekulargewicht M bzw. ein Polymerisationsgrad P zugeordnet werden. Für Polymere auf unterschiedlicher Monomerbasis oder für Polymere mit unterschiedlichen Topologien müssen separate Eichungen der GPC vorgenommen werden. Die Beziehung zwischen dem Elutionsvolumen V_e und dem Molekulargewicht kann durch geeignete Polynome beschrieben werden (Abb. 3-6).

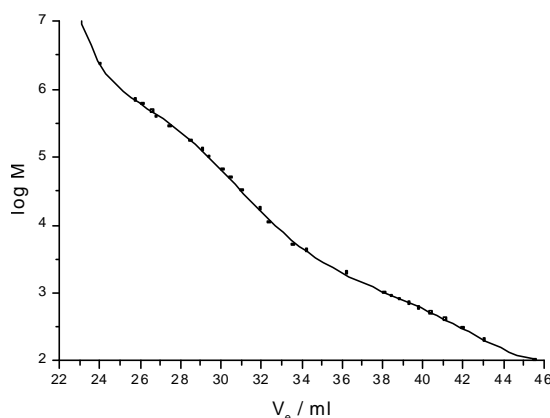


Abb. 3-6: GPC-Eichkurve für lineares Polymethylmethacrylat, Säulenkombination 'Asterix'.

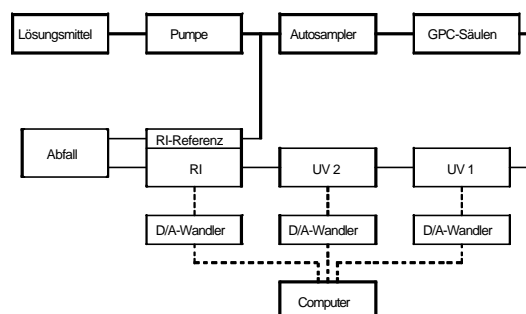


Abb. 3-7: Schematischer Aufbau der GPC-Anlage 'Asterix'.

Um Quell- und Schrumpfungerscheinungen des Säulenmaterials sowie Veränderungen der Lösungsmittelqualität auszugleichen, werden die gemessenen Elutionsvolumina $V_{e,exp}$ auf einen internen Standard der Eichung normiert (20 ppm Toluol in dem zum Lösen der Polymere verwendeten Tetrahydrofuran). Mit dem Elutionsvolumen des internen Standards bei der Eichung $V_{e,S(eich)}$ und dem bei der Messung $V_{e,S(exp)}$ ergibt sich das korrigierte Elutionsvolumen $V_{e,korr}$ zu

$$V_{e,korr} = V_{e,exp} \cdot \frac{V_{e,S(eich)}}{V_{e,S(exp)}} \quad (3.19)$$

Abb. 3-7 zeigt schematisch den Aufbau der im Arbeitskreis zur Verfügung stehenden GPC-Anlage 'Asterix'. Diese Anlage ermöglicht die Analyse von Polymeren im Molekulargewichtsbereich von 10^2 bis etwa 10^6 g/mol (Abb. 3-6), womit in der Regel alle Proben eines kinetischen Versuchs wie auch breitverteilte Polymere mit hochmolekularen und oligomeren Anteilen zu charakterisieren sind. Die Kenndaten der Anlage sind in Tab. 3-2 gegeben.

Die Berechnung der Molekulargewichtsverteilung und der Molekulargewichtsmittelwerte M_n und M_w (bzw. der mittleren Polymerisationsgrade P_n und P_w) aus dem Eluogramm einer Polymerprobe erfolgt mittels der Streifenmethode: Die differentielle Massenverteilung der Polymerisationsgrade $w(P)$ ist definiert als

$$w(P) = \frac{dm}{dP}, \quad (3.20)$$

mit dm/dP als dem Massenanteil des Polymerisationsgrades zwischen P und $P+dP$. Multiplikation mit dV_e/dV_e ergibt

$$w(P) = \frac{dm}{dV_e} \cdot \frac{dV_e}{dP}. \quad (3.21)$$

Die Konzentration des Polymeren dm/dV_e ist proportional zum Meßsignal des RI-Detektors $RI(V_e)$:

$$\frac{dm}{dV_e} = RI(V_e), \quad (3.22)$$

und der Term dV_e/dP ergibt sich aus der Steigung B der Eichkurven am Punkt V_e :

$$B(V_e) = \frac{d \ln P}{dV_e} = \frac{1}{P(V_e)} \cdot \frac{dP}{dV_e}. \quad (3.23)$$

Durch Einsetzen der Gleichungen (3.22) und (3.23) in Gleichung (3.21) ergibt sich die differentielle Massenverteilung

$$w(P) = \frac{RI(V_e)}{P(V_e) \cdot B(V_e)}, \quad (3.24)$$

deren i -te Momente

$$\mu_i = \int_0^{\infty} P^i \cdot w(P) dP \quad (3.25)$$

dann die Mittelwerte der Polymerisationsgrade

$$P_n = \frac{\mu_0}{\mu_{-1}} \quad \text{und} \quad P_w = \frac{\mu_1}{\mu_0} \quad (3.26)$$

ergeben. Die Uneinheitlichkeit U bzw. die Polydispersität D sind definiert als

$$U = \frac{P_w}{P_n} - 1 = D - 1. \quad (3.27)$$

Während die P_w -Werte sehr genau bestimmt werden können, geht in das für kinetische Untersuchungen interessante P_n unter Umständen ein erheblicher Fehler durch die ungenaue Ermittlung der wichtigen niedermolekularen Anteile ein, insbesondere bei breiten Verteilungen oder verrauschter Basislinie. Außerdem muß wegen der Abhängigkeit des Brechungsindexinkrements dn/dc einer Polymerkette von deren Molekulargewicht M das gemessene Signal RI_{exp} über den empirisch erhaltenen Ausdruck eines relativen RI-Responsefaktors

$$f_{RI}(M) = 1 - \frac{\alpha}{M - \beta} \quad (3.28)$$

(siehe Abb. 3-8) korrigiert werden:

$$RI_{\text{korrt}} = RI_{\text{exp}} / f_{RI}(M). \quad (3.29)$$

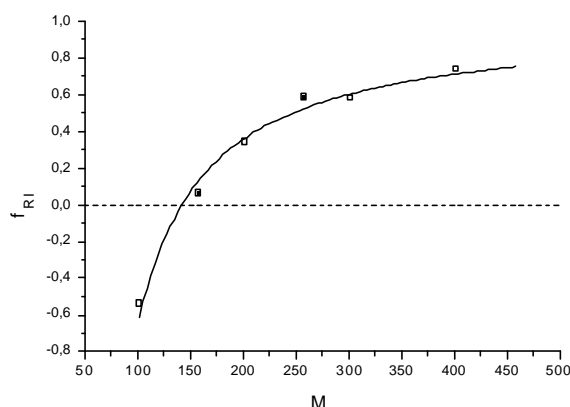


Abb. 3-8: Abhängigkeit des relativen Responsefaktors $f_{RI}(M)$ vom Molekulargewicht M für $H(MMA)_n H$ □ und $tBu(MMA)_n H$ ■. Bestimmung der empirischen Konstanten α und β aus Gleichung (3.28) durch nichtlineare Regression: $\alpha = 107$, $\beta = 34$, Ref. 113 .

Die aus der Molekulargewichtsverteilung erhaltene Uneinheitlichkeit der Probe U_{app} setzt sich aus ihrer wahren Uneinheitlichkeit $U_{\text{präp}}$ und der durch Axialdispersion hervorgerufene Verbreiterung des Eluogramms U_{hydr} zusammen. Letztere ist eine apparative Konstante, die ausschließlich durch das Säulenmaterial bestimmt wird. Eine Korrektur der Uneinheitlichkeit U_{app} um den Betrag der hydrodynamischen Uneinheitlichkeit ist aber nur für sehr engverteilte Polymere von Bedeutung. Für die oben angegebenen Säulenkombinationen liegt der Wert für U_{hydr} im Bereich von 0.01.

3.3.2 GPC-Kopplungsmethoden

3.3.2.1 GPC-Diodenarray-Kopplung

Die GPC-Diodenarray-Anlage wurde benutzt, um eine Endgruppenanalyse bezüglich linearen und cyclischen Oligomeren durchzuführen. Die Endgruppen der jeweiligen Oligomeren unterscheiden sich dabei durch ihr UV-Spektrum. Während cyclische Oligomerketten eine charakteristische Absorption bei $\lambda = 300$ nm zeigen, ist eine Absorption von linearen PMMA-Ketten in diesem Wellenlängenbereich nicht zu beobachten. Ferner kann mit Hilfe des kompletten UV-Spektrums kontrolliert werden, ob die Polymerkette mit dem Initiator DPHLi gestartet wurde, da dieser eine charakteristische Absorption im Bereich $\lambda = 260$ nm (Phenylgruppe) zeigt.

Die GPC-Anlage 'Idefix' mit RI/UV-Mehrfachdetektion ermöglicht es, ein komplettes UV-Spektrum des Eluenten in jedem Streifen mit Hilfe von 38 Dioden (im spektralen Bereich von $190 \text{ nm} \leq \lambda \leq 370 \text{ nm}$ zu erfassen). Die spektrale Auflösung beträgt demnach 5 nm. Die dazwischen liegenden Wellenlängen werden interpoliert. Im Prinzip ist der schematische Aufbau der GPC-Anlage 'Idefix' mit der Anlage 'Asterix' aus Kap 3.3.1 und Abb. 3-7 identisch. Lediglich die zwei UV-Detektoren der GPC-Anlage 'Asterix' sind bei der Anlage 'Idefix' durch einen UV-Diodenarray Detektor ersetzt und die Auflösung ist im Oligomerenbereich durch Verwendung von höher auflösenden Säulen deutlich verbessert.

3.3.2.2 Electrospray-Ionisations-Massenspektroskopie

Eine relativ neuentwickelte Methode zur massenspektrometrischen Analyse von Polymeren stellt die sogenannte Atmospheric Pressure Interface - Electro Spray Ionization - Fourier Transform - Massenspektroskopie (API-ESI-FT-MS) dar. Diese Methode besitzt gegenüber klassischen massenspektrometrischen Verfahren den Vorteil, daß die Polymerkette weder erhitzt noch in Bruchstücke aufgespalten wird. Vielmehr werden die Polymere bei atmosphärischem Druck schonend ionisiert. Das Verfahren kann in vier Abschnitte unterteilt werden:

1. Ionisierung

Die Ionisierung der zu untersuchenden Lösung findet normalerweise durch Abstimmung der Chemie zwischen Analyt und Pufferzusätzen in Lösung statt. Die Ionisierung muß aber nicht gleich vollzogen werden (Polymere sind z.B. nicht nach der oben beschriebenen Methode zu ionisieren), sondern kann auch im Verlauf der Analyse aufgrund von hohen elektrischen Spannungen induziert werden.

2. Vernebelung

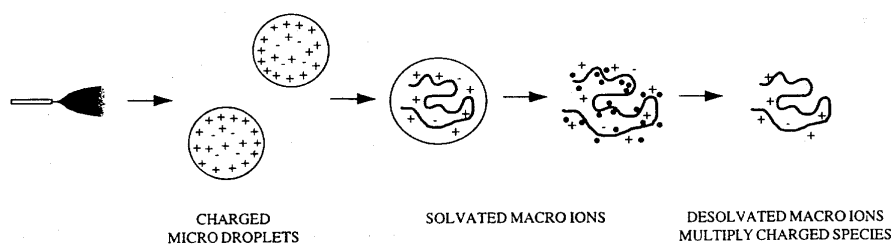
Die Vernebelung beginnt, wenn die Probe über eine dünne Nadel in die sogenannten API-Kammer eingespritzt wird. Aufgrund von hohen elektrostatischen Feldern (2.5 - 6 kV) die in der API Kammer angelegt sind, versprüht die Lösung in kleine Tröpfchen. Ferner bilden sich auf den Oberflächen der Tröpfchen aufgrund des Feldes umgekehrte Ladungen aus, d.h. es wird ein Nebel an geladenen Teilchen erhalten - Electrospray.

3. Desolvatation

Bevor die Ionen detektiert werden können wird das Lösungsmittel entfernt. Hierzu benutzt man ein neutrales, heißes Gas (üblicherweise Stickstoff) im Gegenstrom. Dabei verdampft das Lösungsmittel langsam von der Oberfläche der Tröpfchen aus dem Tropfen.

4. Ionendesorption

Wie die Bildung der Ionen im verbleibenden Analyt vonstatten geht ist noch nicht genau geklärt. Es wird vermutet, daß sich durch den Lösungsmittelentzug die Tröpfchen immer weiter verkleinern und somit Ladung konzentrieren. Wenn die Ladungsdichte im Tröpfchen etwa den Wert 10^8 V/cm^2 erreicht, werden spontan Analytionen aus dem Tropfen emittiert. Die Ionendesorption geschieht um so leichter, je schlechter die Löslichkeit der Probe im Lösungsmittel ist. Schließlich werden die meist mehrfach geladenen Ionen massenspektrometrisch detektiert.



Schema 3-1: Darstellung der Ionisierung der Teilchen durch Vernebelung und Desolvatation.

In Kombination mit einem Fourier-Transform-Detektor ermöglicht dieses Verfahren eine hohe Präzision der zu detektierenden Masse (im ppm-Bereich) mit einem hohen Auflösungsvermögen ($> 10^6$). Die Methode erlaubt sogar die Detektion von Isotopen des Analyten. Leider versagt die Methode bei der Detektion von Stoffen, die in einer Probe in geringen Mengen vorliegen. Desweiteren kommt es in manchen Fällen doch zur Fragmentierung von Polymerketten, die dann im niedermolekularen Bereich detektiert werden. Die Gründe für dieses Verhalten sind noch unklar, da das Ionisationsverfahren des Analyten noch nicht eindeutig bewiesen und verstanden ist. Bisher gibt es nur Ansätze, die in die Richtung der oben gegebenen Erklärung gehen. Ein weiteres Problem stellt die Mehrfachionisation der Polymere dar, so daß komplexe Spektren erhalten werden in denen sich verschiedene, unterschiedlich geladene Polymerketten überlagern. Eine Möglichkeit zur genauen Zuordnung der Signale besteht darin, die Polymere zunächst mit Hilfe einer vorgeschalteten GPC zu trennen und über die Eichbeziehung das Molekulargewicht einzugrenzen.

3.3.2.3 GPC-FTIR-Kopplung

Ein weiteres modernes Verfahren der Polymeranalytik ist die Kopplung zwischen Flüssigkeitschromatographie und IR-Spektroskopie (GPC-FTIR). Hierbei ist die Nachweisgrenze zwar geringer als in der GC-MS, es bieten sich jedoch interessante Möglichkeiten zur Unterscheidung von chemischer Zusammensetzung in Abhängigkeit von der Kettenlänge.

Da die in der Flüssigkeitschromatographie verwendeten mobilen Phasen im infraroten Spektralbereich nur begrenzte Durchlässigkeit zeigen, wird eine sogenannte Off-Line-Detektionsmethode

verwendet, bei der das Lösungsmittel vor der Detektion abgetrennt wird. Hierzu werden die Eluatfraktionen am Ende der Trennsäule über eine dünne Verbindungskapillare in ein Interface (LabConnections „Serie 400 LC-Transform) geleitet. Hier fließt die mobile Phase in eine Stahlkapillare und wird zunächst aufgeheizt. Über einen Nebenanschluß wird ein Heizgasstrom (Helium, 2.9 bar) eingedrückt und auf diese Weise die Verdampfung des Lösungsmittels gefördert. Anschließend werden die vom Lösungsmittel befreiten Fraktionen auf eine rotierende Germaniumscheibe (Rotationsgeschwindigkeit $10^\circ/\text{min}$) aufgetragen, deren Unterseite mit Aluminium verspiegelt ist. Durch die Verwendung von Germanium als „Trägermaterial“ wird eine Durchlässigkeit im Bereich von $6000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ für IR-Strahlung erreicht. Durch Variation der Düsentemperatur läßt sich die Fokussierung des Sprühstrahls optimieren. Dabei ist die Temperatur ($T = 163\text{ }^\circ\text{C}$) vom verwendeten Lösungsmittel (THF) und dem Fluß der mobilen Phase (1 ml/min) abhängig. Die Breite der Probenspur auf der Germaniumscheibe betrug im Experiment nach Optimierung etwa 2 mm . Die so hergestellte polymerbeschichtete Germaniumscheibe wird anschließend mit Hilfe eines IR-Spektrometers (Nicolet Impact 400) untersucht. Hierbei rotiert die Germaniumscheibe durch den IR-Strahl mit der gleichen Geschwindigkeit wie zuvor im Interface. Dadurch werden die IR-Spektren in Abhängigkeit von dem hydrodynamischen Volumen (8 Spektren/Min , $16\text{ Scans pro Spektrum}$, Auflösung 4 cm^{-1}) erhalten und per PC (Software: Omnic 3.1) ausgewertet.

Die GPC-FTIR Methode wurde zur Untersuchung der oligomeren Fraktion eingesetzt. Hierbei sollte geprüft werden, ob das IR-Spektrum der Oligomere sich von den Spektren der hochmolekularen Fraktion unterscheidet. Unterschiedliche IR-Spektren würden auf einen anderen chemischen Aufbau (Abbruchprodukt bzw. unterschiedliche Initiierung oder auch auf niedermolekulare Verunreinigungen) schließen lassen.

3.3.3 HPLC unter kritischen Bedingungen

Bei der High Performance Liquid Chromatography (HPLC) werden die Polymere durch Adsorption an den Porenwänden getrennt. Je größer ein Polymer ist, desto mehr enthalpische Wechselwirkungen geht ein Molekül mit dem Säulenmaterial ein; dadurch eluieren größere Polymere später als kleinere. Im Gegensatz zur HPLC werden bei der GPC die Polymere durch Diffusion in die Poren getrennt. Die treibende Kraft der Moleküle ist entropisch; größere Polymere eluieren früher als kleinere.

Bei der „HPLC unter kritischen Bedingungen“ wird durch die Wahl des Lösungsmittels und der Temperatur der Entropieverlust der Moleküle durch den Enthalpieeffekt kompensiert. Dadurch ist der Unterschied der freien Energie der adsorbierten Moleküle in den Poren (stationäre Phase) zu denen in Lösung (mobile Phase) aufgehoben ($\Delta G = 0$). Dieser Zustand nennt sich kritischer Punkt der Adsorption (lit). An diesem Punkt erfolgt keine Trennung mehr nach Molekulargewicht, sondern allein nach Polarität der Endgruppe der Polymerketten.

Mit dieser Methode können nicht nur Homopolymere, sondern auch Copolymere untersucht werden. Wenn kritische Bedingungen für eine Polymerart eingestellt werden, können andere

Polymere in Abhängigkeit ihrer Polarität und der eingesetzten Säulenkombination im GPC- oder HPLC-Modus eluieren. Der HPLC-Modus ist meistens nicht anwendbar, da solche Polymere zum Ausfällen neigen und somit in den Säulen verweilen. Durch Wechseln des Lösungsmittels kann das ausgefallte Polymer zwar wieder in Lösung gebracht werden, doch ist ein komplettes Herausspülen nicht gewährleistet. Dies führt auf Dauer zur irreparablen Beschädigungen der Säulen. Der GPC-Modus bietet aber eine sehr interessante Möglichkeit, Copolymere zu untersuchen. Während Polymersegmente des einen Monomeren nicht zur Retentionszeit beitragen ($\Delta G = 0$), werden Segmente des zweiten Monomeren nach Molekulargewicht getrennt. So hängt das Elutionsvolumen eines AB-Blockcopolymeren unter den kritischen Bedingungen für den A-Block nur vom Molekulargewicht des B-Blocks ab (lit). Diese Methode eignet sich somit zur Bestimmung von Blockeffektivitäten. Dies ist auch auf andere Strukturen wie zum Beispiel auf Pfropfcopolymere übertragbar. Unter den kritischen Bedingungen des Rückgrates eluieren Copolymere mit vielen Seitenketten früher als solche, die nur wenige besitzen. Bei optimaler Auftrennung wird die Anzahl der Seitenketten im Polymer abzählbar, wie bei Oligomeren auf einer GPC-Säule.

Die HPLC ähnelt in ihrem apparativen Aufbau der GPC (Abb. 3-7), wobei bei der HPLC andere Säulen und ein verdampfender Lichtstredetektor (ELSD) statt eines RI-Detektors verwendet werden. Bei einem verdampfenden Lichtstredetektor wird das Eluat durch einen Gasstrom nach dem Venturi-Prinzip zerstäubt, so daß sich viele kleine Tröpfchen bilden in denen nur wenige Polymerelemente vorhanden sind. In einem Ofen wird das Lösungsmittel verdampft und die in einem Tröpfchen vorhandenen Moleküle verbinden sich zu einem Partikel, welcher nun per Lichtstreuung detektiert wird. Bei dieser Lichtstreuung handelt es sich sowohl um Mie- als auch um Rayleigh-Streuung, was von der Partikelgröße abhängt.

Der Große Vorteil des ELSD liegt darin, daß leichtsiedende Komponenten (vor allem Lösungsmittel) im Ofen verdampfen und somit nicht detektiert werden. Auf diese Weise werden die sonst üblichen Injektionssignale (Luft, Lösungsmittel und evtl. Verunreinigungen) vermieden. Dadurch wird nur das Polymere unter kritischen Bedingungen erhalten. Bei der 2D-Chromatographie wird diese Technik ebenfalls benutzt, wodurch sich die Retentionszeiten in der zweiten Dimension deutlich verkürzen und eine schnellere Ventilschaltung vorgenommen werden kann (vgl. Kapitel 3.3.4). Ein Nachteil des ELSD ist die Abhängigkeit der Zerstäubung von der Viskosität des Eluats (diese steigt in der Regel mit dem Molekulargewicht an). Eine höhere Viskosität führt zu einer schlechteren Zerstäubung, wodurch die Tropfen größer werden und eher zur Mie-Streuung beitragen, was letztendlich zu einer Diskriminierung höhermolekularer Polymere führt. Die Diskriminierung liegt unter 10 % bis zu einem Molekulargewicht von $2 \cdot 10^5$ g/mol.

Die Kenndaten der HPLC-Anlage sind in Tab. 3-2 angegeben. Für die kritischen Bedingungen von PMMA wurde folgende Säulenkombination verwendet: MZ-Analysentechnik, Si 5 μ , 25 cm x 4 mm, Nucleosil 100 Å und 300 Å. Das Lösungsmittel setzt sich aus 81.3 % THF und 18.7 % Hexan

(Gewichtsanteil) zusammen. Unter diesen Bedingungen eluiert PMMA im kritischen- und PnBuA im GPC-Modus. Die Blockeffektivität kann aus dem Flächenverhältnis von restlichem Precursor und Blockcopolymeren abgeschätzt werden. Der Grund dafür, daß die Effektivität nicht genau bestimmt werden kann, liegt in der Abhängigkeit des Responsefaktors von der Zusammensetzung des Blockcopolymeren.

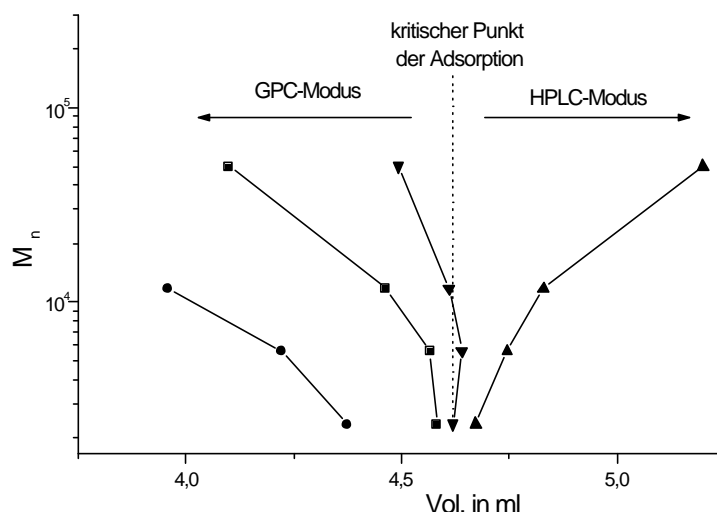


Abb. 3-9: Signalmaxima einiger PMMA-Standards bei verschiedenen Lösungsmittelgemischen zur Bestimmung des kritischen Punktes der Adsorption, (●) 95/5 (Gew. %) THF/Hexan, (■) 83/17, (▼) 81.3/18.7, (▲) 80/20, weitere Bedingungen siehe Text.

3.3.4 2D-Chromatographie (HPLC-GPC)

Bei einer 2D-Chromatographie wird eine Polymerprobe in zwei Dimensionen chromatographisch getrennt, woher auch der Name der Trennmethode stammt. Dabei wird die Probe zuerst mittels HPLC nach chemischer Zusammensetzung und anschließend durch die GPC nach Größe (V_h) getrennt. Für diese Trennmethode wird eine HPLC- mit einer GPC-Anlage gekoppelt. Der Aufbau der Anlage ist in Abb. 3-10 wiedergegeben. Zwischen die HPLC-Pumpe und dem Probengeber wird ein Restriktor eingebaut. Dieser erzeugt einen Gegendruck, damit die Ventile der HPLC-Pumpe auch bei geringen Flüssen noch genau arbeiten können. Die Probe durchläuft mit einem sehr geringen Fluß (ca. 0,01 ml/min) die HPLC-Anlage, und das Eluat wird anschließend in einer von zwei Schleifen gesammelt. Während die eine Schleife mit HPLC-Eluat gefüllt wird, wird die andere als Injektionsschleife für die zweite Dimension (GPC) benutzt.

Durch eine Ventilsteuerung vertauschen die Schleifen in regelmäßigen Abständen ihre Funktion. Durch den kleinen Fluß in der HPLC-Dimension wird ein HPLC-Eluogramm in bis zu 100 Fraktionen unterteilt und mittels der Schleifen auf die GPC injiziert. Erst nachdem die Probe von den GPC-

Säulen kommt, durchläuft sie den UV- und verdampfenden Lichtstreuendetektor. Die Flußraten der beiden Pumpen und die Schaltfrequenz des Ventils sind so abgestimmt, daß die erste Schleife nicht komplett mit HPLC-Eluat gefüllt ist bevor das Ventil umschaltet und dieses Schleifenvolumen auf die GPC injiziert (das gesamte HPLC-Eluat wird auf die GPC injiziert).

Auf der anderen Seite ist ein GPC-Eluogramm beendet bevor ein weiteres Umschalten zur erneuten Injektion führt, so daß keine Überschneidung zweier GPC-Eluogramme eintritt.

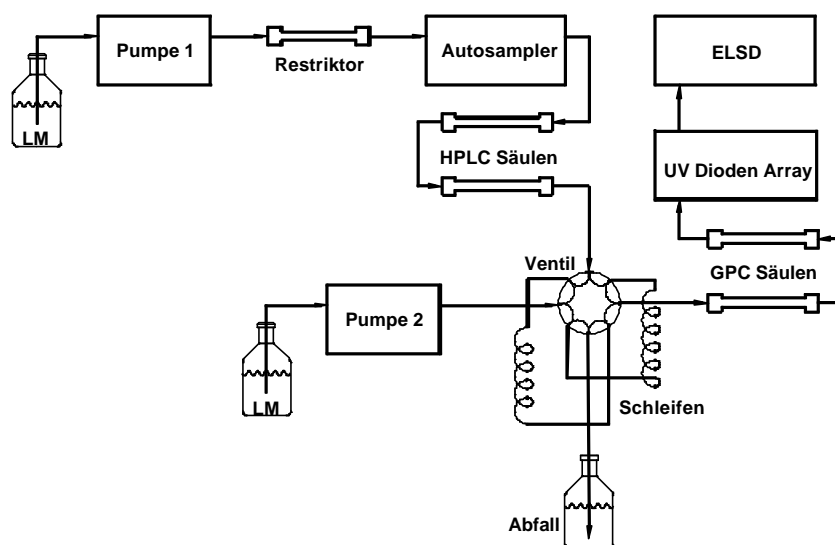


Abb. 3-10: Schematischer Aufbau der 2D Chromatographie-Anlage (Miraculix).

Die Kenndaten der 2D-Chromatographie Anlage sind in Tab. 3-2 gegeben. Zur Meßwerterfassung wurde die Software Win-GPC V4.0 und zur Auswertung die Software PSS-2D-GPC der Firma Polymer Standards Service GmbH, Mainz, benutzt.

Anlage	GPC-Anlage „Asterix“	GPC-Anlage „Idefix“	HPLC-Anlage	2D-Chromatographie HPLC	GPC
Lösungsmittel	THF	THF	abhängig von den zu untersuchenden Polymeren		THF
Meßtemperatur	RT	RT	35°C		RT
Restriktor	-	-	2 HPLC-Säulen Mz-Analysentechnik, C18 5µm, 25 cm x 4 mm Kromasil 100 Å		-
Pumpe	Gynkotheek-HPLC-Pumpe M 300	Gynkotheek-HPLC-Pumpe M 300	Thermo Separation Products (TSP) P4000		Gynkotheek-HPLC-Pumpe M 300
Durchfluß geschwindigkeit	1 ml/min	1 ml/min	0.5 ml/min	0.01 ml/min	2 ml/min
Injektionssystem	Thermo Separation Products AS100	Thermo Separation Products AS1000	Thermo Separation Products AS100		Injektionsschleife
Injektionsvolumen	100 µl	100 µl	10 µl	100 µl	100 µl
Aufgabenmenge	0.1-0.3 mg	0.1-0.2 mg	10-20 µg	0.2-1 mg	-
Trennsäulen	PSS-Gel SDV 5 µm linear 60 cm 100 Å 60 cm	PSS-Gel SDV 5 µm 10 ³ Å 30 cm 10 ² Å 30 cm 10 ² Å 60 cm	abhängig von den zu untersuchenden Polymeren		PSS-Gel SDV 5 µm linear 30 cm 100 Å 30 cm
UV-Detektoren	2x Jasco-Uvidec 100 III mit variabel einstellbarer Wellenlänge	Applied Biosystems Dioden Array Model 1000S	TSP UV3000 mit variabel einstellbarer Wellenlänge	-	TSP UV3000 mit variabel einstellbarer Wellenlänge
ELSD-Detektor	-	-	PL EMD-960 40°C Meßtemp., 3.5-5 l/min Gasstrom	-	PL EMD-960 40°C Meßtemp., 3.5-5 l/min Gasstrom
RI-Detektor	Bischoff RI-Detektor 8110	Bischoff RI-Detektor 8110	-		-

3.3.5 Spektroskopische Untersuchungen

3.3.5.1 NMR-Spektroskopie

Die Taktizitäten der hergestellten Polymere werden über ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt. Die Messung erfolgt bei Raumtemperatur an einem Bruker AM-400 Spektrometer in CDCl₃ (99%-d, Aldrich) als Lösungsmittel. Als interner Standard dient bei ¹H-NMR-Messungen das Signal nicht-deuterierten Lösungsmittels bei $\delta = 7.24$ ppm.

Die Zuordnung der ¹H-NMR-Signale für Polymethylmethacrylat ist in der Literatur¹¹⁴ ausführlich dokumentiert (Abb. 3-11). Die Anteile der meso- (m) und racemischen Dyaden (r) im Polymeren können aus den Signalfächen der Methylengruppen bestimmt werden, die der iso- (mm), hetero- (mr) und syndiotaktischen Triaden (rr) aus denen der α -Methylgruppen. Das Signal der Methoxygruppen

liefert unter den gegebenen Meßbedingungen dagegen keinerlei Information über die Taktizität des Polymeren.

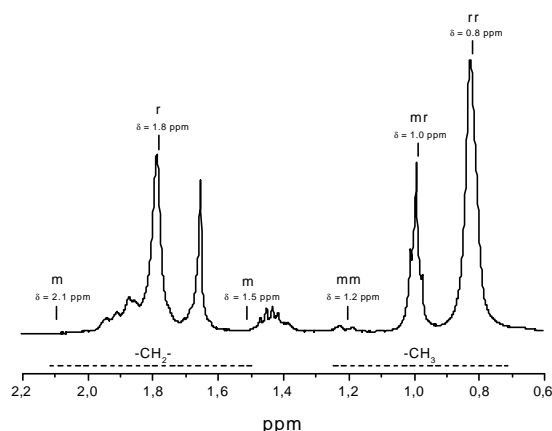


Abb. 3-11: $^1\text{H-NMR}$ -Signale (400 MHz, CDCl_3 , Raumtemperatur) der Methylen- und α -Methyl-Gruppen für Polymethylmethacrylat.

Die Informationen zur Taktizität von Poly-*tert*-butylmethacrylaten sind dagegen aus $^1\text{H-NMR}$ -Spektren nur unzureichend zugänglich, da die Signale der α -Methylgruppe mit denen der *tert*-Butylgruppe überlagert sind. Bei den Acrylaten ist die Bestimmung der Taktizität aufgrund der fehlenden α -Methylgruppe nicht trivial. Da die Kenntnis über die Taktizität der Acrylatpolymere bezüglich der vorliegenden Arbeit unwichtig ist, wurden keine Messungen durchgeführt. Trotzdem kann an dieser Stelle auf die Referenzen¹¹⁵ und ¹¹⁶verwiesen werden.

Aus den Flächenverhältnissen der Triadenanteile lassen sich die Wahrscheinlichkeiten für meso- und racemische Dyaden (m) und (r) berechnen:

$$(m) = (mm) + \frac{1}{2}(mr), \quad (r) = (rr) + \frac{1}{2}(mr). \quad (3.30)$$

Zur Überprüfung, ob das Verhältnis der Triaden einer Bernoulli-Statistik gehorcht, wird das Persistenzverhältnis

$$\rho = \frac{2 \cdot (m) \cdot (r)}{(mr)} \quad (3.31)$$

bestimmt; für die Bernoulli-Statistik gilt $\rho = 1$.

3.3.5.2 MALDI-TOF-Massenspektroskopie

Die Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization Time-of-Flight Massenspektrometrie (MALDI-TOF-MS) gestattet die massenspektrometrische Analyse von polymeren Substanzen¹¹⁷. Um eine mögliche Fraktionierung der Polymerketten bei der Ionisierung mittels eines Laserstrahl zu vermeiden, wird der Analyt in hoher Verdünnung in einer geeigneten, bei der Wellenlänge des Lasers

absorbierenden Matrix, dispergiert. Die Desorption der Laserenergie durch die Matrixmoleküle führt letztendlich – in einem bis heute nicht vollständig geklärten Mechanismus – zur Ionisierung der Polymerketten und deren Überführung in die Gasphase. Danach werden die zum Molekulargewicht der erzeugten Ionen proportionalen Flugzeiten und die entsprechenden Häufigkeiten im Massenspektrometer ermittelt.

Die MALDI-TOF-Massenspektrometrie verspricht im Gegensatz zur GPC zwar einen einfachen Zugang zu absoluten Häufigkeitsverteilungen und Molekulargewichtsmittelwerten synthetischer Polymerproben, sie wird diesem hohen Anspruch aber bereits bei Polymeren mit nur geringfügig verbreiterten Molekulargewichtsverteilungen ($M_w/M_n > 1.2$) nicht gerecht: Jede Veränderung der Geräteeinstellung oder der Probenvorbereitung führt zu unterschiedlichen Spektren, also weder zu reproduzierbaren noch eindeutigen Ergebnissen und zum Teil zu erheblichen Abweichungen zu den mit GPC ermittelten Verteilungen (Abb. 3-12)¹¹⁸ – aus diesem Grund werden im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich die Häufigkeitsverteilungen der GPC zur Bestimmung von Molekulargewichten verwendet. Andererseits liefert die MALDI-TOF-Massenspektrometrie aber derart hoch aufgelöste Spektren mit exaktem Molekulargewicht für jede einzelne Polymerkette, so daß sie zum qualitativen Nachweis und zur Identifizierung eventuell vorhandener chemischer Inhomogenitäten im Polymeren herangezogen wird.

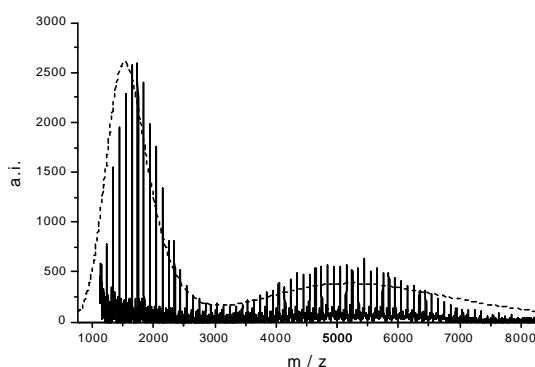


Abb. 3-12: MALDI-TOF-Massenspektrum eines bimodalen Polymethylmethacrylats. --- Mit GPC erhaltene Häufigkeitsverteilung¹¹⁸.

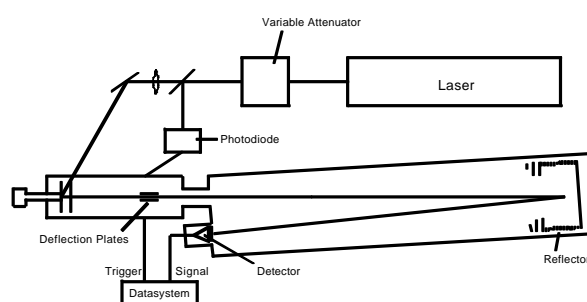


Abb. 3-13: Schematischer Aufbau eines MALDI-TOF-Massenspektrometers (Bruker Reflex).

Der schematische Aufbau des verwendeten Bruker Reflex MALDI-TOF-MS ist in Abb. 3-13 wiedergegeben. Der Stickstofflaser des Gerätes arbeitet bei einer Wellenlänge von $\lambda = 337$ nm und liefert 3 ns-Pulse mit 10^6 – 10^7 W/cm². Zur Probenvorbereitung werden 10 μ l einer 10^{-4} M Lösung des Analyten in THF, 10 μ l einer 10^{-1} M Lösung der Matrix (2,5-Dihydroxybenzoesäure, Aldrich) und 3 μ l einer 10^{-5} M Lösung eines Alkalimetallsalzes (meist Alkalifluoroacetat, Aldrich) gemischt. Von dieser Stammlösung wird 1 μ l auf den Probenträger aufgebracht und das Lösungsmittel an der Luft verdampft. Die durch den Laser erzeugten $[M-K]^+$ -Ionen werden mit einem Potential von 33.65 kV beschleunigt und mit einem Potential von 35 kV reflektiert ('reflectron-mode'). Vor jeder Messung wird eine externe Kalibrierung des Gerätes mit einem definierten Polystyrolstandard durchgeführt.

3.3.5.3 Gaschromatograph-Massenspektrometer-Kopplung (GC-MS)

Zur Analyse mit Hilfe der GC-MS-Kopplung werden 0.1-1 μ l Lösung in einen Gaschromatograph der Firma Hewlett Packard (HP 5890) mit Hilfe eines automatischen Probengebers im Splitlosbetrieb injiziert. Die Trennung erfolgt mit Wasserstoff als mobiler Phase und einer Kapillarsäule OV-1-DF (stationäre Phase: Polysiloxan, Länge: 30 m, Innendurchmesser: 0.35 mm, Filmdicke: 1.0 μ m, maximale Endtemperatur 300 °C). Als Massenspektrometer dient ein Fisons MS Trio 2000 (Quelle: EI, Analysator: Quadropol). Die Fragmentenauswertung wird mittels einer Datenbank (Lab-Base-MS-Data-System) vereinfacht.

3.3.5.4 Feld-Desorptions-Massenspektroskopie (FD-MS)

Zur Molekulargewichtsbestimmung von polaren Verbindungen eignet sich ebenso die Feld-Desorption, bei der unter dem Einfluß hoher elektrischer Felder, Ionen von einem Draht desorbiert und massenspektrometrisch analysiert werden. Die Feld-Desorption hat gegenüber der Gaschromatograph-Massenspektrometerekopplung den Vorteil, daß höhere Molekulargewichte analysiert werden können und somit der komplette Oligomerbereich ($M < 2000$ g/mol) von Polymeren zugänglich ist. Zur Aufnahme der Chromatogramme dient ein ZAB2-SE-FPD der Firma Vacuum Generators (VG) Instruments. Hierzu wird etwas Polymer in THF gelöst (ca. 1 mg/ml) und aus dieser Lösung etwa ein Tropfen auf den Draht aufgebracht. Anschließend wird der Draht mit elektrischer Energie bis zum Glühen aufgeheizt.

3.3.5.5 UV-Spektroskopie

Zur Aufnahme der UV-Spektren dient ein Shimadzu UV-Visible-Recording Spectrophotometer UV-240. Die resultierenden Spektren können mit Hilfe des Shimadzu Graphic Printer PR-1 aufgezeichnet und mit einem Shimadzu Option Program/Interface OPI-5 ausgewertet werden.

Zur Aufnahme der Absorptionsspektren des Initiators wird eine definierte Initiatorkonzentration in der Glove-Box hergestellt. Ein Teil der Lösung wird benutzt, um die Quarzküvette der UV-Apparatur mehrere Mal zu spülen. Die Dicke der Quarzküvette kann mit einem Quarzspacer auf $d = 0,05$ cm reduziert werden. Anschließend wird das UV-Spektrum im Wellenlängenbereich von 600 nm bis 350 nm aufgenommen. Nach Abbruch der Initiatorlösung mit etwas Ethanol wird die „Nullabsorption“ der Lösung gemessen.

Die FTR-UV-Spektrometer-Kopplung (vgl. Kapitel 3.2.1) hat den Vorteil, daß die Spektren in Abhängigkeit von der Zeit aufgenommen werden können. Hierzu werden die Lösungen in der Mischdüse des Strömungsrohr-Reaktors gemischt und mit Hilfe einer kurzen Edelstahlkapillare an eine Durchflußzelle angeschlossen. Somit kann das Spektrum ab etwa 0.1 s nach dem Mischen im continuous-flow verfolgt werden. Im stopped-flow Betrieb ist die Untersuchung bis hin zu Stunden möglich.

3.4 Strukturuntersuchungen an Esterenolaten

3.4.1 NMR-Untersuchungen

3.4.1.1 Reagenzien

Esterenolate: Die Herstellung von Ethyl- α -lithioisobutyrat (EiBLi) ist in Kapitel 3.1.2 beschrieben. Für die NMR-Messungen wird das Salz ohne weitere Reinigung eingesetzt. *Lithium-2-Methoxyethoxid:* Durch Zutropfen von n-Butyllithium zu dem entsprechenden Alkohol in olefinfreiem Hexan wird das Alkoholat gewonnen. (vgl. Kapitel 3.1.3) Für die NMR-spektroskopischen Untersuchungen wird das Lösungsmittel im Vakuum bei etwa 10^{-2} mbar vollständig entfernt. Das erhaltene Salz wird bei -30 °C aufbewahrt. *Lösungsmittel:* Toluol- d_8 (99,5%-d, Firma: Deutero) wird über Natrium/Kalium-Legierung gerührt, entgast und destilliert.

3.4.1.2 Probenvorbereitung und Messung

Zur Herstellung von NMR-Proben wird Esterenolat und Alkoholat in der Glovebox abgewogen, in Toluol- d_8 gelöst und mit einer Spritze in ein ausgeheiztes und mit einem Rotaflow versehenem NMR-Röhrchen überführt. Dieses Röhrchen wird unmittelbar nach dem Einfüllen ausgeschleust und mit einer Aceton/Trockeneislösung auf -78 °C abgekühlt. Anschließend wird das Röhrchen an der Vakuumlinie entgast, abgeschmolzen und bis zur Messung in Trockeneis aufbewahrt.

Die Messungen werden im Temperaturbereich von -80 bis $+40$ °C wahlweise an den mit 5 mm Probenköpfen ausgestatteten Geräten Bruker AM 400 (Institut für Organische Chemie) und DRX 400 (Institut für Anorganische Chemie), beide Universität Mainz oder Jeol 500-NMR (Institut für Organische Chemie, Universität Nürnberg-Erlangen) durchgeführt. Eine Meßreihe beginnt stets mit der Durchführung der Messungen bei tiefen Temperaturen. Die Probe wird im Thermostaten des NMR-Gerätes auf die gewünschte Temperatur gebracht. Zum Nachweis etwaiger irreversibler Zersetzungs- oder Nebenreaktionen bei Messungen in Abhängigkeit von der Temperatur, werden stichprobenartig Messungen bei tieferen Temperaturen am Ende der Versuchsserie wiederholt.

Als interner Standard dient bei ^{13}C -NMR-Messungen die mittlere Linie des Toluol- d_8 -Multipletts bei $\delta = 20.3$ ppm. Bei den ^6Li -NMR-Spektren beziehen sich die angegebenen chemischen Verschiebungen auf den externen Standard (gesättigte LiCl-Lösung in THF- d_8) bei der jeweiligen Temperatur.

3.4.2 Quantenchemische Berechnungen

Der größte Teil der quantenchemischen Berechnungen wurde von Dr. Alexander Yakimansky (St. Petersburg, Rußland) durchgeführt, der sich als Gastwissenschaftler an unserem Institut aufhielt. Es wurden zwei unterschiedliche Methoden zur Berechnung der Strukturen benutzt. Bei den *ab initio* Berechnungen werden die geometrischen Optimierungen auf der Basis der Dichte-Funktional-Theorie (DFT) mit Hilfe des Karlsruher Quantenchemiepakets TURBOMOLE ausgeführt. Für die

geometrische Optimierung werden die TURBOMOLE Split Valence (7s3p)/[3s2p] Basis-Sets benutzt, die um eine 1d-Polarisationsfunktion für Kohlenstoff (d-Exponent: 0.8) und ein Doppel-Zeta (6s)/[2s] Basis-Set für Wasserstoff ergänzt sind. Das Becke-Perdew 86 Funktional wird durchgehend benutzt, die Atomladungen werden über eine Mulliken-Populationsanalyse der DFT-Dichte berechnet. Bei den *semiempirischen* Berechnungen (MNDO = Modified Neglect of Diatomic Overlap) stand eine modifizierte Version des Quantenchemiepakets MOPAC zur Verfügung. Für weiterführende Informationen auch bezüglich der verwendeten Parameter der MNDO Berechnungen wird auf die in Ref.¹¹ angegebene Literatur verwiesen. Dort wurde auch gezeigt, daß die MNDO-Methode gegenüber einer weiteren Berechnungsmethode, PM3-Methode, zuverlässigere Ergebnisse für Esterenolate ergibt. Auf die PM-3 Methode wird deshalb nicht näher eingegangen. Im folgenden Abschnitt sollen kurz die Vorteile der verschiedenen Berechnungsmethoden dargestellt werden.

Für beide Methoden werden optimierte Strukturen (bezüglich Bildungsenergie) von einer ersten Ausgangsstruktur berechnet. Die Ausgangsstruktur wird dabei vom Anwender vorgegeben, d. h. es sollten Hinweise oder Erfahrungen über wahrscheinliche Geometrien und Wechselwirkungen im Molekül existieren. Die Vorteile der MNDO-Methode liegt vor allem darin, daß Strukturen einfach und schnell zu berechnen sind. Ferner besteht die Möglichkeit, daß nichtspezifische Solvationseffekte über ein Lösungsmittelkontinuum mit gegebener Dielektrizitätskonstante berücksichtigt werden. Die Vorteile bei Berechnungen nach der ab initio-Methode liegen darin, daß die Möglichkeit besteht, NMR-Spektren zu berechnen, die mit experimentellen Messungen direkt verglichen werden können. Dabei wird meistens keine absolute Übereinstimmung der Signalverschiebungen erzielt, es können aber allgemeine Trendrichtungen geprüft werden. Desweiteren sind ab initio-Berechnungen bezüglich Energien (Stabilität) und Geometrien deutlich präziser. Dadurch ist die Wahrscheinlichkeit, ein falsches Energieminimum zu finden, gegenüber MNDO-Berechnungen bei weitem geringer. Eine Kombination der beiden Berechnungsmethoden ist daher sinnvoll. So können erste stabile Strukturen, welche aufgrund von MNDO-Berechnungen erhalten wurden, durch ab initio geprüft werden. Ab initio Ergebnisse dagegen sollten unter Berücksichtigung von Solvationseffekten vervollständigt werden.

Beide Programme (TURBOMOLE und MOPAC) liefern Informationen bezüglich Bildungsenergien und Atomladung, die miteinander aber nicht verglichen werden können, aufgrund qualitativer Unterschiede. So wird im Prinzip bei der ab initio-Berechnung die Ladungsdichte einer Bindung gleichmäßig auf die Bindungspartner verteilt, was nur im Fall von rein kovalenten Bindungen in unpolaren Lösungsmitteln exakt ist. Die berechneten Ladungen und Energien können aber zumindest untereinander verglichen werden, um auf allgemeine Trends bezüglich Reaktivität schließen zu können, aber auch nur dann, wenn sich die Werte deutlich voneinander unterscheiden (bei geringen Ladungsänderungen können andere unberücksichtigte Faktoren entscheidend sein).

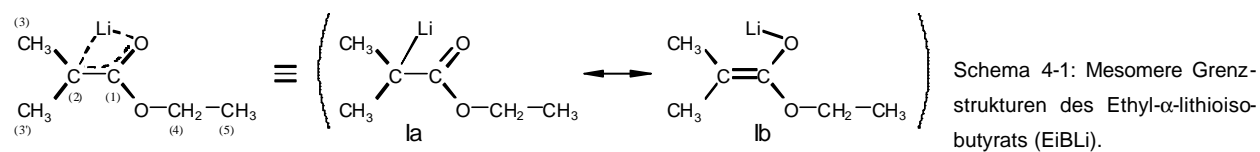
4 Untersuchungen an Modellverbindungen für die lebende Polymerkette

4.1 NMR-spektroskopische Untersuchungen

Die Erkenntnisse zur Struktur der polymerisationsaktiven Spezies stützen sich im wesentlichen auf NMR-Untersuchungen und quantenmechanische Berechnungen an der für die lebende Polymerkette einfachsten Modellverbindung, dem Ethyl- α -lithioisobutyrat (EiBLi, Schema 4-1). Es soll an dieser Stelle schon darauf verwiesen werden, daß EiBLi keine ideale Modellverbindung der lebenden Polymerkette darstellt. So ist EiBLi ein gegenüber der Polymerkette relativ kleines Molekül und eventuelle sterische Effekte der Polymerkette bleiben unberücksichtigt. Dadurch sind unterschiedliche Aggregationen von Modellverbindung und Polymerkette denkbar, worauf auch spätere kinetische Ergebnisse schließen lassen. Die Modellverbindung scheint eher höher aggregiert vorzuliegen als die entsprechende Polymerkette. So zeigt die Initiierung mit der Modellverbindung einen langsamen Start, wohingegen der Initiierungsschritt mit lebendem Polymer schnell vonstatten geht. Desweiteren besteht bei einer Polymerkette die Möglichkeit zur Koordination mit weiteren Carbonylgruppen von vorausgehenden Monomereinheiten (penultimate coordination), was bei der Modellverbindung nicht möglich ist. Der Vorteil bei der Verwendung von EiBLi als Modell für die lebende Polymerkette liegt in den relativ einfachen ^{13}C -NMR-Spektren, die deutlich voneinander getrennte Resonanzsignale zeigen. Dadurch können Verschiebungen in Abhängigkeit vom Additivgehalt oder der Temperatur besser beobachtet werden, als wenn ein lebendes Oligomer verwendet wird, bei dem die Signale aufgrund der Vielzahl an unterschiedlichen ^{13}C -Atomen überlappen. Desweiteren kann EiBLi durch Kristallisation effektiv gereinigt werden, so daß Verunreinigungen, die sich im NMR-Spektrum zeigen würden, vermieden werden. Aufgrund der besseren Löslichkeit in unpolaren Reagenzien wurde das Ethyl-Esterenolat verwendet, obwohl das Methyl-Esterenolat (MiBLi) die bessere Modellverbindung darstellt.

4.1.1 Untersuchungen an Ethyl- α -lithioisobutyrat

Ethyl- α -lithioisobutyrat kann durch zwei mesomere Grenzstrukturen beschrieben werden, die sich durch unterschiedliche Ladung am Kohlenstoff C-2 unterscheiden. In der ersten Grenzstruktur befindet sich die Ladung am C-2, d.h. es liegt ein Carbanion vor, wodurch die Bindung zwischen C-2 und C-1 einen Einfachbindungscharakter erhält. In der zweiten Grenzstruktur hat diese Bindung eher einen ausgeprägten Doppelbindungscharakter, da nun das Lithium am Sauerstoff koordiniert vorliegt (Esterenolat). Indikatoren für das Vorliegen der einen oder anderen Struktur sind die Kohlenstoffe C-3 und C-3', da sie im Falle einer Doppelbindung aufgrund von räumlich unterschiedlicher Umgebung unterschiedliche Resonanzen im ^{13}C -NMR zeigen. Im Falle einer Einfachbindung zwischen C-1 und C-2 ist eine schnelle Rotation um ihre Bindungsachse möglich. C-3 und C-3' sind daher nicht mehr zu unterscheiden und ergeben nur ein Resonanzsignal.



Alle ^{13}C -NMR-Untersuchungen wurden in Toluol- d_8 durchgeführt. Abb. 4-1 zeigt die Spektren der Reinkomponente EiBLi bei verschiedenen Temperaturen. Die ^{13}C -NMR-Verschiebungen des Isobuttersäureethylesters (EiB), der das Hydrolyseprodukt von EiBLi darstellt, sind ebenfalls in Tabelle 4-1 gegeben.

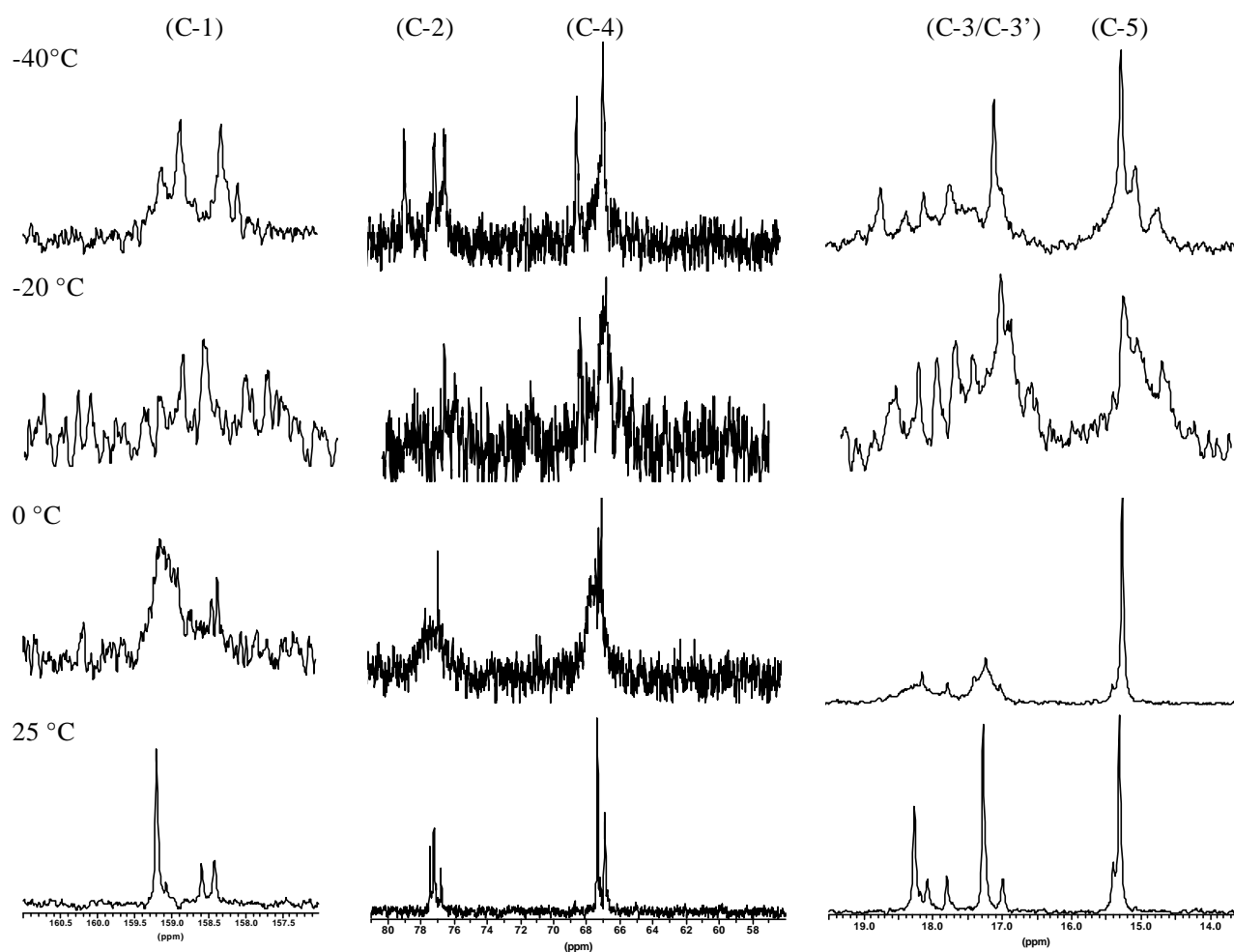


Abb. 4-1: ^{13}C -NMR-Spektren (400 MHz) von Ethyl- α -lithioisobutyrat in Toluol- d_8 in Abhängigkeit von der Temperatur. Signalzuordnung siehe Tabelle 4-1.

Tabelle 4-1: ^{13}C -NMR-Signale (400 MHz) für Ethyl- α -lithioisobutyrat (EiBLi) in Toluol- d_8 bei verschiedenen Temperaturen. Zuordnung der ^{13}C -NMR-Signale gemäß der in Schema 4-1 angegebenen Nomenklatur. Ferner ^{13}C -NMR-Signale von EiB, dem Hydrolyseprodukt des EiBLi.

EiBLi (in ppm)	C-1	C-2	C-3/C-3'	C-4	C-5
T = -40 °C	159.1	78.7	18.7	68.3	15.2
	158.9	76.9	18.3	66.7	15.0
	158.3	76.3	18.0		
	158.1		17.7		
			17.1		
T = -20 °C	160.0	77.0	18.7	68.2	15.2
	158.7	76.4	18.3	67.8	15.0
		75.4	18.0	66.6	
		71.4	17.7		
			17.1		
T = 0 °C	159.1	77.4	18.1	67.4	15.4
	158.4	76.7	17.8	67.2	15.2
			17.4	67.0	
			17.2		
			17.0		
T = 25 °C	159.2	77.5	18.3	67.4	15.4
	159.1	77.2	18.2	67.2	15.3
	158.6	76.8	18.1	66.9	
	158.4		17.8	66.2	
			17.3		
			17.0		
EiB bei T = 25 °C	176	34.2	19.1	59.9	14.3

Esterenolate besitzen eine ausgesprochen hohe Tendenz zu aggregieren, insbesondere in unpolaren Lösungsmitteln. Dabei liegen sie als tetramere bis hexamere Aggregate vor, wie es sich aus dampfdruckosmotrischen Untersuchungen¹¹⁹, Röntgenstrukturanalysen¹²⁰ und quantenmechanischen Berechnungen¹¹ ergibt. Von Seiten der ^{13}C -NMR-Untersuchungen kann dieses Aggregationsverhalten bestätigt werden, da alle Kohlenstoffe mehrere Signale zeigen. Für das C-1 werden zum Beispiel bei tiefen Temperaturen mindestens vier verschiedene Signale gefunden. Mit steigender Temperatur scheinen zwei der unterschiedlichen Spezies (159.1 ppm und 158.9 ppm) in Koaleszenz zueinander zu stehen, da ein breites Signal (159.1 ppm) erhalten wird. Daneben liegt noch mindestens eine weitere Spezies (158.1 ppm) vor. Wird die Temperatur auf 25 °C erhöht, befindet man sich oberhalb der Koaleszenztemperatur. Es werden nun wieder scharfe Signale erhalten. Das Verhalten der anderen Kohlenstoffe kann analog beschrieben werden. Zunächst werden für das C-2 mindestens drei scharfe Signale erhalten. Bei 0 °C treten die äußeren beiden Signale in Koaleszenz, wogegen das Signal bei 76.7 ppm scharf bleibt. Bei 25 °C befindet man sich oberhalb der Koaleszenztemperatur und erhält drei scharf voneinander getrennte Verschiebungen, die neuen Spezies entsprechen. Werden die Resonanzen der Esterkohlenstoffe betrachtet, so kann auch hier auf das Vorliegen von unterschiedlichen Aggregaten geschlossen werden, da mehrere unterschiedliche Signale für die jeweiligen Kohlenstoffe erhalten werden. Mit steigender Temperatur erfahren vor allem die C-3 und C-3'-Shifts eine Signalverbreiterung aufgrund von Koaleszenz, die bei 25 °C aber wieder aufgelöst erscheint. Für die C-4-Verschiebungen werden bezüglich der Koaleszenz die gleichen Beobachtungen gemacht.

Um weiteren Aufschluß über die unterschiedlichen Aggregate zu erhalten, wurden von der Reinkomponente bei den entsprechenden Temperaturen ^6Li -NMR-Spektren aufgenommen. Bei den ^6Li -NMR-Spektren sollte beachtet werden, daß die spektrale Bandbreite geringer ist als bei der ^{13}C -NMR-Spektroskopie, d.h. die Koaleszenz verschiedener Signale ist schneller erreicht und hält dementsprechend über einen längeren Temperaturbereich an.

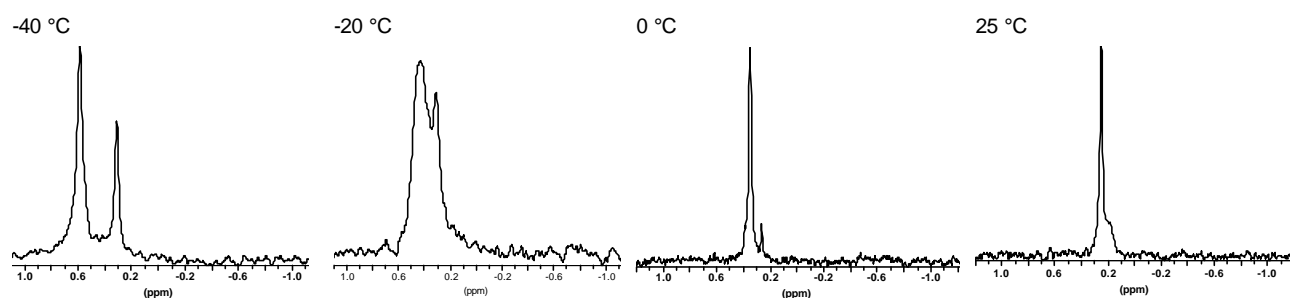


Abb. 4-2: ^6Li -NMR-Spektren (400 MHz) von Ethyl- α -lithioisobutyrat (EiBLi) in Toluol- d_8 bei $T = -40\text{ }^\circ\text{C}$, $\delta = 0.59, 0.31$; $T = -20\text{ }^\circ\text{C}$, $\delta = 0.41, 0.30$; $T = 0\text{ }^\circ\text{C}$, $\delta = 0.35, 0.26$ c) $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $\delta = 0.28, 0.21$.

Die ^6Li -NMR-Spektren zeigen bei tiefer Temperatur zwei breite Signale. Diese könnten zum Beispiel dem tetrameren und dem hexameren Aggregat zugeordnet werden. Eine Feinauflösung der unterschiedlich vorliegenden Lithium-Kationen im entsprechenden Aggregat ist leider nicht möglich. Der Grund dafür ist die allgemein geringe Verschiebung in der ^6Li -NMR-Spektroskopie, so daß strukturell ähnliche Verbindungen oft den gleichen Verschiebungswert haben. Desweiteren ist der absolute Verschiebungswert ungenau, da die Proben zu verschiedenen Zeitpunkten und mit unterschiedlichen NMR-Geräten vermessen wurden. Es wurde versucht die Verschiebungen gegenüber einem externen Standard (gesättigte LiCl-Lösung in THF- d_6) festzulegen, aber diese Referenz zeigte jeweils unterschiedliches Verhalten gegenüber Temperatur und NMR-Gerät. Aus Zeitgründen konnte nicht jedes erhaltene ^6Li -NMR-Spektrum direkt im Anschluß mit der Standardverschiebung geeicht werden. Für jedes Gerät und jede Temperatur wurde an einem Meßtag eine Standardserie aufgenommen. Dabei zeigte sich (wie oben erwähnt) bei dem Jeol NMR-500 MHz keine Temperaturabhängigkeit der LiCl-Standardverschiebung, bei dem Bruker NMR-400 MHz zeigte sich dagegen eine starke Temperaturabhängigkeit. Bei $T = 0\text{ }^\circ\text{C}$ befinden sich die ursprünglichen zwei Signale (aus Abb. 4-2) schon in Koaleszenz miteinander. Hinzu kommt ein weiteres Signal, welches auf eine neue Spezies hinweist, die in geringen Mengen vorliegt. Bei $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ ist das dritte Signal nur noch als Schulter zu erkennen, d.h. es wird aufgrund unterschiedlicher Temperaturabhängigkeit von dem Koaleszenzsignal überdeckt. Eine Untersuchung zu höheren Temperaturen ist aufgrund von thermischer Zersetzung des Esterenolats nicht möglich.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß das Ethyl- α -lithioisobutyrat als Modell der lebenden Polymerkette in mindestens drei verschiedenen Spezies vorliegt. Dabei muß in allen Fällen die

negative Ladung bevorzugt am Estersauerstoff konzentriert sein, d.h. die Spezies besitzen einen hohen C=C-Doppelbindungscharakter aufgrund von mindestens sechs Signalen für die Kohlenstoffe C-3 und C-3'. Mit steigender Temperatur kommt es nach Interpretation der ^6Li -NMR-Spektren zu einem schnelleren Austausch der Spezies untereinander und zur Bildung einer geringen Menge einer weiteren unterschiedlich aggregierten Spezies. Die ^{13}C -NMR-Spektren können dieses Verhalten aufgrund von Signalverbreiterungen bestätigen, weisen aber keine neuen Signale auf. Entweder besitzt die neue Spezies gleiche ^{13}C -NMR-Verschiebungen oder sie liegt in geringen Mengen verdeckt im Rauschen bzw. unter anderen Signalen. Ferner kann mit Hilfe der ^{13}C -NMR-Spektren gezeigt werden, daß die Temperatur keinen starken Einfluß auf die Ladungsverhältnisse im Molekül ausübt, da die Verschiebungswerte unbeeinflusst bleiben (vgl. auch Kapitel 4.1.4). Eine Zunahme des Einfachbindungscharakters zwischen C-1 und C-2 würde eine stärkere Ladungskonzentration am C-2 bewirken und dadurch das Signal in der Regel nach höherem Feld verschieben. Außerdem sollte die Anzahl der Signale für C-3 und C-3' aufgrund möglicher Rotation abnehmen.

Mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie (DFT) wurden Berechnungen zur Struktur des reinen Methyl- α Lithioisobutyrate (MiBLi) durchgeführt. Hierbei wird zunächst von einer tetrameren und einer hexameren Struktur ausgegangen (Abb. 4-3), wobei höher aggregierte Strukturen nicht ausgeschlossen werden.

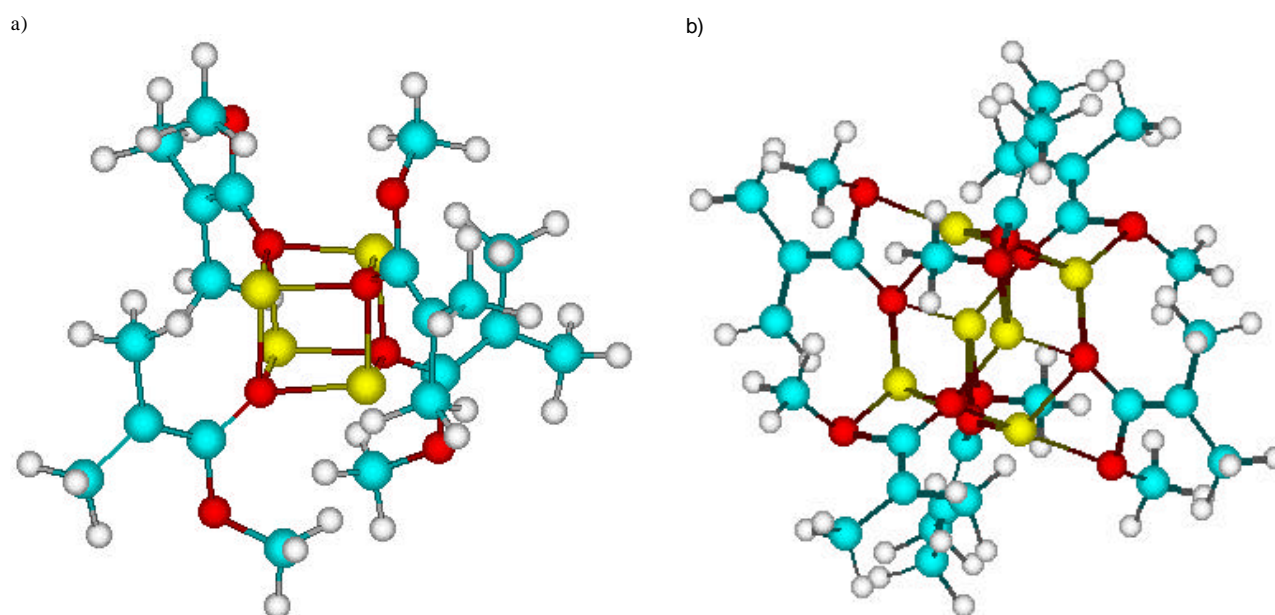


Abb. 4-3): Berechnete Strukturen eines tetrameren Methyl- α -lithioisobutyrate $[\text{MiBLi}]_4$ (a) nach dem ab initio-Verfahren. Lithium und Sauerstoffatome bilden einen Kubus. b) Struktur eines hexameren Methyl- α -lithioisobutyrate $[\text{MiBLi}]_6$. Lithium- und Sauerstoffatome bilden ein hexagonales Prisma. Berechnete Energien und NMR-Verschiebungen siehe Tabelle 4-2.

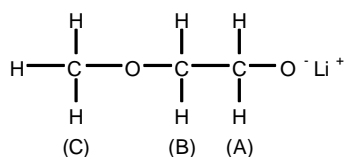
Tabelle 4-2: Berechnete Bildungsenergien (pro MiBLi-Molekül) und NMR-Verschiebungen für hexamere und tetramere Methyl- α -lithioisobutyrate-Aggregate. Angabe der experimentellen ^{13}C -NMR-Verschiebungswerte für EiBLi jeweils bei $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$.

	E (kcal/mol)	ΔE (kcal/mol)	^{13}C -NMR-Resonanzen (in ppm)			
			C-1	C-2	C-3/C-3'	C-4
(MiBLi) ₄	-221961.85	+ 7.23	159.1-158.8	78.6-77.6	18.5-17.9	56.0-55.7
(MiBLi) ₆	-221969.08	0	166.5-166.4	85.7-85.6	16.1-16.0	52.9-52.8
Exp.			159.2-158.4	77.5-76.8	18.3-17.0	67.4-66.2

Abb. 4-3 zeigt, daß nach Optimierung für das Tetramer eine kubische Struktur und für das Hexamer eine hexagonale Struktur erhalten wird. Der Vergleich der berechneten Bildungsenergien zeigt, daß das hexamere Aggregat die stabilere Struktur darstellt ($\Delta E = -7.23$ kcal/mol), was sich auch mit dampfdruckosmetrischen Messungen deckt. Trotzdem liegen die experimentell gefundenen ^{13}C -NMR-Verschiebungen näher bei den berechneten Werten des tetrameren Aggregats.

4.1.2 Untersuchungen am Additiv Lithium-2-methoxyethoxid

Die chemische Struktur des Additivs Lithium-2-methoxyethoxid (LiOEM) ist in Schema 4-2 gegeben. Zunächst wurden wie beim Ethyl- α -lithioisobutyrat NMR-Untersuchungen an der Reinkomponente vorgenommen.



Schema 4-2: Chemische Struktur und Nomenklatur des für NMR-Untersuchungen verwendeten Additivs Lithium-2-methoxyethoxid.

Abb. 4-4 zeigt das $^7\text{Li}/^1\text{H}$ -HOESY-Spektrum von LiOEM in Toluol- d_8 bei Raumtemperatur. Aufgrund der starken Kopplung zwischen dem Lithium-Kation und den Protonen bei $\delta = 4.07$ ppm erfolgt eine Zuordnung der Signale nach $\delta_{\text{H(A)}} = 4.07$ ppm, $\delta_{\text{H(B)}} = 3.47$ ppm, $\delta_{\text{H(C)}} = 3.32$ ppm.

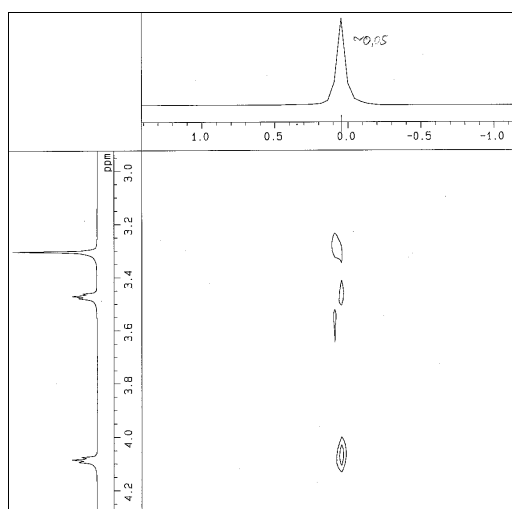


Abb. 4-4: $^7\text{Li}/^1\text{H}$ -HOESY-Spektrum des Additivs LiOEM in Toluol- d_8 bei Raumtemperatur. Nomenklatur nach Schema 4-2: $\delta_{\text{H(A)}} = 4.07$ ppm, $\delta_{\text{H(B)}} = 3.47$ ppm, $\delta_{\text{H(C)}} = 3.32$ ppm.

Um eine exakte Zuordnung der Kohlenstoffe machen zu können, wurde ein $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ -COSY-Spektrum (Abb. 4-5) bei Raumtemperatur aufgenommen. Die Kopplung der jeweiligen Kohlenstoffe mit ihren gebundenen Wasserstoffen ist eindeutig. Die Zuordnung der Kohlenstoffe nach dem Schema 4-2

erfolgt demnach zu $\delta_{C(A)} = 63.7$ ppm, $\delta_{C(B)} = 80.0$ ppm, $\delta_{C(C)} = 58.4$ ppm. Die Zuordnung der ^{13}C -NMR-Signale steht damit in Diskrepanz zu der Arbeit von Wang et al.⁷³. Sie überprüften die Zuordnung der ^{13}C -NMR-Signale nicht gesondert, sondern vollzogen vermutlich nur eine Abschätzung der Ladung am entsprechenden Kohlenstoff. So erwartet man für den C(A) einen positiven Induktionseffekt aufgrund des benachbarten, stark negativ geladenen Sauerstoffatoms. Geringe Ladungsdichte äußert sich durch eine Tieffeldverschiebung und würde bedeuten, daß die Signale für das C(A) und C(B) nach obiger Nomenklatur zu vertauschen wären. Das dies aber in diesem Fall nicht zutrifft, zeigen die entsprechenden $^7\text{Li}/^1\text{H}$ -HOESY- und $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ -COSY-Spektren. Ein Bezug zwischen Ladungsdichte und Verschiebungswert ist demnach nicht immer eindeutig gegeben, da der Verschiebungswert nicht nur einen elektronischen Anteil, sondern auch einen paramagnetischen Anteil besitzt, der in diesem Fall überwiegt. Dichtefunktionalberechnungen (vgl. Tabelle 4-3) ergeben Verschiebungswerte von $\delta_{C(A)} = 58.9$ ppm, $\delta_{C(B)} = 75.3$ ppm, $\delta_{C(C)} = 53.4$ ppm. Diese Berechnungen bestätigen die experimentelle Zuordnung bis auf einen systematischen Fehler von $\Delta\delta = 5$ ppm.

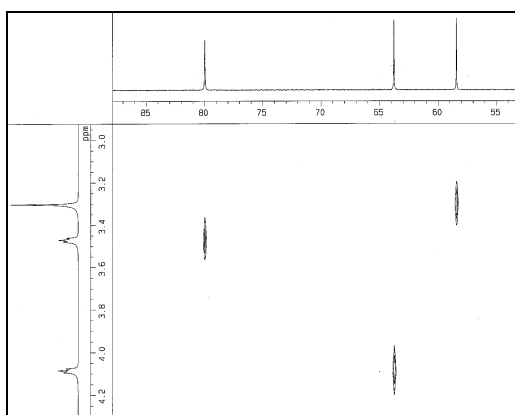


Abb. 4-5: $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ -COSY-Spektrum des Additivs LiOEM in Toluol- d_8 bei Raumtemperatur. Nomenklatur nach Schema 4-2: $\delta_{C(A)} = 63.7$ ppm, $\delta_{C(B)} = 80.0$ ppm, $\delta_{C(C)} = 58.4$ ppm.

Zunächst soll der Einfluß der Temperatur auf die NMR-Verschiebungen des Additiv untersucht werden. Abb. 4-6 zeigt die ^{13}C -NMR-Spektren bei $T = -20$ °C und bei Raumtemperatur. Bei tiefer Temperatur sind vier Signale für die jeweiligen Kohlenstoffe zu finden. Das bedeutet, daß das reine Additiv ebenfalls aggregiert vorliegt. Bei Raumtemperatur reduziert sich die Zahl der Signale für die jeweiligen Kohlenstoffe auf zwei, d.h. es liegen bei Raumtemperatur entweder weniger Spezies vor (eventuell auch in unterschiedlicher Aggregation als bei tiefer Temperatur) oder es befinden sich einige Spezies im schnellen Austausch, d.h. sie sind aufgrund von Koaleszenz nicht zu unterscheiden.

T = -20 °C

T = 25 °C

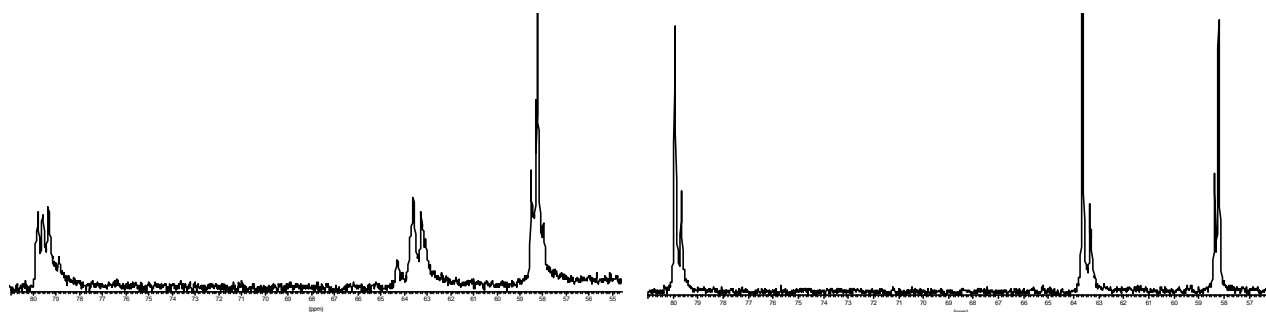


Abb. 4-6: ^{13}C -NMR von Lithium-2-Methoxyethoxid in Toluol- d_8 bei $T = -20\text{ °C}$: C-A: $\delta = 64.4, 63.6, 63.3, 63.1$ ppm, C-B: $\delta = 79.8, 79.6, 79.3, 78.9$ ppm, C-C: $\delta = 58.5, 58.3, 58.2, 58.0$ ppm und bei $T = 25\text{ °C}$: C-A: $\delta = 63.1, 62.8$ ppm, C-B: $\delta = 79.4, 79.1$ ppm, C-C: $\delta = 57.8, 57.7$ ppm.

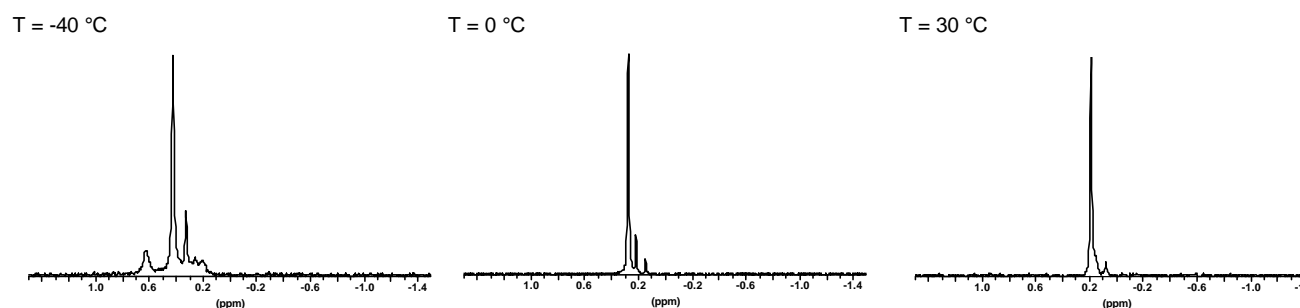


Abb. 4-7: ^6Li -NMR-Spektren (400 MHz) von Lithium-2-Methoxyethoxid in Toluol- d_8 bei $T = -40\text{ °C}$, $\delta =: 0.62, 0.42, 0.33, 0.26, 0.20$ ppm bei $T = 0\text{ °C}$, $\delta =: 0.28, 0.22, 0.15$ ppm und bei $T = 30\text{ °C}$, $\delta =: 0.19, 0.08$ ppm.

Aus Abb. 4-7 geht hervor, daß bei tiefen Temperaturen mindestens fünf verschieden aggregierte Spezies vorliegen. Quantenmechanische Berechnungen zeigen, daß sowohl das Tetramer als auch das Hexamer als stabile Aggregate möglich sind. Weitere Strukturen wurden bis zum jetzigen Zeitpunkt nicht berechnet. Bei $T = 0\text{ °C}$ sind noch deutlich drei scharfe Signale zu erkennen, die auf die Existenz von mindestens drei verschiedenen Aggregate schließen lassen. Auch bei $T = 30\text{ °C}$ sind noch drei Spezies zu erkennen (2 Signale plus eine weitere Schulter). Zwischen $T = 0\text{ °C}$ und $T = 30\text{ °C}$ ist demnach kein deutlicher Temperatureffekt auf die Zahl der Spezies zu beobachten.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß das Additiv ebenso wie das Esterenolat als Reinkomponente in verschiedenen Aggregationen vorliegt. Dabei ist die Art der Aggregation von der Temperatur abhängig.

Mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie (DFT) wurden ebenso Berechnungen zur Struktur des reinen Alkoxyalkoxids durchgeführt. Hierbei wird zunächst wiederum von einer tetrameren und hexameren Struktur ausgegangen (vgl. Abb. 4-8), wobei andere Strukturen aber nicht ausgeschlossen werden.

a)

b)



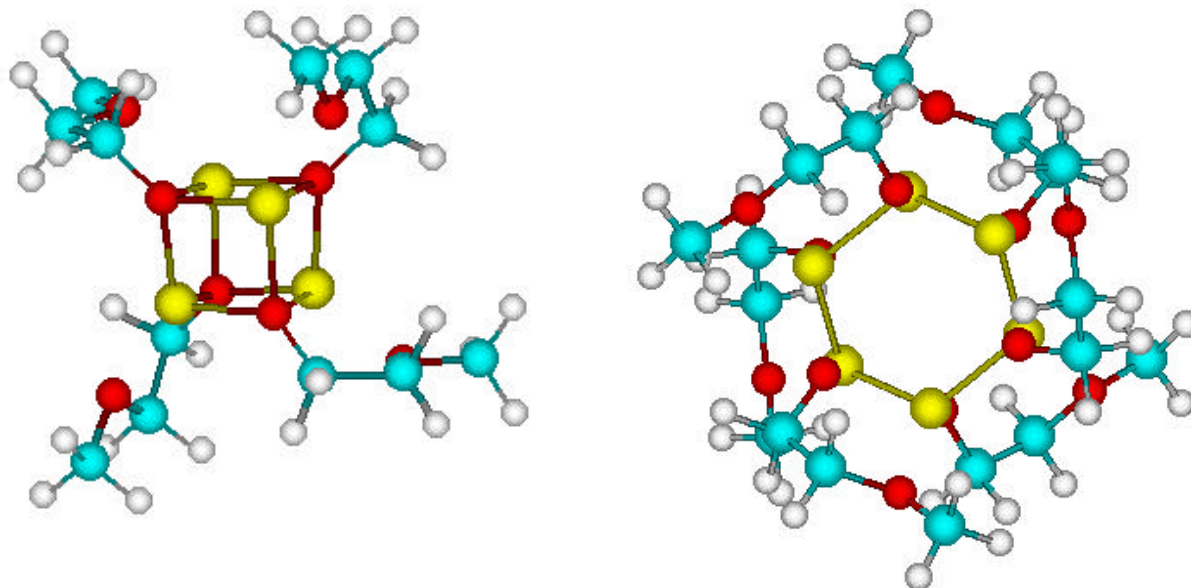


Abb. 4-8a) Struktur eines tetrameren Alkoxyalkoxidaggregats $[\text{LiOEM}]_4$. Lithium- und Sauerstoffatome bilden einen Kubus.
 b) Struktur eines hexameren Alkoxyalkoxidaggregats $[\text{LiOEM}]_6$. Lithium- und Sauerstoffatome bilden ein hexagonales Prisma.
 Berechnete Energien und NMR-Verschiebungen siehe Tabelle 4-3.

Tabelle 4-3: Berechnete Bildungsenergien (pro Alkoxyalkoxid-Molekül) und NMR-Verschiebungen (in ppm) für hexamere und tetramere Alkoxyalkoxid-Aggregate. Angabe der experimentellen NMR-Verschiebungswerte für LiOEM bei $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$.

	E (kcal/mol)	ΔE (kcal/mol)	^{13}C -NMR-Resonanzen (in ppm)		
			C-A	C-B	C-C
$(\text{LiOEM})_4$	-173421.71	+ 2.55	58.9	75.1	53.9
$(\text{LiOEM})_6$	-173424.26	0	58.7	75.3	53.4
Exp.			63.1, 62.8	79.4, 79.1	57.8, 57.7

Die Absolutwerte bezüglich der ^6Li -NMR-Spektroskopie sind im Allgemeinen mit Vorsicht zu interpretieren, da die Verschiebungen nur in einem relativ kleinen Bereich von ± 1.5 ppm stattfinden. Wenn von einem systematischen Fehler von 5 ppm bei den ab initio-Berechnungen der ^6Li -NMR-Verschiebungen ausgegangen wird, ist es nicht sinnvoll, Absolutwerte der Berechnungen mit den von experimentellen Messungen zu vergleichen. Aus diesem Grund werden keine berechnete Li-NMR-Verschiebungen angegeben. Nach quantenmechanischen Berechnungen wird für die hexamere Struktur eine um $\Delta E = 2.55$ kcal/mol niedrigere Bildungsenergien als für die tetramere Struktur berechnet. Wie im Fall der Esterenolate sollte damit die Bildung des Hexamers gegenüber dem Tetramer bevorzugt sein.

4.1.3 Mischungen von Esterenolat und Additiv

Um den Einfluß des Additivs auf die Aggregation des Esterenolats zu untersuchen, wurden zunächst bei $T = -20\text{ °C}$ verschiedene Mengen an LiOEM mit EiBLi gemischt. Zur vereinfachten Ansicht wird das Spektrum des reinen Ethyl- α -lithioisobutyrats bei $T = -40\text{ °C}$ ebenfalls noch einmal gezeigt.

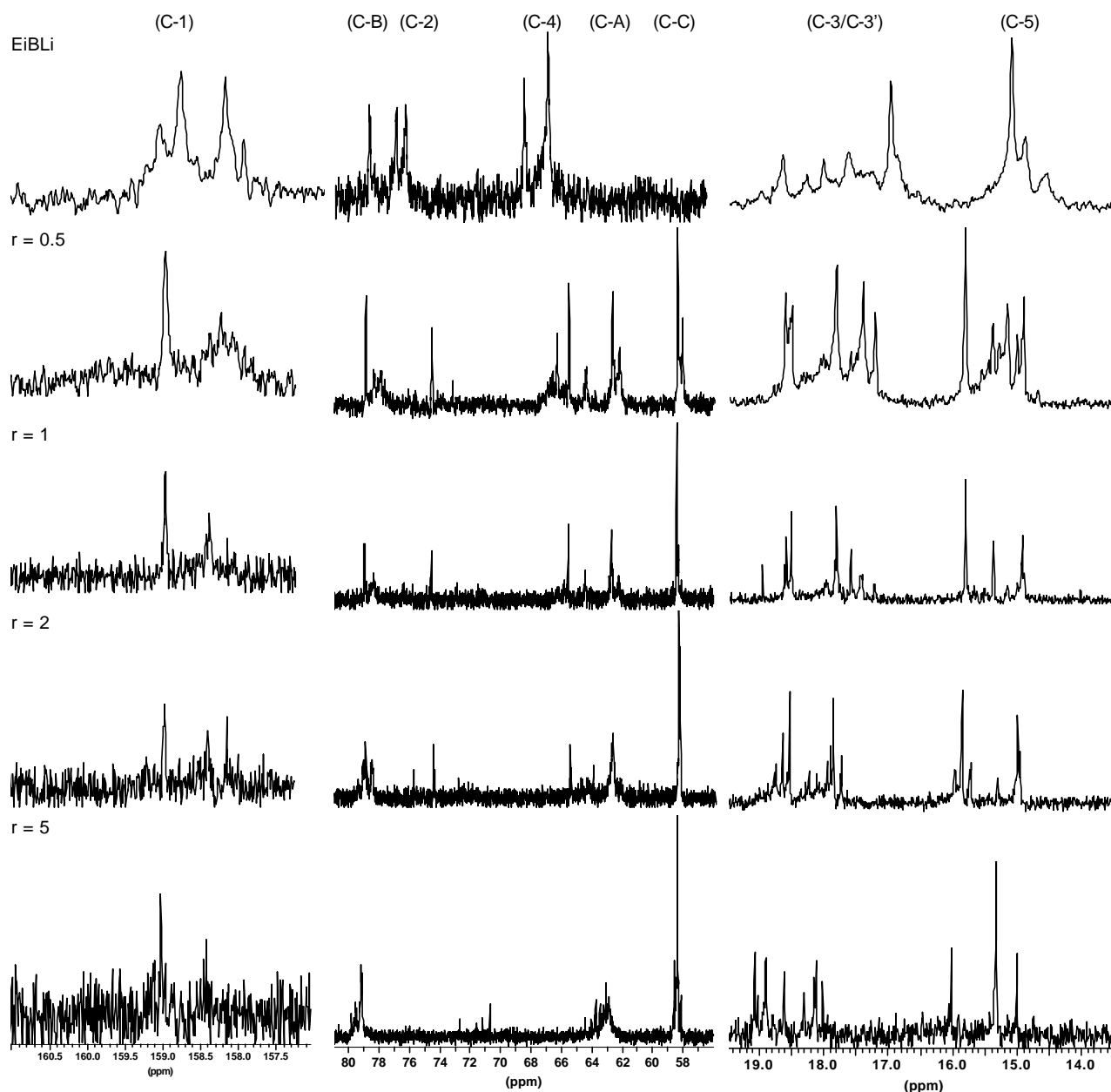


Abb. 4-9: ^{13}C -NMR-Spektren (500 MHz) in Toluol- d_8 bei $T = -20\text{ °C}$ von Ethyl- α -lithioisobutyrat und verschiedenen Mischungen von Esterenolat und Additiv ($r = [\text{LiOEM}]/[\text{EiBLi}]$). Signalfzuordnung: siehe Tabelle 4-4.

Tabelle 4-4: ^{13}C -NMR-Signale (500 MHz) für reines Ethyl- α -lithioisobutyrat sowie für verschiedene Mischungen aus Lithium-2-Methoxyethoxid und Ethyl- α -lithioisobutyrat in Toluol- d_6 bei $T = -20\text{ }^\circ\text{C}$ aus Abb. 4-9. Zuordnung der ^{13}C -NMR-Signale gemäß der in Schema 4-1 und Schema 4-2 angegebenen Nomenklatur.

$T = -20\text{ }^\circ\text{C}$	C-1	C-2	C-3/C-3'	C-4	C-5	C-A	C-B	C-C
a) Reinkomponenten	159.1	78.7	18.7	68.3	15.2	63.7	80.0	58.4
T = -40 $^\circ\text{C}$	158.9	76.9	18.3	66.7	15.0			
	158.3	76.3	18.0					
	158.1		17.7					
			17.1					
b) [LiOEM]/[EiBLi] = 0.5	159.0	76.2	18.9	67.1	16.0	63.0	79.1	58.6
	158.2	74.8	18.7	67.0	15.6	62.9	78.6	58.2
		74.7	18.2	66.8	15.3	62.4	78.3	
		73.4	17.6	66.5	15.2		78.0	
			17.4	65.7	15.1		77.8	
				64.6				
c) [LiOEM]/[EiBLi] = 1	159.0	76.5	19.1	66.3	16.0	62.9	79.1	58.6
	158.3	75.9	18.7	65.9	15.6	62.4	78.5	58.5
		74.7	18.0	65.7	15.1			58.5
		73.2	17.8	65.0				58.3
			17.6	64.6				
d) [LiOEM]/[EiBLi] = 2	159.0	75.9	18.9	65.7	16.1	63.6	79.6	58.6
	158.4	74.7	18.8	65.6	16.0	62.9	79.3	58.5
	158.1	74.6	18.7	65.0	15.9	62.4	79.2	
		72.9	18.1	64.9	15.5		79.1	
		72.7	17.9	64.6	15.1		78.7	
		72.4		64.5				
e) [LiOEM]/[EiBLi] = 5	159.3	72.9	19.2	64.5	16.1	63.6	79.9	58.7
	159.2	71.8	19.0	64.2	15.4	63.4	79.8	58.5
	158.6	71.3	18.7	63.9	15.1	63.2	79.7	58.3
		70.9	18.4			63.1	79.3	
			18.3			63.0	79.2	
			18.1					

Zunächst muß festgestellt werden, daß das Additiv kaum einen Einfluß auf den Carbonylkohlenstoff C-1 ausübt. Die Lage der Signale bleibt relativ konstant zwischen 159.1 ppm und 158.1 ppm, lediglich die Signalbreite variiert. Erschwert wird die Auswertung allerdings durch das schlechte Signal-Rauschverhältnis, wodurch die genaue Anzahl an Signalen schlecht festgelegt werden kann. Im Prinzip können die Spektren aber so gedeutet werden, als ob die Menge an Additiv entweder kaum einen Einfluß auf die elektronische Umgebung des C-1 ausübt, oder es entstehen neue Spezies, welche aber relativ ähnliche ^{13}C -NMR-Verschiebungswerte wie die ursprünglichen Strukturen besitzen.

Betrachtet man den Einfluß des Additivs auf den carbanionischen Kohlenstoff C-2, so muß festgestellt werden, daß schon geringe Mengen an Additiv eine Hochfeldverschiebung bewirken, die sich mit der Additivmenge kontinuierlich fortsetzt. Dies bedeutet, daß sich die Ladungsdichte am C-2 mit zunehmender Additivmenge erhöht, wenn von paramagnetischen Effekten abgesehen wird. Allerdings werden auch in Gegenwart eines hohen Additivüberschusses mehrere Signale (mindestens vier für $r = 5$) erhalten, so daß auf verschiedenartig aggregierte Spezies geschlossen werden muß, welche nebeneinander existieren.

Die Methylkohlenstoffe C-3 und C-3' bekommen durch die Zunahme der negativen Ladung am C-2 einen positiven Induktionseffekt und erfahren deshalb mit zunehmender Additivmenge eine leichte Tieffeldverschiebung (von 18.7-17.1 ppm für EiBLi auf 19.2-18.1 ppm für $r = 5$). Aufgrund der hohen Anzahl der Signale muß aber darauf geschlossen werden, daß die Bindung zwischen C-1 und C-2 ihren Doppelbindungscharakter beibehält.

Die Esterkohlenstoffe C-4 und C-5 werden ebenfalls von der Menge des Additivs beeinflusst. So erfährt der C-4 mit zunehmender Additivmenge eine Hochfeldverschiebung. Bei $r = 5$ überlagern die Signale mit dem C-A des Additivs. Durch die Zunahme der Ladung am C-4 erfährt der C-5 gegenüber dem reinen EiBLi eine leichte Tieffeldverschiebung, die aber kaum von der Additivmenge beeinflusst wird.

Betrachtet man die Signale des Additivs, so ist für keinen der Kohlenstoffe eine besonders ausgeprägte Verschiebung ($\Delta\delta < 1$ ppm) in Abhängigkeit von der Esterenolatmenge zu beobachten. Für jedes Kohlenstoffatom wird aber eine starke Signalaufspaltung erhalten, d.h. es gibt eine Vielzahl von Spezies im System.

Zusammenfassend läßt sich mit Hilfe der ^{13}C -NMR-Spektroskopie sagen, daß das Additiv mit dem Esterenolat eine Wechselwirkung eingeht. Dies geschieht bezüglich des Additivs nicht nur mit der Alkoholatgruppe, sondern im gleichen Maße mit der Ethergruppe, aufgrund der Vielzahl an Signalen im Bereich 77.0 - 80.0 ppm. Dies beweist, daß die Gruppe der Alkoxyalkoxide zurecht als σ/μ -Liganden bezeichnet werden.

Mit zunehmender Menge an Additiv erfährt das reaktive Zentrum des Ethyl- α -lithioisobutyrat - der Kohlenstoff C-2 - eine Hochfeldverschiebung, d.h. eine Zunahme der Ladung und damit eine steigende Reaktivität. Der C=C-Doppelbindungscharakter zwischen den Atomen C-1 und C-2 bleibt aber im wesentlichen erhalten, aufgrund der Signalmultiplizität des C-3 und C-3'. Weiterhin kann ausgesagt werden, daß aufgrund der Vielzahl an Signalen des C-2 keine einheitliche Spezies vorliegt. Es existieren vielmehr unterschiedlich aggregierte Spezies nebeneinander.

Um den Einfluß des Additivs auf EiBLi bei höheren Temperaturen zu prüfen, wurde eine weitere Serie von Spektren bei Raumtemperatur aufgenommen. Diese Temperatur wurde deshalb gewählt, da hier eine Zersetzung nur relativ langsam stattfindet. Dies wird im ^{13}C -NMR-Spektrum besonders deutlich durch das Signal bei ca. 14 ppm, welches dem C-5 des hydrolysierten Esterenolats entspricht. Eine Zersetzung ist zum Beispiel durch den Angriff des C-2 auf die Estergruppe eines weiteren EiBLi-Moleküls denkbar, wodurch es zur Alkoholatabspaltung ähnlich wie bei einer Backbiting-Reaktion kommt. Desweiteren werden neue Signale erhalten (z.B. bei ca. 61 ppm) die ebenfalls auf Nebenreaktionen (Abbruch) zurückgeführt werden. Eine genauere Erklärung der Signale wird am Ende des Kapitels 4.1.4 gegeben, es kann jedoch vorweggenommen werden, daß es sich hierbei um Methylenresonanzen von Alkoholaten und um ein Signal eines quartären Kohlenstoffs eines Abbruchproduktes handelt.

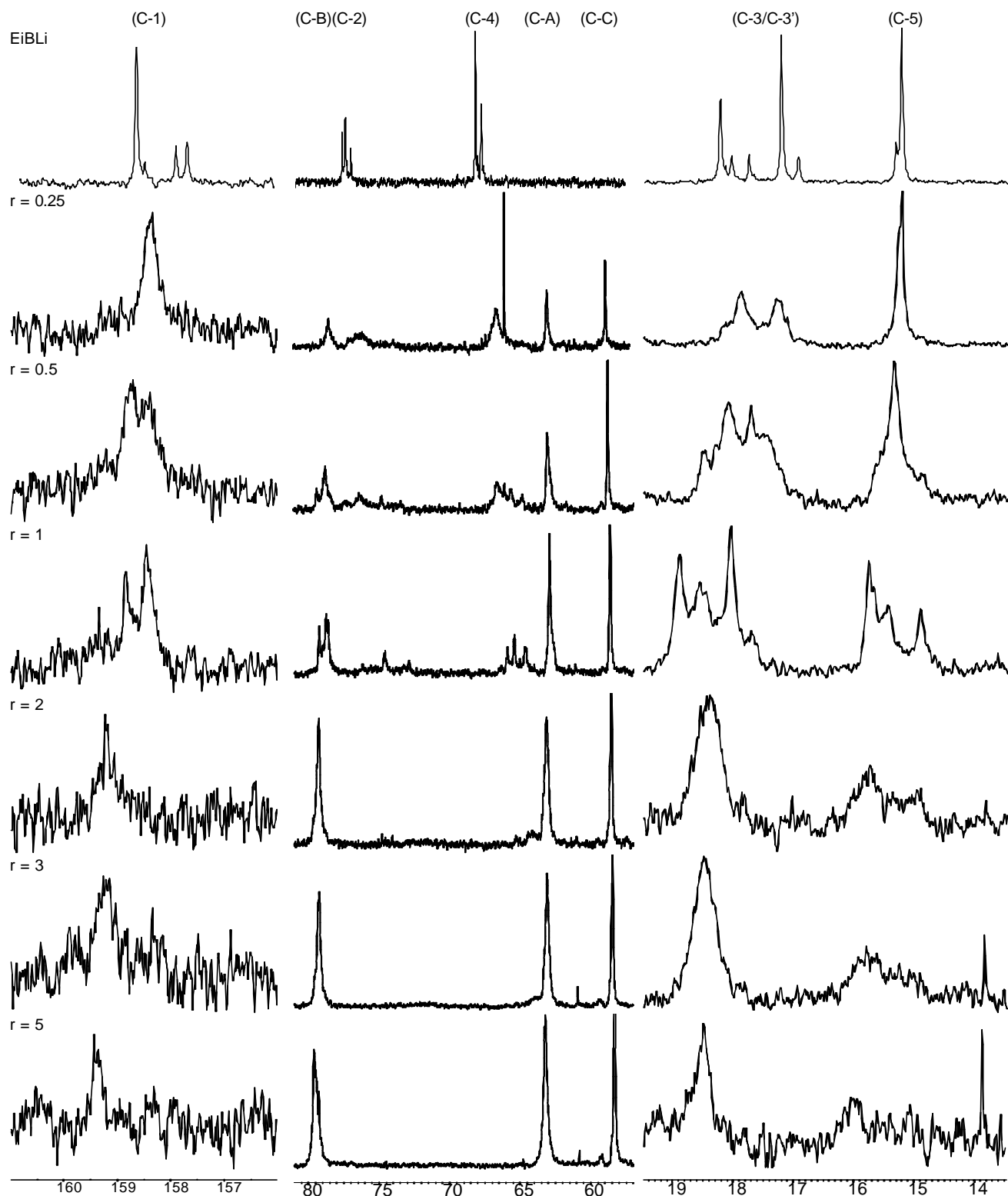


Abb. 4-10: ^{13}C -NMR-Spektren (400 MHz) in Toluol- d_8 bei Raumtemperatur von Ethyl- α -lithioisobutyrat sowie verschiedenen Mischungen von Esterenolat und Additiv ($r = [\text{LiOEM}]/[\text{EIBLi}]$). Signalzuordnung: siehe Tabelle 4-5.

Tabelle 4-5: ^{13}C -NMR-Signale (400 MHz) für reines Ethyl- α -lithioisobutyrat sowie für verschiedene Mischungen aus Lithium-2-Methoxyethoxid und Ethyl- α -lithioisobutyrat in Toluol- d_6 bei Raumtemperatur aus Abb. 4-10. Zuordnung der ^{13}C -NMR-Signale gemäß der in Schema 4-1 und Schema 4-2 angegebenen Nomenklatur.

T = 25 °C	C-1	C-2	C-3/C-3'	C-4	C-5	C-A	C-B	C-C
a) Reinkomponenten	159.2	77.5	18.3	67.4	15.4	63.7	80.0	58.4
	159.1	77.2	18.2	67.2	15.3			
	158.6	76.8	18.1	66.9				
	158.4		17.8	66.2				
			17.3					
		17.0						
b) [LiOEM]/[EiBLi] = 0.25	158.3	76.9	18.0	67.0	15.4	62.5	78.5	58.3
		76.1	17.4	66.2				
				65.6				
c) [LiOEM]/[EiBLi] = 0.5	159.2	77.2	18.5	66.3	15.5	62.7	79.2	58.3
	158.7	76.2	18.3	65.7		62.5	79.0	
	158.6	74.5	18.1	65.2			78.6	
	158.4	73.2	17.8	64.5				
	158.2		17.5					
d) [LiOEM]/[EiBLi] = 1	159.4	76.1	18.5	66.1	15.7	62.7	79.2	58.3
	158.9	75.5	18.2	65.7	15.5		79.0	
	158.5	74.5	17.8	65.2	15.0		78.7	
		73.1	15.5	64.8			78.6	
		72.8		64.5				
e) [LiOEM]/[EiBLi] = 2	159.3	74.7	18.4	65.2	15.8	63.0	79.3	58.3
	159.2	74.0		64.3	15.0			
	159.0			64.0				
f) [LiOEM]/[EiBLi] = 3	159.2	-	18.8	65.3	15.8	63.0	79.3	58.3
	158.3			63.6	15.2			
g) [LiOEM]/[EiBLi] = 5	159.4	-	18.5	64.8	16.1	63.2	79.6	58.3
							79.3	

Ein deutlich stärkerer Effekt des Additivs auf die ^{13}C -NMR-Verschiebungen des EiBLi ist bei Raumtemperatur zu erkennen. Bei einem Verhältnis von $r = 0.25$ scheinen die zunächst unterschiedlich vorliegenden Spezies des EiBLi in Koaleszenz miteinander zu stehen, da alle Signale stark verbreitert erscheinen. Dabei wird das intensive und starke Signal bei $\delta = 65.6$ ppm als Spike gewertet. Bei einem Verhältnis von $r = 0.5$ werden die Signale wieder aufgespalten und erfahren eine Verschiebung nach höherem Feld. Es müssen demnach mit zunehmenden Additivgehalt neue Spezies gebildet werden.

Der Carbonylkohlenstoff C-1 erfährt mit zunehmender Menge an Additiv wieder eine Tieffeldverschiebung, was einer Verminderung der Ladungsdichte entspricht. Das Signal erscheint zusätzlich verbreitert, so daß vermutet werden muß, daß verschiedene Spezies im schnellen Austausch nebeneinander vorliegen. Das reaktive Zentrum des EiBLi, der Kohlenstoff C-2, erfährt wiederum mit zunehmender Menge an Additiv eine Hochfeldverschiebung. Hinzu kommt, daß das Signal sehr breit wird und dadurch im Rauschen verschwindet. Spätere Ergebnisse werden zeigen, daß sich die C-2-Kohlenstoffe bei Raumtemperatur in Koaleszenz befinden (Kapitel 4.1.4).

Die Methylkohlenstoffe C-3 und C-3' sind ab einem Verhältnis von $r = 2$ nicht mehr voneinander zu unterscheiden, d.h. sie sehen im Schnitt die gleiche elektronische Umgebung. Dies kommt einer schnellen Drehbarkeit um die C-C-Bindungsachse zwischen C-1 und C-2 gleich. Dieser Bindung muß demnach mit zunehmendem Additivgehalt ein stärkerer Einfachbindungscharakter zugesprochen werden, was sich mit der Vergrößerung der Ladungsdichte am C-2 deckt. Die Kohlenstoffe des Esters, C-4 und C-5, zeigen bei einem Verhältnis von $r = 2$ ebenfalls Koaleszenz. Wie bei den ^{13}C -NMR-Untersuchungen bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$, wächst der C-4 Kohlenstoff in das C(A) Signal des Additivs hinein.

Die Kohlenstoffe des Additivs zeigen durchweg breite Signale. Die Methoxygruppe, C-(C), erscheint stets als Singulett. Der Alkoxykohlenstoff C-(B) zeigt ebenfalls für $[\text{LiOEM}]/[\text{EiBLi}] \geq 2$ Verhältnisse ein breites Signal. Für Verhältnisse von $r < 2$ werden mehrere Signale gefunden, die den Einbezug der Ethergruppe in die Koordination mit dem aktiven Komplex bestätigen. Ähnliches Verhalten wird für den Kohlenstoff C-(A) gefunden, der für Verhältnisse $r < 2$ deutliche Schultern aufweist, für höhere Verhältnisse dann aber als breites Singulett erscheint. Vermutlich stammen die breiten Additivsignale von verschiedenen Strukturen, die miteinander in Koaleszenz stehen. So glaubten Wang et al.⁷³ gefunden zu haben, daß es zur Ausbildung eines Komplexes von 2 LiOEM·MiBLi kommt. Dabei zeigt überschüssiges Additiv ähnliche ^{13}C -NMR-Verschiebungen wie die im Komplex „gebundenen“ Additivmoleküle. Es könnte demnach durchaus möglich sein, daß die breiten Additivresonanzen sowohl von verschiedenen Aggregaten als auch von ungebundenen Additivmolekülen stammen. Dabei ist ein schneller Austausch der Moleküle möglich.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß mit zunehmendem Additivgehalt zunächst neue unterschiedliche Spezies gebildet werden. Dabei zeigen die Spezies mit zunehmendem Additivgehalt eine vergrößerte Ladungsdichte am reaktiven Zentrum. Für eine Ladungstrennung entlang der ursprünglichen C-1/C-2-Doppelbindung spricht auch eine Hochfeldverschiebung des α -Kohlenstoff und eine gleichzeitige Tieffeldverschiebung des Carbonylkohlenstoff. Dadurch erhält die Bindung stärker den Charakter einer Einfachbindung. Dies ist wiederum konform mit den Signalen der Methylkohlenstoffe C-3 und C-3', welche ab einem Verhältnis von $r \geq 2$ ein breites Singulett zeigen und somit im Schnitt gleiche elektronische Umgebung vorfinden. Dies kann nur auf eine Rotation um eben diese Einfachbindungsachse zurückgeführt werden. Aufgrund der Koaleszenz verschwindet das C-2 Signal des Esterenolats im Rauschen der Grundlinie. Hierauf wird noch einmal im Kapitel 4.1.4 eingegangen.

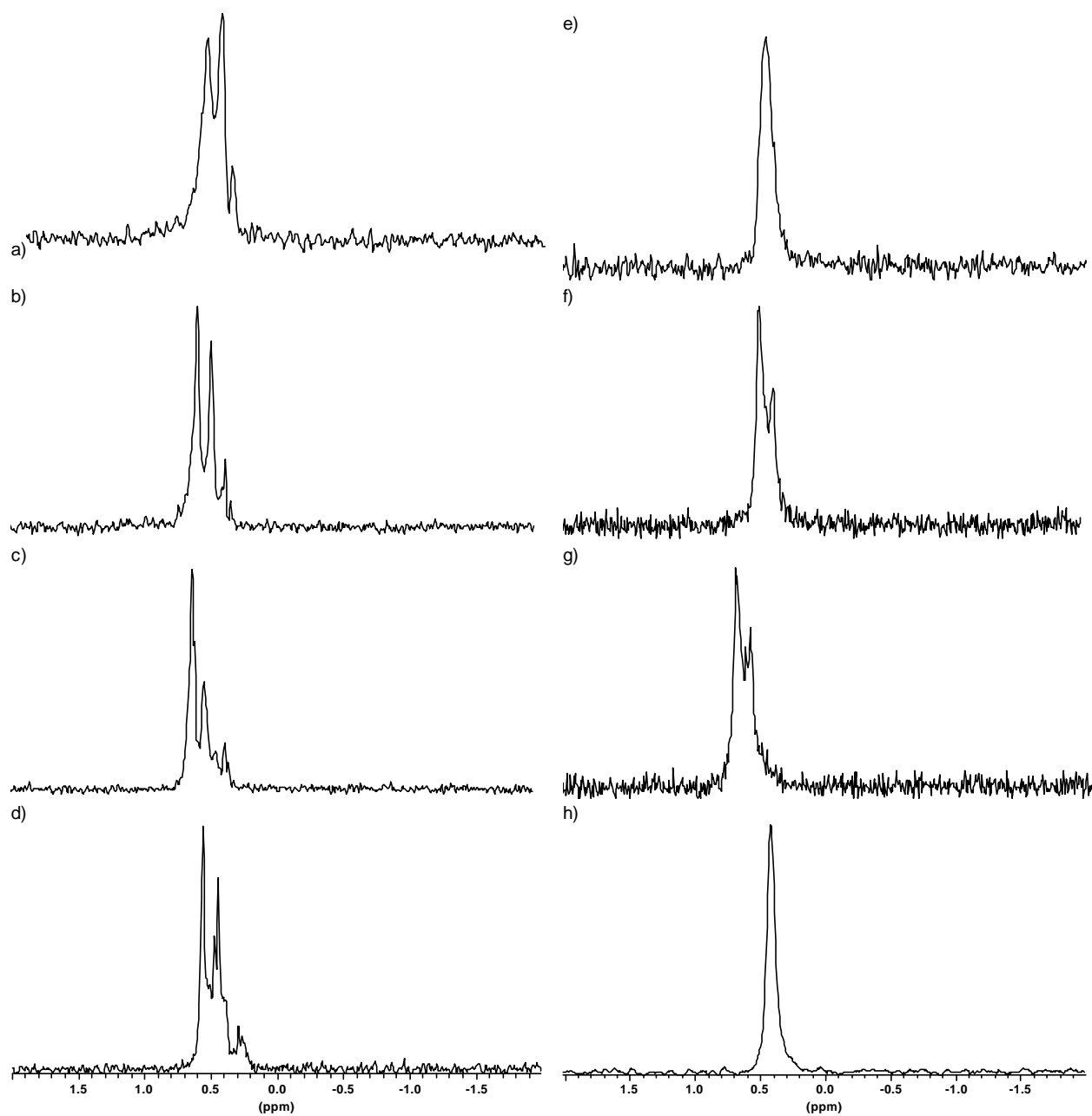


Abb. 4-11: ⁶Li-NMR-Spektren (500 MHz) in Toluol-d₈ bei T = -20 °C (a bis d) und bei T = 27 °C (e bis h). Bedingungen und Signalzuordnung siehe Tabelle 4-6.

Tabelle 4-6: ⁶Li-NMR-Signale (500 MHz) für verschiedenen Verhältnisse von Lithium-2-Methoxyethoxid und Ethyl- α -lithioisobutyrat in Toluol-d₈ aus Abb. 4-11.

r		T = -20 °C	T = 27 °C
0.5	a)	$\delta = (0.57), (0.47), (0.38)$	e) $\delta = (0.45)$
1	b)	$\delta = (0.71), (0.56), (0.46), (0.35), (0.31)$	f) $\delta = (0.49), (0.38)$
2	c)	$\delta = (0.62), (0.53), (0.44), (0.37), (0.34)$	g) $\delta = (0.69), (0.62), (0.58)$
5	d)	$\delta = (0.56), (0.47), (0.45), (0.29)$	h) $\delta = (0.42)$

Die ^6Li -NMR-Spektren bekräftigen im wesentlichen die Ergebnisse aus der ^{13}C -NMR-Spektroskopie. Die Vielzahl der Signale zeigt, daß bei tiefen Temperaturen stets verschieden aggregierte Spezies nebeneinander vorliegen. Durch die Zugabe von weiterem Additiv zum Esterenolat werden neue, unterschiedlich strukturierte Spezies gebildet, da sich sowohl die Signallagen als auch die Intensitäten verändern. Die gleiche Beobachtung trifft für die Spektren bei 27 °C zu. Bei geringen Mengen an LiOEM ($r = 0.25$) scheint aufgrund eines breiten Signals (mit Schultern) ein schneller Austausch der Spezies vorzuliegen, was die ^{13}C -NMR-Ergebnisse stützt. Mit zunehmenden Additivgehalt erscheinen jedoch neue Signale, d.h. es bilden sich neue, unterschiedlich strukturierte Komplexe. Bei einem Verhältnis von $[\text{LiOEM}]/[\text{EiBLi}] = 5$ wird schließlich wieder ein Signal erhalten, was entweder auf eine einheitliche Spezies hinweist, oder auf mehrere Spezies deutet, die im schnellen Austausch miteinander stehen.

4.1.4 Untersuchungen in Abhängigkeit von der Temperatur

Schließlich soll mit Hilfe der ^{13}C - und ^6Li -NMR-Spektroskopie untersucht werden, welchen Einfluß die Temperatur auf die Aggregation des lebenden Kettenendes ausübt. Hierzu wurden drei verschiedene Verhältnisse von Additiv zu Esterenolat hergestellt ($r = 0.5, 2, 5$) und in Abhängigkeit von der Temperatur zwischen -80 °C und +40 °C untersucht.

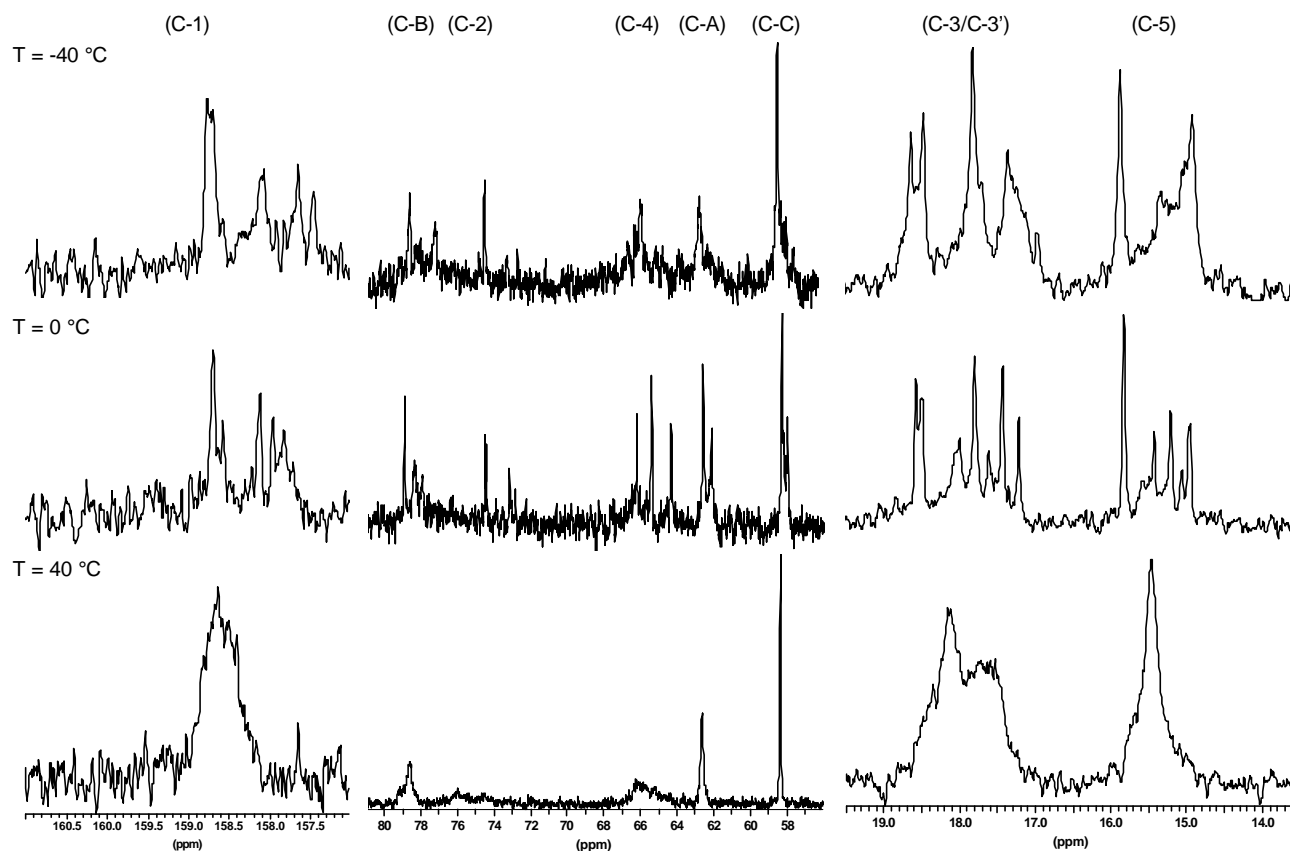


Abb. 4-12: ^{13}C -NMR-Spektren (400 MHz) von $[\text{LiOEM}]/[\text{EiBLi}] = 0.5$ in Toluol-d_8 bei verschiedenen Temperaturen. Signalzuordnung: siehe Tabelle 4-7.

Tabelle 4-7: ^{13}C -NMR-Signale (400 MHz) einer $[\text{LiOEM}]/[\text{EiBLi}] = 0.5$ Probe in Toluol- d_8 aus Abb. 4-12 in Abhängigkeit von der Temperatur. Zuordnung der ^{13}C -NMR-Signale gemäß der in Schema 4-1 und Schema 4-2 angegebenen Nomenklatur.

$[\text{LiOEM}]/[\text{EiBLi}] = 0.5$	C-1	C-2	C-3/C-3'	C-4	C-5	C-A	C-B	C-C
T = -40 °C	158.8	74.8	18.6	66.5	15.8	62.6	78.7	58.3
	158.1	74.4	18.4	66.1	15.3		77.2	58.1
	157.7	73.2	17.8	65.8	14.9			57.8
	157.5	72.6	17.3					
		71.1	16.9					
T = 0 °C	158.7	74.5	18.5	66.2	15.8	63.4	78.8	58.3
	158.6	73.2	18.0	65.4	15.4	62.2	78.4	58.0
	158.1	72.8	17.8	64.4	15.2		77.9	
	158.0	72.3	17.4		15.0			
	157.8		17.2		14.9			
T = 30 °C	158.6	76.0	18.1	66.2	15.4	62.6	79.6	58.3
	158.5		17.6	65.2				
	158.4							
	157.6							

Werden die ^{13}C -NMR-Spektren in Abhängigkeit von der Temperatur miteinander verglichen, so kann im wesentlichen festgestellt werden, daß die Lage der Signale konstant bleibt, aber eine Signalverbreiterung im Temperaturbereich $0\text{ °C} \leq T \leq +40\text{ °C}$ erhalten wird. Die Signalverbreiterung ist auf die zunehmende Austauschgeschwindigkeit der jeweiligen Komplexe untereinander zurückzuführen. Auch die ^6Li -NMR-Spektren zeigen bei tiefer Temperatur noch eine Vielzahl an unterschiedlich gebundenen Lithium-Atomen, wohingegen bei $T = 0\text{ °C}$ nur noch zwei Signale erhalten werden. Diese beiden Signale zeigen bei 30 °C deutliche Koaleszenz. Mit steigender Temperatur werden demnach keine neuen Komplexe gebildet, es findet aber ein schnellerer Austausch der Spezies untereinander statt.

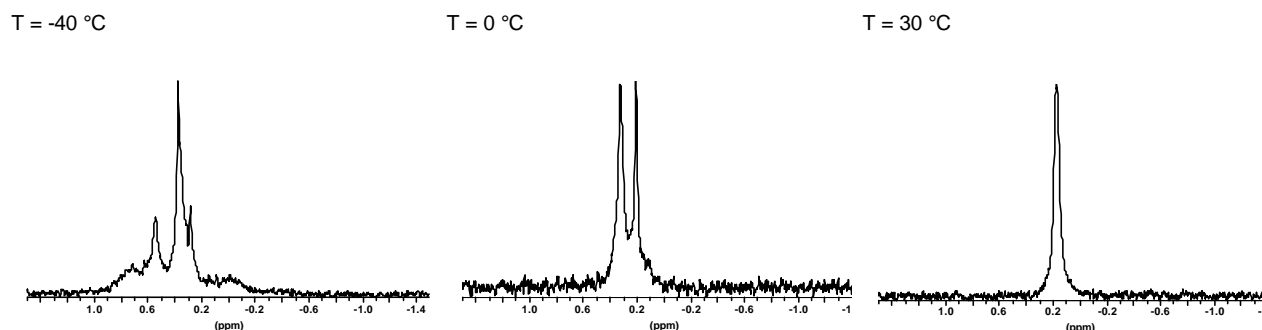


Abb. 4-13: ^6Li -NMR-Spektren (400 MHz) einer $[\text{LiOEM}]/[\text{EiBLi}] = 0.5$ Probe in Toluol- d_8 bei $T = -40\text{ °C}$: $\delta = 0.71, 0.54, 0.38, 0.28, 0.15, 0.09, 0.01$; bei $T = 0\text{ °C}$: $\delta = 0.33, 0.21, 0.12$ und bei $T = +30\text{ °C}$: $\delta = 0.17$.

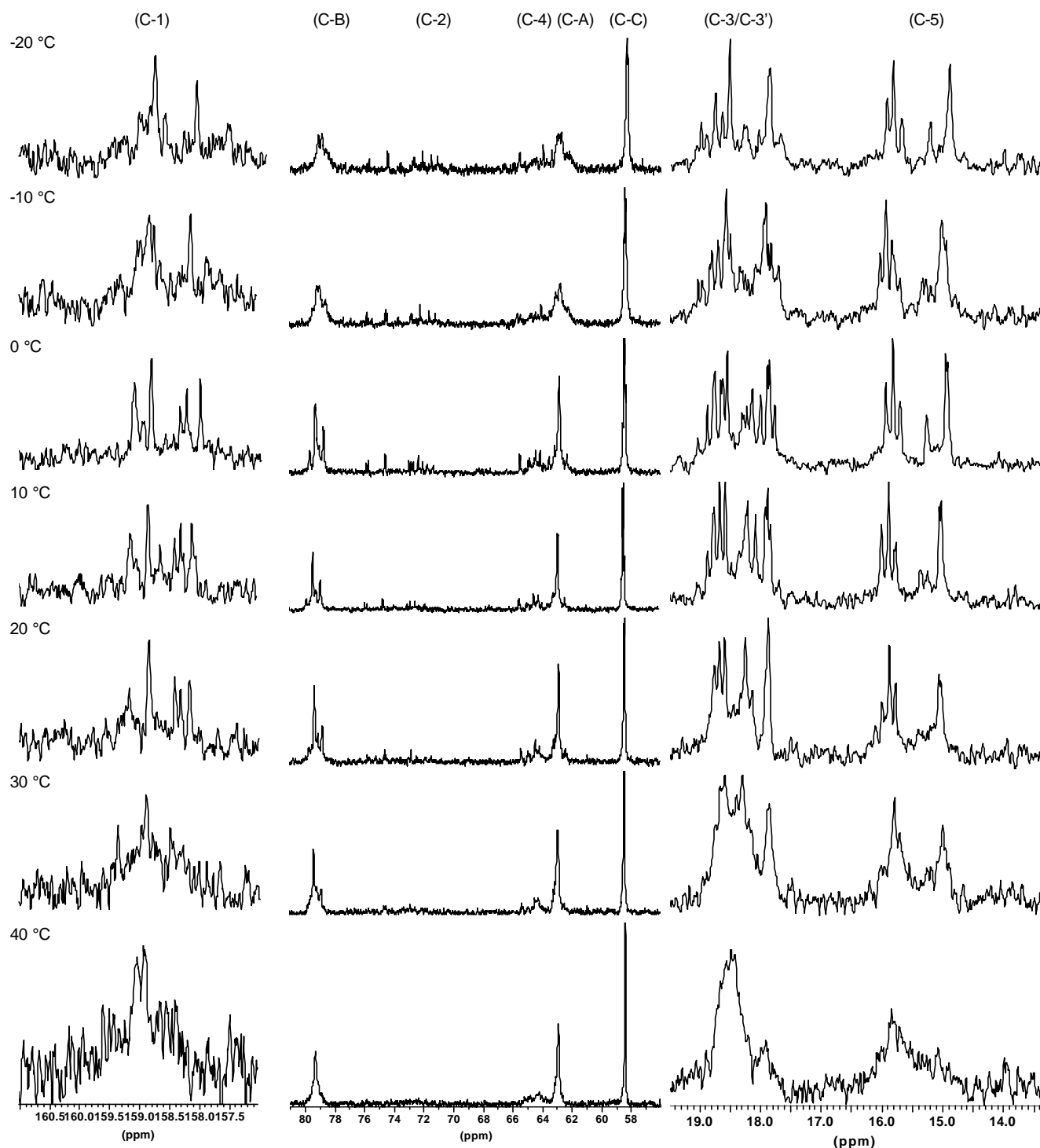


Abb. 4-14: ^{13}C -NMR-Spektren (400 MHz) von $[\text{LiOEM}]/[\text{EiBLi}] = 2$ in Toluol- d_8 bei verschiedenen Temperaturen. Signalzuordnung siehe Tabelle 4-8.

Tabelle 4-8: ^{13}C -NMR-Signale (400 MHz) einer $[\text{LiOEM}]/[\text{EiBLi}] = 2$ Probe in Toluol- d_8 aus Abb. 4-14 in Abhängigkeit von der Temperatur. Zuordnung der ^{13}C -NMR-Signale gemäß der in Schema 4-1 und Schema 4-2 angegebenen Nomenklatur.

$[\text{LiOEM}]/[\text{EiBLi}] = 2$	C-1	C-2	C-3/C-3'	C-4	C-5	C-A	C-B	C-C
T = -20 °C	158.8	77.3	19.0	65.6	16.0	62.9	79.1	58.4
	158.6	75.7	18.8	64.0	15.9	62.8	78.9	58.3
	158.1	74.4	18.6		15.8		78.6	
		72.7	18.1		15.3			
		72.1	17.6		15.0			
		71.5						
	71.1							
T = -10 °C	158.8	75.7	19.0	65.6	16.0	63.4	79.0	58.3
	158.7	74.4	18.8	64.7	15.9	63.0	78.8	58.3
	158.1	72.7	18.7	64.0	15.8	62.7	78.5	58.3
		72.1	18.6		15.0			
		71.5	17.9		14.9			
		71.1	17.8					
T = 0 °C	159.1	75.7	18.9	65.4	16.0	63.4	79.5	58.5
	158.8	75.6	18.8	65.1	15.9	63.1	79.2	58.4
	158.4	74.5	18.7	64.9	15.8	62.7	78.6	58.4
	158.2	74.4	18.6	64.7	15.4	62.3		58.3
	158.0	72.9	18.2		15.0			
		72.7	18.0					
		72.6	17.9					
		72.3	17.8					
		72.0						
		71.7						
	71.2							
T = 10 °C	159.1	75.7	18.9	65.4	16.0	63.1	79.6	58.4
	158.8	75.6	18.8	65.3	15.9	62.8	79.2	58.4
	158.6	74.5	18.7	64.4	15.8	62.3	79.0	58.3
	158.4	74.4	18.6	64.1	15.1		78.7	58.3
	158.3	72.9	18.2		15.0			
	158.1	72.7	17.9					
		72.3	17.8					
		72.0						
	71.8							
T = 20 °C	159.2	75.7	18.8	65.3	16.0	63.1	79.6	58.4
	158.9	74.5	18.7	64.9	15.9	63.0	79.2	58.4
	158.4	74.4	18.6	64.4	15.8	62.8	79.0	
	158.3	72.7	18.2	64.1	15.1		78.7	
	158.2	72.4	18.1		15.0			
		17.9						
T = 30 °C	159.4	74.6	18.6	65.3	15.9	62.8	79.3	58.4
	158.9	74.4	18.3	64.4	15.1		78.8	
	158.5	72.8	17.9	64.2				
T = 40 °C	159.0	-	18.5	65.2	15.8	62.9	79.3	58.4
	158.9			64.8				
				64.2				
				63.8				

Die Probe mit Additiv/Esterenolatverhältnis von $r = 2$ zeigt gleiches Temperaturverhalten wie die Probe mit dem Verhältnis $[\text{LiOEM}]/[\text{EiBLi}] = 0.5$. Die ^{13}C -NMR-Shifts bleiben im wesentlichen unverändert, allerdings wird eine deutliche Signalverbreiterung sichtbar. Der Austausch der verschiedenen Spezies nimmt auch bei diesem Verhältnis mit steigender Temperatur zu. Dieses Verhalten wird ebenso durch die ^6Li -NMR-Untersuchungen bestätigt, die ab einer Temperatur von $T = 30\text{ °C}$ Koaleszenz zeigen.

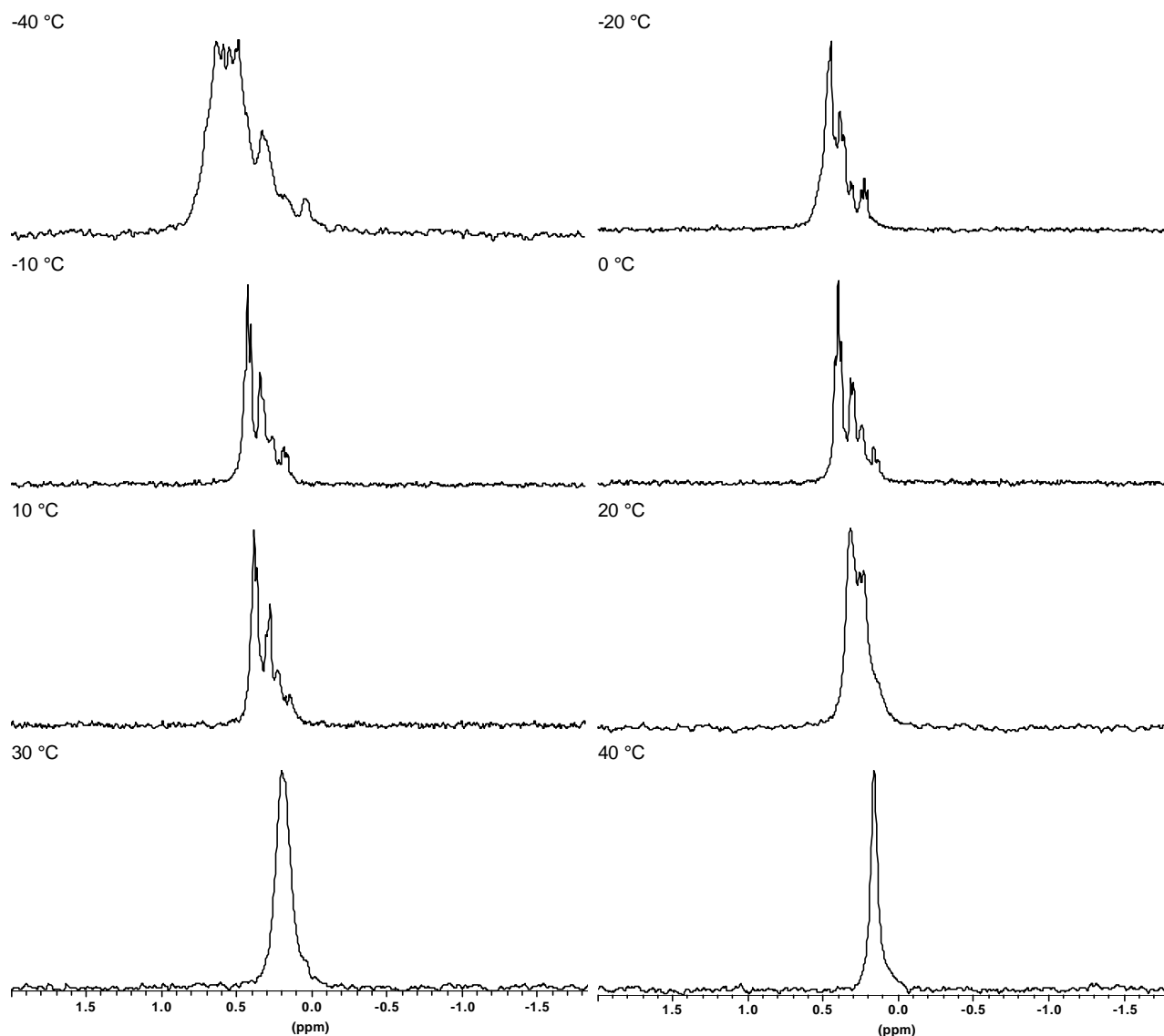


Abb. 4-15: ⁶Li-NMR-Spektren (400 MHz) einer [LiOEM]/[EiBLi] = 2 Probe in Toluol-d₈ in Abhängigkeit von der Temperatur. Signalzuordnung siehe Tabelle 4-9.

Tabelle 4-9: ⁶Li-NMR-Signale (400 MHz) einer [LiOEM]/[EiBLi] = 2 Probe in Toluol-d₈ aus Abb. 4-15 in Abhängigkeit von der Temperatur.

[LiOEM]/[EiBLi] = 2	δ(ppm)
T = -40 °C	(0.55, 0.51, 0.47, 0.40), (0.24), (0.08), (-0.06)
T = -20 °C	(0.37), (0.31, 0.28), (0.23, 0.21), (0.15, 0.13, 0.11)
T = -10 °C	(0.35, 0.33), (0.27), (0.18), (0.10, 0.09, 0.08)
T = 0 °C	(0.34, 0.32, 0.30), (0.23, 0.21), (0.16), (0.07, 0.04)
T = 10 °C	(0.30, 0.28), (0.19), (0.14), (0.05)
T = 20 °C	(0.25), (0.19), (0.16)
T = 30 °C	(0.20)
T = 40 °C	(0.16)

Abb. 4-16 zeigt die Temperaturabhängigkeit einer Probe mit [LiOEM]/[EiBLi] = 5.

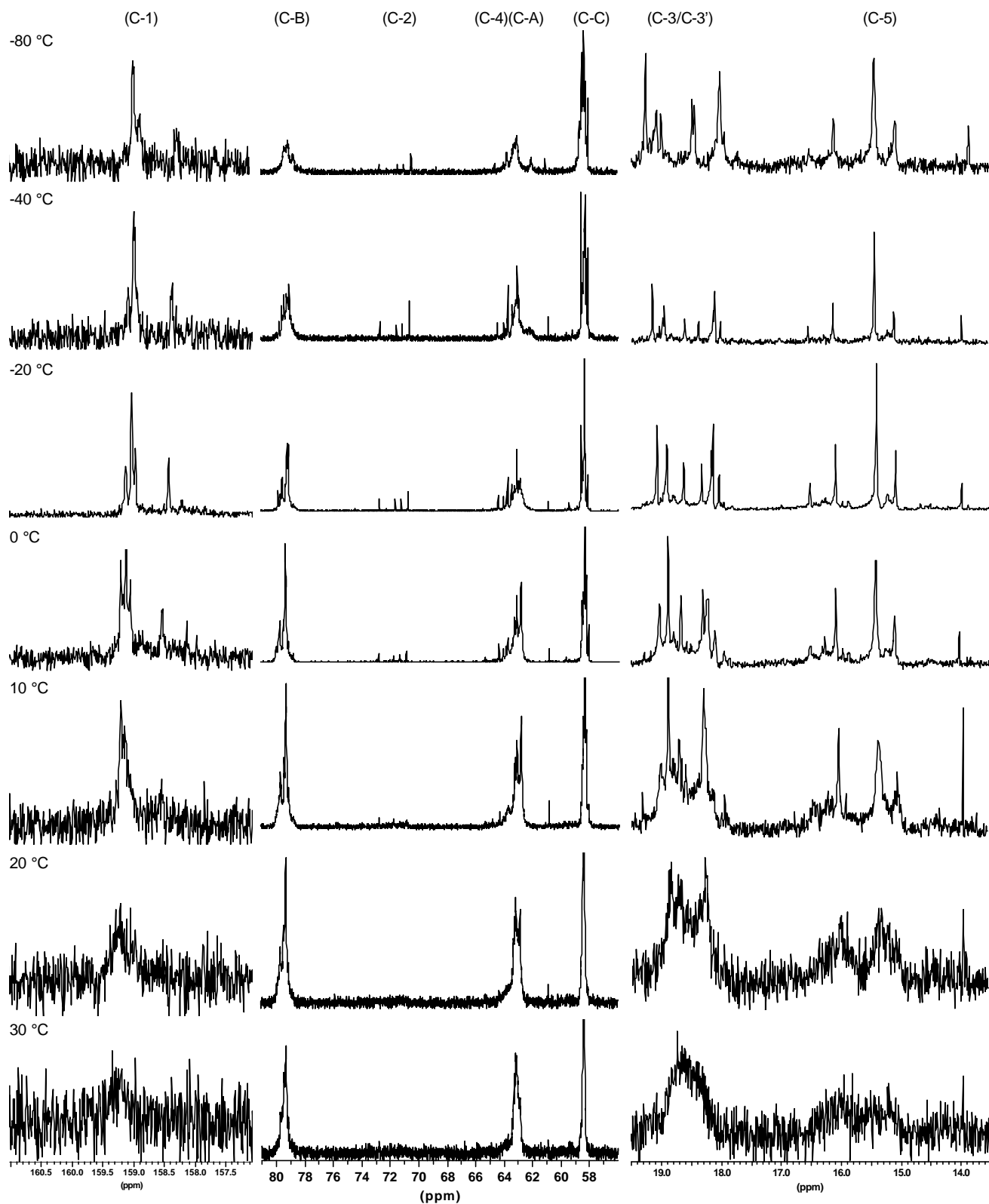


Abb. 4-16: ^{13}C -NMR-Spektren (500 MHz) von $[\text{LiOEM}]/[\text{EiBLi}] = 5$ in Toluol-d_8 in Abhängigkeit von der Temperatur. Signalzuordnung siehe Tabelle 4-10.

Auch die Probe mit einem Verhältnis von $[\text{LiOEM}]/[\text{EiBLi}] = 5$ zeigt bei Zunahme der Temperatur eine allgemeine Signalverbreiterung. Die Lage der Signale wird dagegen wiederum nicht beeinflusst. Die Signale des C-2 Kohlenstoffs verschwinden im Rauschen aufgrund der starken

Signalverbreiterung. Bei $T = 30\text{ °C}$ herrscht Koaleszenz. Im ${}^6\text{Li}$ -NMR-Spektrum ist dies schon bei $T = 10\text{ °C}$ der Fall, aufgrund der kleineren Verschiebungsdifferenzen. Im ${}^{13}\text{C}$ -NMR tritt bei 60.9 ppm ein schwaches Signal auf, was vermutlich dem C-4 des Abbruchproduktes (Methylenkohlenstoff) zugeordnet werden muß. Der Grund liegt im Alter der Probe (die Probe wurde in Mainz gemischt, entgast und abgeschmolzen, trockeneisgekühlt nach Erlangen transportiert und dort über einen Zeitraum von drei Tagen vermessen. Hierbei geht ein kleiner Teil des EiBLi die erwähnten Nebenreaktionen (Angriff auf die Estercarbonylgruppe) ein.

Tabelle 4-10: ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Signale (500 MHz) einer $[\text{LiOEM}]/[\text{EiBLi}] = 5$ Probe in Toluol- d_6 aus Abb. 4-16 in Abhängigkeit von der Temperatur. Zuordnung der ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Signale gemäß der in Schema 4-1 und Schema 4-2 angegebenen Nomenklatur.

$[\text{LiOEM}]/[\text{EiBLi}] = 5$	C-1	C-2	C-3/C-3'	C-4	C-5	C-A	C-B	C-C
T = -80 °C /	158.8	77.3	19.0	65.6	16.0	62.9	79.1	58.4
	158.6	75.7	18.8	64.0	15.9	62.8	78.9	58.3
	158.1	74.4	18.6		15.8		78.6	
		72.7	18.1		15.3			
		72.1	17.6		15.0			
		71.5						
	71.1							
T = -40 °C	158.8	75.7	19.0	65.6	16.0	63.4	79.0	58.3
	158.7	74.4	18.8	64.7	15.9	63.0	78.8	58.3
	158.1	72.7	18.7	64.0	15.8	62.7	78.5	58.3
		72.1	18.6		15.0			
		71.5	17.9		14.9			
		71.1	17.8					
T = -20 °C	159.1	75.7	18.9	65.4	16.0	63.4	79.5	58.5
	158.8	75.6	18.8	65.1	15.9	63.1	79.2	58.4
	158.4	74.5	18.7	64.9	15.8	62.7	78.6	58.4
	158.2	74.4	18.6	64.7	15.4	62.3		58.3
	158.0	72.9	18.2		15.0			
		72.7	18.0					
		72.6	17.9					
		72.3	17.8					
		72.0						
		71.7						
	71.2							
T = 0 °C	159.1	75.7	18.9	65.4	16.0	63.1	79.6	58.4
	158.8	75.6	18.8	65.3	15.9	62.8	79.2	58.4
	158.6	74.5	18.7	64.4	15.8	62.3	79.0	58.3
	158.4	74.4	18.6	64.1	15.1		78.7	58.3
	158.3	72.9	18.2		15.0			
	158.1	72.7	17.9					
		72.3	17.8					
		72.0						
	71.8							
T = 10 °C	159.2	75.7	18.8	65.3	16.0	63.1	79.6	58.4
	158.9	74.5	18.7	64.9	15.9	63.0	79.2	58.4
	158.4	74.4	18.6	64.4	15.8	62.8	79.0	
	158.3	72.7	18.2	64.1	15.1		78.7	
	158.2	72.4	18.1		15.0			
			17.9					
T = 20 °C	159.4	74.6	18.6	65.3	15.9	62.8	79.3	58.4
	158.9	74.4	18.3	64.4	15.1		78.8	
	158.5	72.8	17.9	64.2				
T = 30 °C	159.0	-	18.5	65.2	15.8	62.9	79.3	58.4
	158.9			64.8				
				64.2				
				63.8				

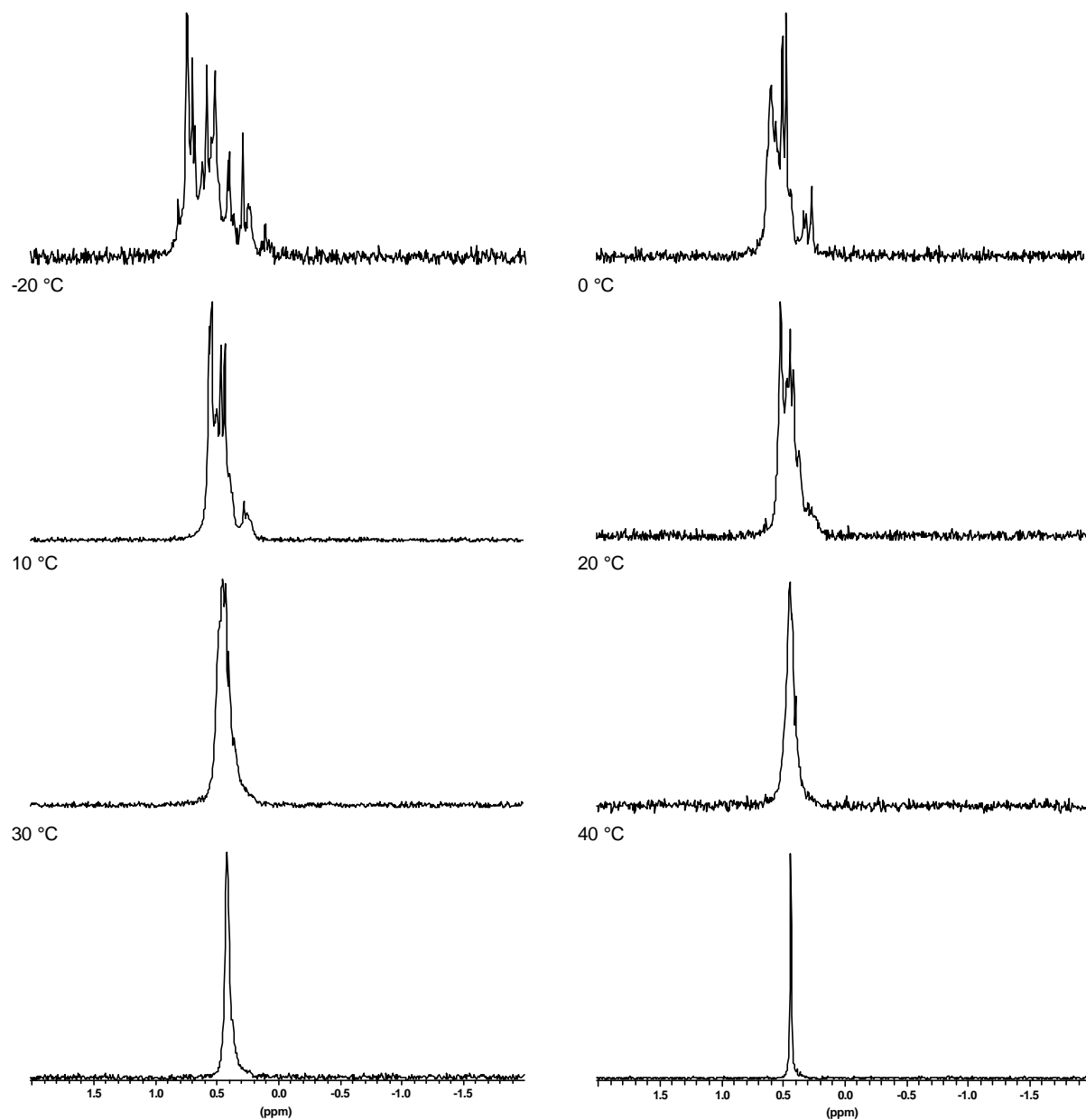


Abb. 4-17: ⁶Li-NMR-Spektren (500 MHz) einer [LiOEM]/[EiBLi] = 5 Probe in Toluol-d₈ in Abhängigkeit von der Temperatur
 Signalzuordnung siehe Tabelle 4-11.

Tabelle 4-11: ⁶Li-NMR-Signale (500 MHz) einer [LiOEM]/[EiBLi] = 5 Probe in Toluol-d₈ aus Abb. 4-17.

[LiOEM]/[EiBLi] = 5	δ (ppm)
T = -80 °C	(0.82, 0.75, 0.70, 0.68), (0.62, 0.59, 0.52), (0.42, 0.40), (0.34), (0.29, 0.25), (0.11)
T = -40 °C	(0.57, 0.54), (0.48, 0.45), (0.39), (0.21), (0.31, 0.29), (0.24)
T = -20 °C	(0.55, 0.54), (0.49), (0.46, 0.43), (0.27, 0.25)
T = 0 °C	(0.51), (0.43, 0.41), (0.36), (0.29)
T = 10 °C	(0.61, 0.45, 0.42, 0.40, 0.35)
T = 20 °C	(0.43, 0.38)
T = 30 °C	(0.42)
T = 40 °C	(0.45)

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß bei allen drei Additiv/Esterenolatmischungen mit steigender Temperatur lediglich eine Signalverbreiterung in den ^{13}C -NMR-Spektren aufgrund von dynamischen Prozessen beobachtet wird. Daraufhin muß gefolgert werden, daß der Austausch der Spezies untereinander mit steigender Temperatur stark zunimmt. Ferner werden keine neuen Signale in Abhängigkeit von der Temperatur gefunden, d.h. es kommt nicht zur Bildung von neuen Spezies, es sei denn, es wird nur eine so geringe Menge gebildet, die im NMR-Spektrum nicht zu erkennen ist oder von einem anderen Signal überdeckt wird.

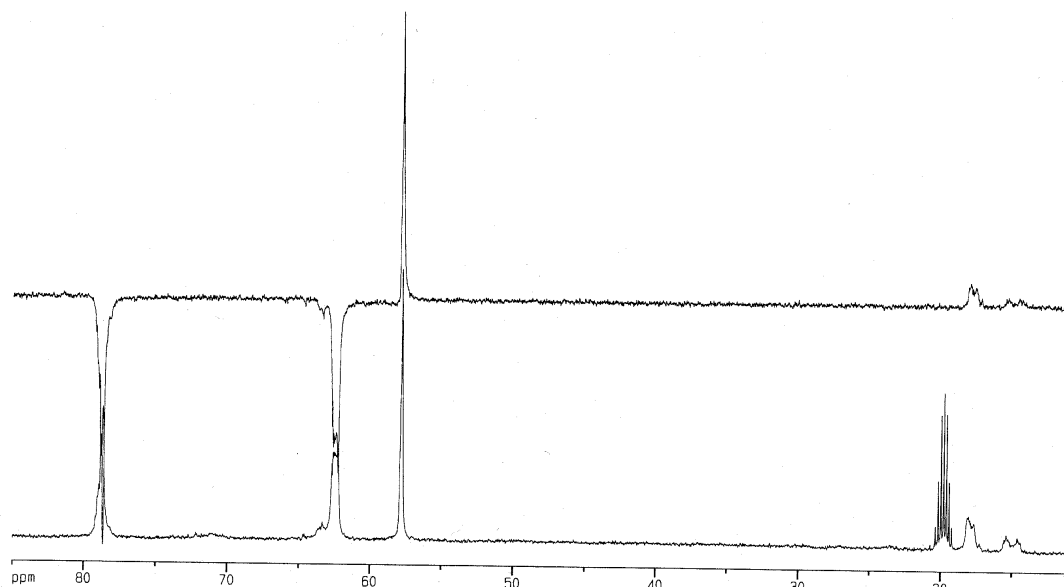
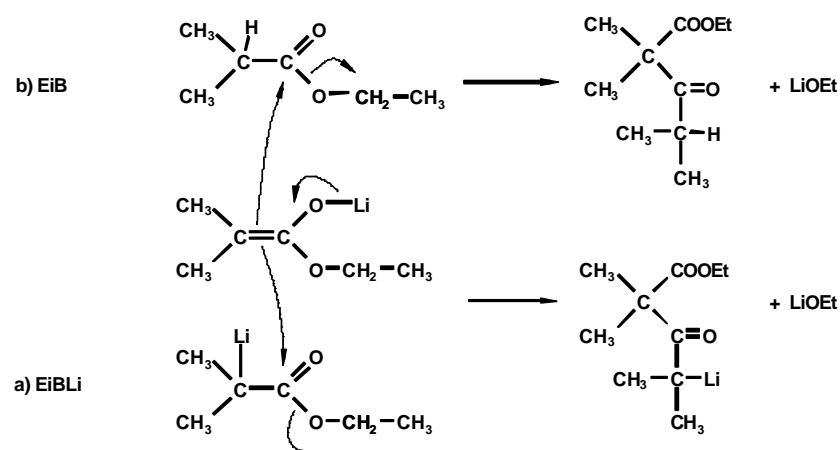


Abb. 4-18: ^{13}C -NMR und DEPT-Spektrum einer frisch hergestellten $[\text{LiOEM}]/[\text{EiBLi}] = 5$ Lösung in Toluol- d_8 bei Raumtemperatur. Messzeit ca. 1 Stunde.

In Abb. 4-18 ist der komplett mittlere Bereich des ^{13}C -NMR- sowie des DEPT-Spektrums einer frisch hergestellten $[\text{LiOEM}]/[\text{EiBLi}] = 5$ Mischung in Toluol- d_8 bei Raumtemperatur dargestellt. Neben den Signalen des Additivs bei $\delta = 79.4$ ppm, 63.0 ppm und 58.4 ppm sind die Resonanzen des C-2 bei $\delta \approx 71$ ppm und die des C-4 bei $\delta = 63.5$ ppm zu erkennen. Im mittleren Verschiebungsbereich werden keine weiteren Signale gefunden. Vor allem Wang et al. publizierten⁷³, daß für ein Verhältnis von $r = 2$ ein neues C-2-Signal bei $\delta = 57.9$ ppm zu finden ist. Dabei bleibt der Verschiebungswert selbst mit zunehmenden Additivgehalt und in Gegenwart von THF konstant, so daß sie die Bildung eines einheitlichen „liganden-separierten“ postulierten. Auf die obigen Ergebnisse kann diese Schlußfolgerung nicht übertragen werden, da kein Signal im Bereich $\delta = 57.9$ ppm gefunden wird. Ferner sind die C-2-Signale im Bereich $\delta = 74$ ppm für $r = 2$ bis $\delta = 71$ ppm für $r = 5$ noch deutlich sichtbar und werden mit steigendem Additivgehalt weiter nach tieferem Feld verschoben. Eventuell könnte das Signal aber auch von der Methoxyresonanz des Additivs bei $\delta = 58.4$ ppm verdeckt sein. Desweiteren bestätigt das DEPT-Spektrum die Zuordnung der Signale. So zeigt der quartäre α -Kohlenstoff im DEPT-Spektrum kein Signal, die Methylkohlenstoffe zeigen ein positives und die Methylenkohlenstoffe ein negatives Signal.

In Schema 4-3 ist das Abbruchprodukt des EiBLi gezeigt. Durch Angriff des Carbanions auf die Estergruppe eines weiteren Lithiumesterenolats kommt es unter Abspaltung von Lithiummethanolat zur Bildung eines Ketoenolats. Durch Zugabe von Ethylisobutyrat ist ebenfalls eine Esterspaltung zum Ketoester möglich.



Schema 4-3: Mögliche Abbruchprodukte des EiBLi. a) Reaktion mit weiterem Esterenolat zu einem Ketoenolat und b) Reaktion mit EiB zu einem Ketoester.

Durch die Zugabe von geringen Mengen an Ethylisobutyrat sollte untersucht werden, welche Signale auf eventuelle Abbruchprodukte zurückzuführen sind. Dabei ist es möglich, daß eventuelles Abbruchprodukt in der Additiv/Initiatorlösung ebenfalls mit Esterenolaten oder mit Additiv aggregiert. Dadurch verändern sich die Verschiebungen von reinem EiB. Deshalb wurde zunächst eine Additivlösung in Gegenwart von geringen Mengen an EiB vermessen. Abb. 4-19 zeigt das ^{13}C -NMR-, sowie das DEPT-Spektrum. Dabei werden zwei Methylensignale bei $\delta = 59.7$ ppm und bei $\delta = 59.0$ ppm erhalten, die vermutlich auf entstehende Alkoholate zurückzuführen sind (vgl. Schema 4-3).

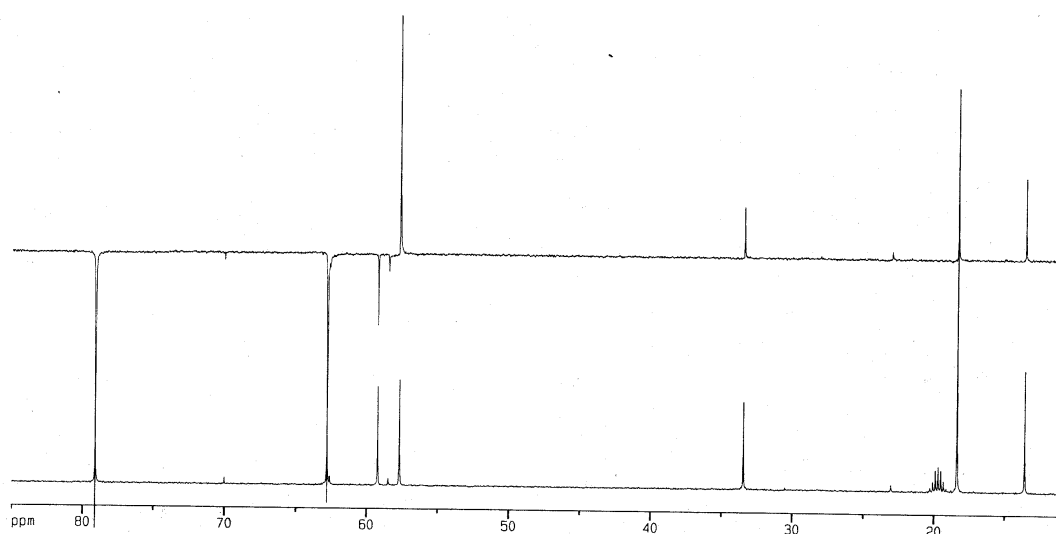


Abb. 4-19: ^{13}C -NMR und DEPT-Spektrum einer LiOEM-Lösung in Gegenwart von geringen Mengen EiB in Toluol- d_8 bei Raumtemperatur. Messzeit ca. 1 Stunde.

Schließlich sollte durch die Zugabe von geringen Mengen an Ethylisobutyrat zu einer [LiOEM]/[MiBLi] = 5 Mischung untersucht werden, welche Signale auf eventuelle Abbruchprodukte zurückzuführen sind. Abb. 4-20 zeigt das ^{13}C -NMR- und das DEPT-Spektrum. Von dem Esterenolat anion ist sowohl das C- α -Signal bei 71 ppm als auch das Carbonylkohlenstoffsignal bei 160 ppm nicht mehr zu erkennen. Vermutlich wurde ein zu hoher Anteil an EiB zugegeben, so daß vor allem der Ketoester als Abbruchprodukt erhalten wurde. Das Spektrum zeigt außer den beiden Methylenresonanzen ein weiteres Signal bei $\delta \approx 61$ ppm, was laut DEPT-Spektrum vermutlich einem quartären Kohlenstoff entspricht. Leider ist die Zuordnung nicht eindeutig. Klar ist aber, daß das Signal Abbruchprodukt entspricht, da es für frisch hergestellte Proben nicht erscheint. Es kann nur in Untersuchungen bei höheren Temperaturen (vgl. Abb. 4-10 und Abb. 4-16) und bei älteren Proben beobachtet werden.

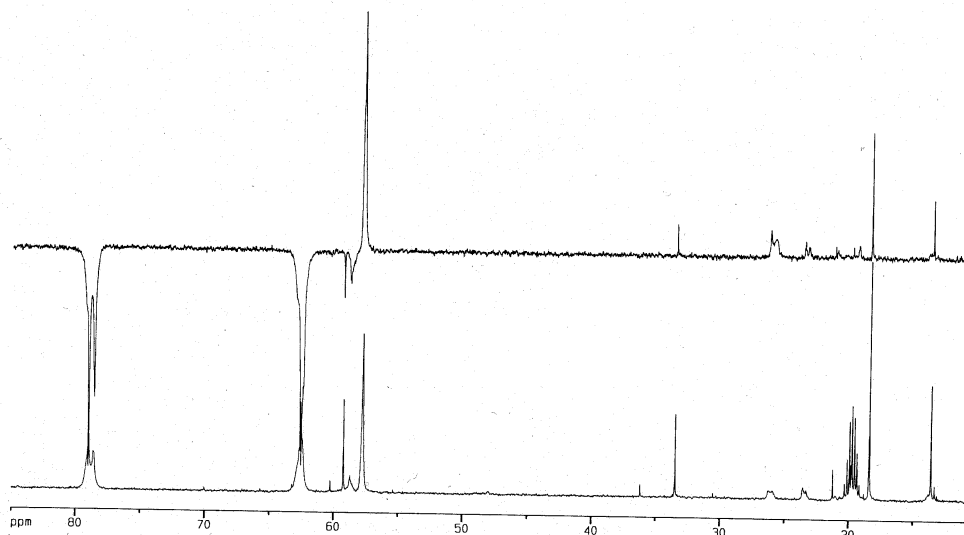


Abb. 4-20: ^{13}C -NMR und DEPT-Spektrum einer frisch hergestellten [LiOEM]/[EiBLi] = 5 Lösung in Gegenwart von geringen Mengen EiB in Toluol- d_8 bei Raumtemperatur. Messzeit ca. 1 Stunde.

4.1.5 Zusammenfassende Diskussion der NMR-Untersuchungen

Sowohl die ^{13}C -NMR- als auch die ^6Li -NMR-Untersuchungen zeigen, daß die Menge an Additiv und nicht die Temperatur (die Signallagen bleiben identisch) die Bildung der aktiven Spezies bestimmt. Mit steigendem Additivgehalt erfährt dabei der α -Kohlenstoff eine Hochfeldverschiebung, vermutlich aufgrund steigender Ladung. Dadurch erhält die C-2/C-1-Bindung mehr Einfachbindungscharakter. Ferner kann gezeigt werden, daß im Gegensatz zu bisher veröffentlichten Ergebnissen mit LiOEEM als Additiv, keine einheitliche Spezies gebildet wird, da bei allen Additiv/Esterenolatmischungen mehrere Signale im ^{13}C -NMR- und ^6Li -NMR-Spektren gefunden werden. Mit steigender Temperatur nimmt die Austauschgeschwindigkeit zwischen den unterschiedlichen Spezies zu. Etwa bei Raumtemperatur wird Koaleszenz der Signale für alle drei Mischungen gefunden.

Wang et al. publizierten, daß es bei der Mischung von LiOEEM mit MiBLi zur Ausbildung eines 2:1-Komplexes kommt, unabhängig von der Polarität des Lösungsmittels, der Temperatur und der Menge an Additiv. Dieser Komplex soll im ^{13}C -NMR-Spektrum ein Signal bei 57.7 ppm zeigen. In diesem Bereich werden allerdings nur dann Signale gefunden, wenn die Mischungen nicht mehr frisch sind. Es wurde deshalb NMR-Spektroskopisch geprüft welche Signale auf Nebenreaktionen beruhen. Hierzu wurde zunächst eine 5:1 Mischung hergestellt und direkt im Anschluß bei Raumtemperatur das ^{13}C -NMR- sowie ein DEPT-Spektrum aufgenommen. Es zeigten sich keine neuen Signale die auf einen quartären Kohlenstoff zurückgeführt hätten können. Ferner wurde eine Additiv-/Ethylisobutyrat-Lösung (LiOEM/EiB) hergestellt. Es wurden im Bereich $75 \text{ ppm} > \delta > 50 \text{ ppm}$ drei weitere Methylen-signale gefunden wobei es sich vermutlich um Alkoholate handelt. Schließlich wurde eine 5:1 LiOEM/EiBLi-Mischung der etwas EiB zugesetzt wurde vermessen. Sie zeigt keine Signale des ursprünglichen C-2 ($75 \text{ ppm} > \delta > 70 \text{ ppm}$) aber ein weiteres Signal eines quartären Kohlenstoffs bei $\delta = 61 \text{ ppm}$, welches in einer frisch hergestellten EiBLi/Additiv-Mischung nicht gefunden wird. Das Signal muß demnach auf ein Neben- bzw. Abbruchprodukt zurückgeführt werden.

4.2 Quantenmechanische Berechnungen

4.2.1 MNDO-Berechnungen

Im folgenden Abschnitt werden quantenmechanische Berechnungen zur Struktur von verschiedenen Additiv/Esterenolatkomplexen gezeigt. Dabei wurde als Modell des lebenden Endes nicht das wegen seiner besseren Löslichkeit in unpolaren Medien für NMR-Untersuchungen benutzte Ethyl- α -lithioisobutyrat verwendet, sondern der Methylester. Dadurch wird sowohl die quantenmechanische Berechnung vereinfacht, als auch ein besseres Modell der lebenden Polymerkette im Falle des PMMA wiedergespiegelt.

Für die tetramere Struktur des reinen Esterenolats $[\text{MiBLi}]_4$ wird eine Bildungsenergie von -131.5 kcal/mol und eine Ladung am α -Kohlenstoff von $z = -0.38$ berechnet. Dabei besetzen die Lithiumatome die Ecken eines Würfels, so daß jeder Carbonylsauerstoff mit drei Lithiumatomen wechselwirkt (Abb. 4-3).

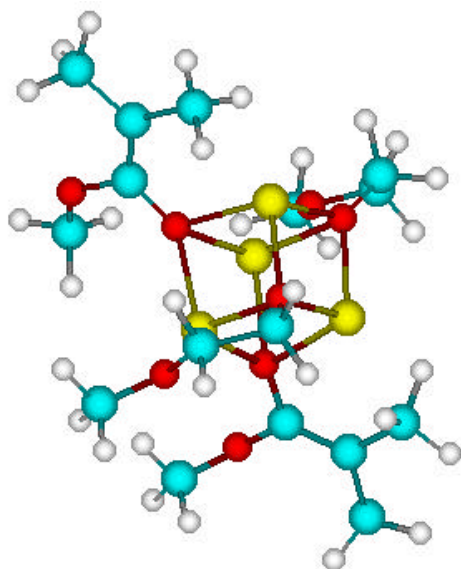


Abb. 4-21: Struktur eines „gemischten“ Tetrameren der Zusammensetzung $[\text{LiOEM}]_2[\text{MiBLi}]_2$. $E = -133.5$ kcal/mol, $z = -0.42$.

Abb. 4-21 zeigt die Struktur eines gemischten 2:2-Komplexes mit der Zusammensetzung $[\text{LiOEM}]_2[\text{MiBLi}]_2$. Im Prinzip unterscheidet sich die Struktur von dem reinen MiBLi-Tetramer nur durch den Ersatz zweier MiBLi-Moleküle durch zwei Additivmoleküle. Die kubische angeordnete Struktur der Lithiumatome bleibt demnach erhalten. Die Bildungsenergie ist mit $E = -133.5$ kcal/mol etwas niedriger als im MiBLi-Tetramer ($\Delta E = -2$ kcal/mol). Aufgrund der nur leicht erhöhten Ladung ($\Delta z \approx -0.04$) gegenüber dem reinen MiBLi-Tetramer ist diese Spezies wohl nicht für die um Größenordnungen schnellere Kinetik verantwortlich.

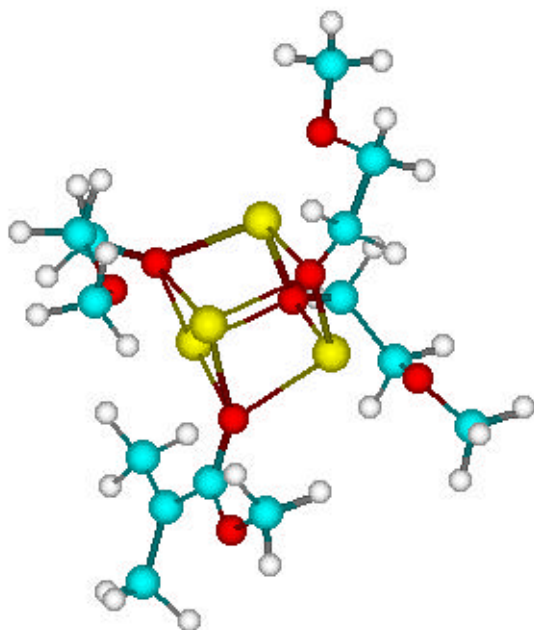


Abb. 4-22: Struktur eines „gemischten“ Tetrameren der Zusammensetzung $[\text{LiOEM}]_3[\text{MiBLi}]_1$. $E = -134.4$ kcal/mol, $z = -0.45$, $\Delta E = 2.9$ kcal/mol.

Durch den Ersatz eines weiteren Esterenolatmoleküls durch ein Alkoxyalkoxid gelangt man zu einem gemischten 3:1-Komplex der Zusammensetzung $[\text{LiOEM}]_3[\text{MiBLi}]_1$. Auch hier bleibt die kubische angeordnete Struktur der Lithiumatome erhalten. Die Bildungsenergie ist mit den oben erwähnten Strukturen vergleichbar ($E = -134.4$ kcal/mol); die Ladung ($z \approx -0.45$) ist gegenüber dem $[\text{LiOEM}]_2[\text{MiBLi}]_2$ wiederum etwas erhöht.

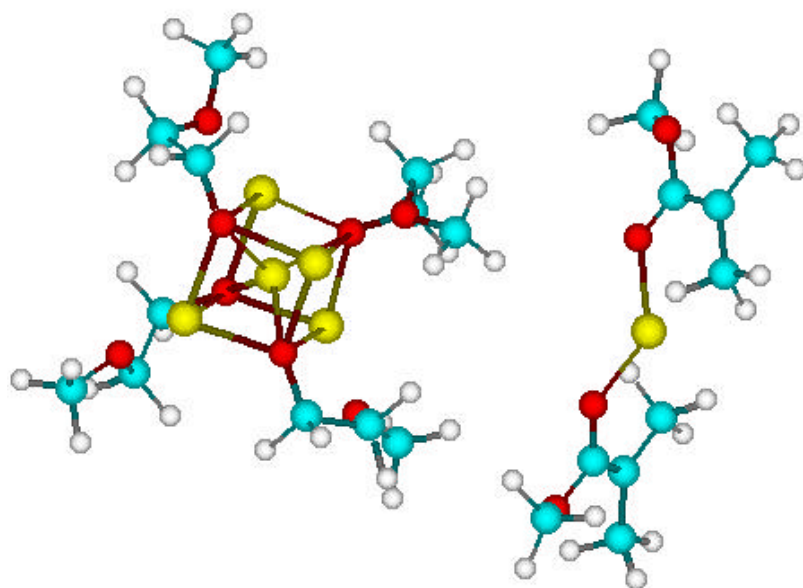


Abb. 4-23: Struktur eines peripher solvatisierten unsymmetrischen Dimers der Zusammensetzung $[\text{LiOEM}]_4[\text{MiBLi}]_2$. $E = -134.4$ kcal/mol, $z = -0.45$ und -0.53 .

Interessant ist das in Abb. 4-23 gezeigte peripher solvatisierte unsymmetrische Dimer der Zusammensetzung $[\text{LiOEM}]_4[\text{MiBLi}]_2$. Es ist mit $E = -134.4$ kcal/mol ähnlich stabil wie die gemischten Tetramere $[\text{LiOEM}]_x[\text{MiBLi}]_{4-x}$, besitzt aber eine stark erhöhte Ladungsdichte. Dabei ist die Ladung der beiden α -Kohlenstoffe unterschiedlich und ergibt für das MiBLi-Molekül welches weiter aus dem Komplex herausragt (oben rechts) einen Wert von $z = -0.53$ und für das verbleibende MiBLi im Komplex einen stark verminderten Wert von $z = -0.45$. Eine solche Struktur des lebenden Kettenendes würde damit schon zwei unterschiedlich reaktive Spezies bezüglich der Kinetik bedeuten. Ferner wären im ^6Li -NMR-Spektrum schon mindestens drei verschiedene Signale zu erwarten.

Ein „liganden-separiertes“ Unimer $[\text{MiB}]^-[\text{Li}(\text{LiOEM})_2]^+$ (LiOEM = Lithium-2-(2-methoxyethoxy)ethoxid) wird von Wang et al.⁷³ als wachstumsaktive Spezies deklariert. MNDO-Berechnungen von $[\text{MiB}]^-[\text{Li}(\text{LiOEM})_2]^+$ zeigen zwar, daß ein solches Unimer (vgl. Abb. 4-24) eine hohe Ladungsdichte besäße ($z = -0.59$), aufgrund der hohen Bildungsenergie von $E = -75$ kcal/mol aber nicht stabil ist. Die Instabilität des Moleküls läßt sich auf den großen Bindungsabstand zwischen dem „nackten“ MiBLi-Anion und dem Lithium-Kation zurückführen.

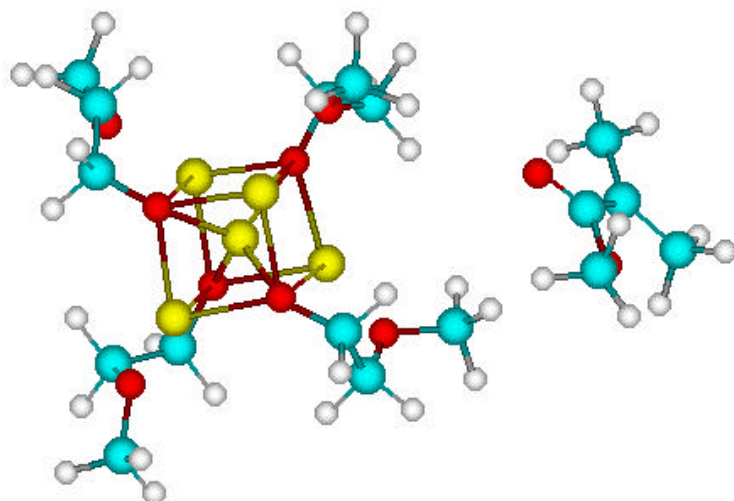


Abb. 4-24: Struktur eines „liganden-separierten“ Unimers der Zusammensetzung $[\text{Li}(\text{LiOEM})_2]^+[\text{MiB}]^-$. $E = -75.0$ kcal/mol, $z = -0.59$.

Vergleichbar mit der Ladungsdichte ($z = -0.53$) des in Abb. 4-24 gezeigten „liganden-separierten“ Unimers, aber mit einer Bildungsenergie von $E = -128.3$ kcal/mol wesentlich stabiler, ist das in Abb. 4-25 gezeigte peripher solvatisierte Unimer. Der Grund hierfür liegt in dem verkürzten Bindungsabstand zwischen Esterenolat anion und Lithiumgegenion. Im Vergleich zum MiBLi-Tetramer ist eine solche Struktur ebenfalls nur etwas instabiler ($\Delta E = 3.2$ kcal/mol) und wäre somit als lebendes Kettenende denkbar. Ferner könnte mit einer solchen aktiven Spezies die hohe Reaktivität des Systems erklärt werden, da eine hohe Ladungsdichte am α -Kohlenstoff vorliegt ($z = -0.53$).

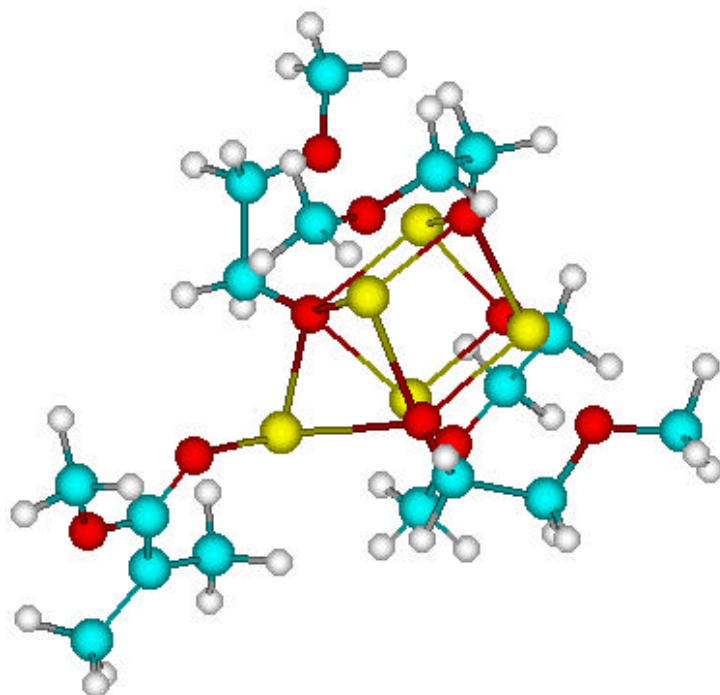


Abb. 4-25: Struktur eines „peripher solvatisierten“ Unimers der Zusammensetzung $[\text{LiOEM}]_4 [\text{MiBLi}]_1$
 $E = -128.3$ kcal/mol, $z = -0.53$.

Tabelle 4-12: Berechnete Bildungsenergien und Ladungen für verschiedene Additiv/Esterenolat-Aggregate nach der MNDO-Methode.

Struktur	E (kcal/mol)	z	ΔE (kcal/mol)	Δz
$[\text{MiBLi}]_4$	-131.5	-0.38		
$[\text{LiOEM}]_2[\text{MiBLi}]_2$	-133.5	-0.42	-2.0	-0.04
$[\text{LiOEM}]_3[\text{MiBLi}]_1$	-134.4	-0.45	-2.9	-0.07
$[\text{LiOEM}]_4[\text{MiBLi}]_2$	-134.4	-0.45/-0.53	-2.9	-0.07/-0.15
$[\text{Li}[\text{LiOEM}]_4]^+[\text{MiB}]^-$	-75	-0.59	+56.5	-0.21
$[\text{LiOEM}]_4[\text{MiBLi}]_1$	-128.3	-0.53	+3.2	-0.15

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß MNDO-Berechnungen stabile, gemischte tetramere Spezies ergeben, die im Vergleich zum Esterenolat etwas stabiler sind, aber nur eine geringfügig höhere Ladungsdichte am α -Kohlenstoff zeigen. Sie können daher die um Größenordnungen höhere Reaktivität nicht erklären. Im Gegensatz dazu wurde die Struktur eines peripher solvatisierten Unimers berechnet. Eine solche Struktur zeigt eine stark erhöhte Ladung am α -Kohlenstoff und ist gegenüber dem MiBLi-Tetramer kaum instabiler. Ein von Wang et al. vorgeschlagener liganden-separierter-Komplex wurde ebenfalls berechnet. Es ergibt sich zwar ebenfalls eine hohe Ladung am α -Kohlenstoff, die Bildungsenergie die sich ergibt, ist aber im Vergleich zum MiBLi-Tetramer deutlich zu hoch.

4.2.2 Ab initio-Berechnungen

Die ab initio-Methode wurde ebenfalls zur Berechnung verschiedener Mischungen von Esterenolat und Additiv angewendet. Dabei wurden gemischte hexamere und tetramere Strukturen berechnet, die entstehen, wenn ein Additivmolekül in dem jeweiligen Verband durch Esterenolat ersetzt wird.

Abb. 4-26 zeigt die Struktur eines tetrameren Aggregats mit einer gemischten Zusammensetzung der Art $[\text{LiOEM}]_3[\text{MiBLi}]_1$ dargestellt. Der Kubus, der allgemein durch die Lithium- und Sauerstoffatome gebildet wird, wird durch den Ersatz eines Additiv-Moleküls durch MiBLi in seiner Form nicht beeinflusst. Allerdings steigt die Bildungsenergie gegenüber den reinen Tetrameren um $\Delta E = 4.11$ kcal/mol an, d.h. die Bildung eines 3:1-Komplexes ist laut Berechnungen unwahrscheinlich. Damit muß allgemein geschlußfolgert werden, daß gemischte, tetramere Aggregate instabil sind, da der weitere Ersatz von Additiv durch MiBLi-Moleküle einen weiteren Anstieg der Bildungsenergie zur Folge hat. Hier ist demnach deutlich ein Unterschied zwischen den beiden Berechnungsmethoden (MNDO und ab initio) zu erkennen, da nach MNDO-Berechnungen ein 3:1 Aggregat stabiler ist als die entsprechenden reinen Tetramere.

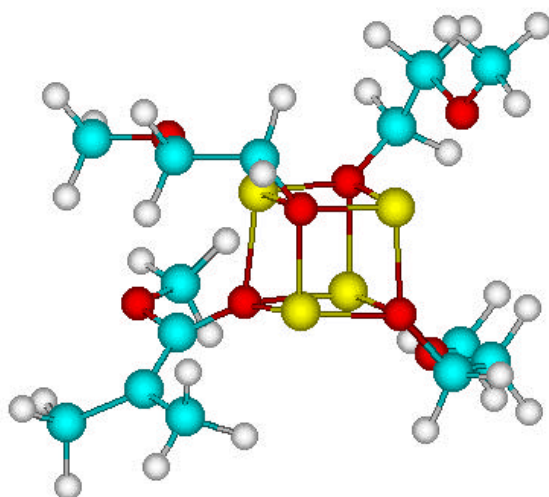


Abb. 4-26: Gemischtes Tetramer von $[\text{LiOEM}]_3[\text{MiBLi}]_1$. Die im Vergleich zu den reinen Tetrameren höhere Bildungsenergie von $\Delta E = 4.11$ kcal/mol läßt darauf vermuten, daß keine gemischten Tetramere zwischen Additiv und Esterenolat ausgebildet werden. Berechnete ^{13}C -NMR-Verschiebungen siehe Tabelle 4-13.

Dagegen weisen die möglichen hexamere Aggregate der Form $[\text{LiOEM}]_x[\text{MiBLi}]_{6-x}$ immer eine etwas kleinere Bildungsenergie im Vergleich zu den reinen Hexameren auf (vgl. Abb. 4-27). Das stabilste hexamere Aggregat ($\Delta E = -1.87$ kcal/mol im Vergleich zu den reinen Hexameren) stellt das $[\text{LiOEM}]_5[\text{MiBLi}]_1$ dar. Diese 5:1-Zusammensetzung stützt zumindest die in Kapitel 5 gefundenen kinetischen Ergebnisse. Diese besagen, daß erst bei einem fünfachen Überschuß von Additiv gegenüber Initiator im allgemeinen lineare Zeit-Umsatz-Auftragungen nach erster Ordnung und lineare Auftragungen des Zahlenmittels des Polymerisationsgrades gegen den Umsatz, sowie der Grenzwert der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit, gefunden werden. Ferner zeigen die Polymere, welche bei tiefen Temperaturen erhalten werden, erst für dieses Verhältnis eine unimodale, enge Molekulargewichtsverteilung, was auf die Existenz von nur einer aktiven Spezies im Polymerisationssystem hindeutet. Für die weiteren Aggregate der gemischt-hexameren Zusammensetzung werden ebenfalls begünstigte Bildungsenergien erhalten. Dabei nimmt die Bildungsenergie mit

steigendem Gehalt an Esterenolat zu (vgl. 5:1 und 4:1 Struktur aus Abb. 4-27). Da die Unterschiede in den Bildungsenergien jedoch sehr gering sind, ist es möglich, daß verschieden strukturierte Hexamere nebeneinander vorliegen. Auf eine hohe Anzahl verschieden komplexierter Spezies lassen auch die in Kapitel 4.2 dargestellten ^{13}C - und ^6Li -NMR-Spektren schließen.

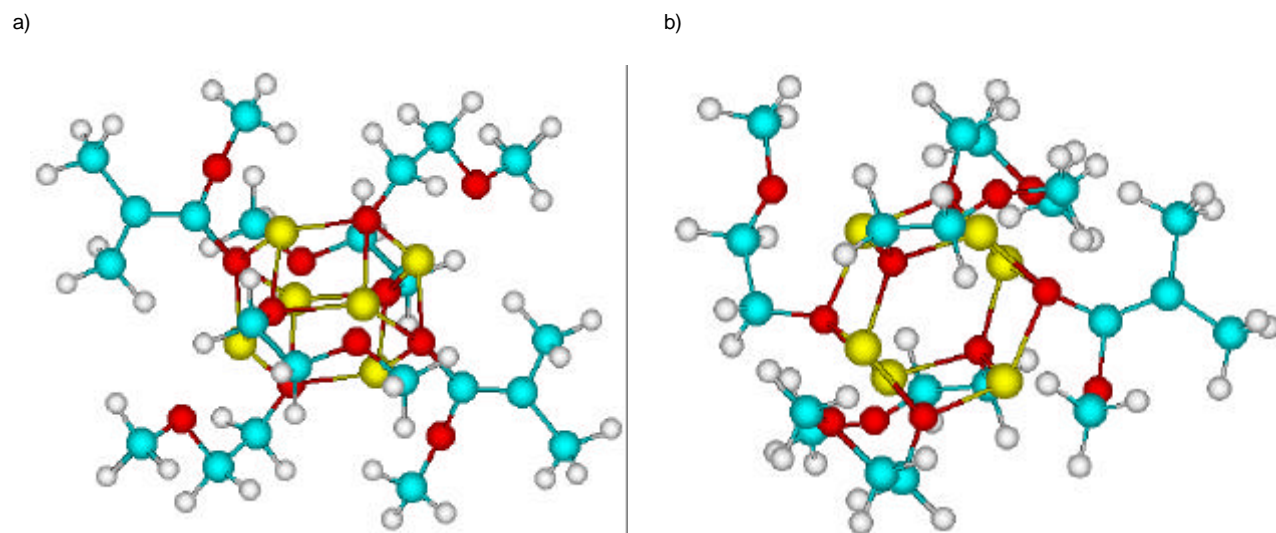


Abb. 4-27: Gemischte hexamere Aggregate zwischen Additiv- und Esterenolatmolekülen a) $[\text{LiOEM}]_4[\text{MiBLi}]_2$, $\Delta E = -1.66$ kcal/mol gegenüber den reinen Hexameren und b) $[\text{LiOEM}]_5[\text{MiBLi}]_1$, $\Delta E = -1.87$ kcal/mol gegenüber den reinen Hexameren. Berechnete ^{13}C -NMR-Verschiebungen siehe Tabelle 4-13.

Desweiteren wurden gemischte, unsymmetrische Strukturen für verschiedene Additiv/Esterenolatzusammensetzungen der Art $[\text{LiOEM}]_2[\text{MiBLi}]_1$ (2:1-Komplex) und $[\text{LiOEM}]_4[\text{MiBLi}]_1$ (4:1-Komplex) berechnet. Die erhaltenen Bildungsenergien ($\Delta E = 28.6$ kcal/mol für den 2:1-Komplex bzw. $\Delta E = 12.7$ kcal/mol für den 4:1-Komplex) liegen aber deutlich über dem Wert für die reinen Hexamere und kommen deshalb als Struktur der aktiven Spezies nicht in Frage.

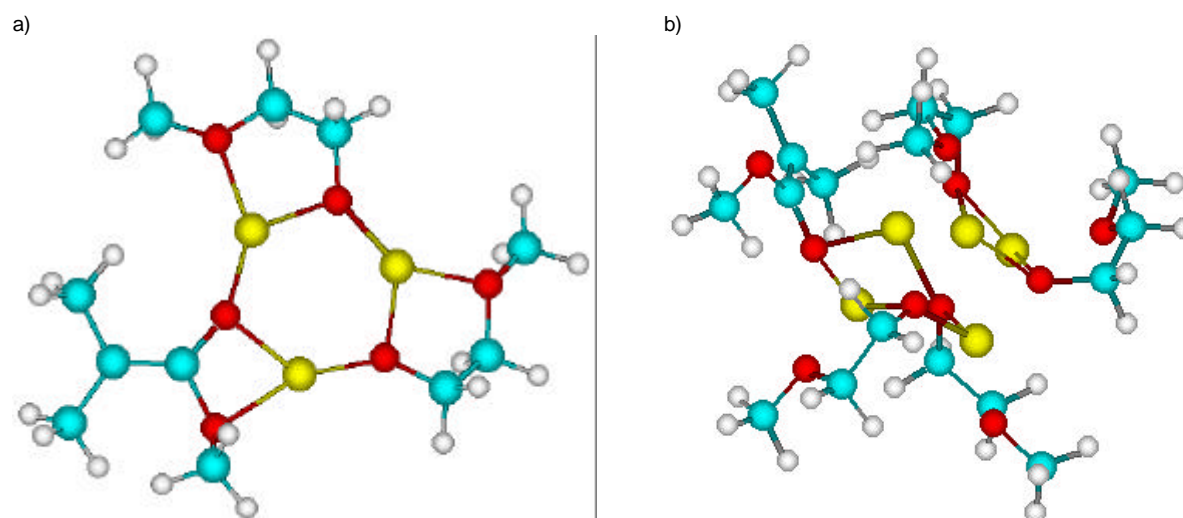


Abb. 4-28: Unsymmetrische Strukturen zwischen Additiv und Esterenolaten a) gemischter 2:1-Komplex $[\text{LiOEM}]_2[\text{MiBLi}]_1$, $\Delta E = 28.6$ kcal/mol und b) gemischter 4:1-Komplex $[\text{LiOEM}]_4[\text{MiBLi}]_1$, $\Delta E = 12.7$ kcal/mol gegenüber den reinen Hexameren. Berechnete ^{13}C -NMR-Verschiebungen siehe Tabelle 4-13.

Tabelle 4-13: Experimentelle (5:1 Mischung in Toluol- d_6) und berechnete ^{13}C -NMR-Resonanzen von verschiedenen Additiv/-Initiatoraggregaten. Strukturen siehe Text.

^{13}C -NMR	E (kcal/mol)	C-1 (ppm)	C-2 (ppm)	C-3/C-3' (ppm)
Experiment 5:1	-	160-158	72-70	19-18
$[\text{LiOEM}]_3[\text{MiBLi}]_1$	+4.11	169.3	70.8	15.8/15.4
$[\text{LiOEM}]_2[\text{MiBLi}]_1$	+28.6	-	-	-
$[\text{LiOEM}]_4[\text{MiBLi}]_1$	+12.7	168.4	71.1	15.7/14.6
$[\text{LiOEM}]_4[\text{MiBLi}]_2$	-1.66	168.1	81.1	16.6/15.9
$[\text{LiOEM}]_5[\text{MiBLi}]_1$	-1.87	168.3	80.6	16.6/15.9

In Tabelle 4-13 sind die wichtigsten ^{13}C -NMR-Verschiebungen für einige der berechneten Aggregate sowie für die experimentell erhaltenen Verschiebungen gegeben. Bei dem Vergleich der Daten wird offensichtlich, daß nur relativ geringe Übereinstimmung besteht. So wird für alle berechneten Aggregate eine Tieffeldverschiebung des Carbonylkohlenstoff auf $\delta \approx 168$ ppm erhalten (vgl. auch Tabelle 4-2). Im Experiment wird aber keine starke Verschiebung in Abhängigkeit von der Additivmenge und der Temperatur gefunden. Es scheint, als ob die elektronische Umgebung des Carbonylkohlenstoffs kaum beeinflusst wird. Die in der Literatur veröffentlichten Werte zeigen ebenfalls relativ unbeeinflusste Verschiebungen des C-2 in Gegenwart von Alkoxyalkoxiden. Der α -Kohlenstoff verschiebt sich im Experiment mit zunehmenden Additivgehalt nach höherem Feld. Die berechneten Werte tun dies ebenfalls, dabei liegen die Werte des gemischten 3:1-Tetramers und der unsymmetrischen 4:1-Struktur nahe bei den experimentell gefundenen Verschiebungen. Die hexameren Strukturen zeigen mit zunehmenden Additivgehalt ebenfalls eine Hochfeldverschiebung von $\Delta\delta = 5$ ppm, die Werte liegen aber in einem Bereich, in dem experimentell keine Resonanzen erhalten werden. Die Methylkohlenstoffe C-3/C-3' des tetrameren 3:1-Komplexes und des unsymmetrischen 4:1-Komplexes erfahren laut Berechnungen eine Hochfeldverschiebung. Experimentelle Untersuchungen ergeben aber eine leichte Tieffeldverschiebung. Dies wird auch für hexamere Strukturen berechnet. Hexamere Aggregate, die laut Berechnungen stabiler sind als tetramere, zeigen demnach für die jeweiligen Kohlenstoffe gleiche Verschiebungstendenzen wie sie im Experiment erhalten werden, die absoluten Werte weichen aber von den experimentell erhaltenen Verschiebungen ab, besonders im Falle des C- α . Dagegen zeigt die berechnete tetramere sowie die unsymmetrische Struktur gleiche absolute C- α -Verschiebungswerte wie sie im Experiment erhalten werden, die Verbindungen sind aber nach Berechnungen weniger stabil, besonders im Fall der unsymmetrischen Struktur.

Zusammenfassend kann bezüglich den ab initio Berechnungen gesagt werden, daß im allgemeinen die hexameren Aggregate gegenüber den tetrameren Aggregaten bevorzugt gebildet werden. Als stabilstes Aggregat wird ein 5:1-Komplex ($[\text{LiOEM}]_5[\text{MiBLi}]_1$) erhalten, der die kinetischen Ergebnisse aus Kapitel 5 stützt, die besagen, daß erst ab einem Verhältnis von Additiv zu Initiator von 5:1 eine kontrollierte anionische Polymerisation von Methylmethacrylat möglich ist. Unsymmetrische Strukturen wie $[\text{LiOEM}]_2[\text{MiBLi}]_1$ oder $[\text{LiOEM}]_4[\text{MiBLi}]_1$ zeigen eine deutlich höhere Bildungsenergie als die jeweiligen tetramere und hexamere Aggregate.

5 Kinetische Untersuchungen zur Polymerisation von Methacrylaten

5.1 Polymerisation von Methylmethacrylat ohne Additive

Die mit 1.1-Diphenylhexyllithium initiierte anionische Polymerisation von Methylmethacrylat in reinem Toluol ist bei tiefen Temperaturen mit Halbwertszeiten im Minuten- bis Stundenbereich äußerst langsam. Aus Abb. 5-1 geht hervor, daß die Polymerisation bei tiefer Temperatur bis zu hohen Umsätzen nach den Gesetzmäßigkeiten einer Reaktion erster Ordnung verläuft, während bei höheren Temperaturen starke Abweichungen von der Geraden auftreten, die auf Abbruchreaktionen zurückzuführen sind.

Auffallend ist, daß die Kurve bei $T = -40\text{ °C}$ einen Ordinatenabschnitt aufweist, was darauf zurückzuführen ist, daß zu Beginn der Reaktion die Initiator-moleküle sehr schnell einige Monomereinheiten addieren. Die so gebildeten Oligomere addieren weitere Monomereinheiten wesentlich langsamer. Dieses Phänomen könnte man z.B. dadurch erklären, daß die Hauptmenge der gebildeten Oligomere deaktiviert wird und nur noch ein geringer Teil in der Lage ist, weiterhin Monomere anzulagern. Dabei muß die Deaktivierung nicht endgültig erfolgen, so kann sich z. B. ein Gleichgewicht zwischen aktiven und inaktiven (schlafenden) Zentren einstellen, d.h. die Desaktivierungsreaktion kann auch reversibel verlaufen. Die Verminderung der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit wäre somit auf eine Verringerung der Zahl der aktiven Zentren zurückzuführen und die Geschwindigkeitskonstanten entsprächen nur scheinbaren Werten, da die tatsächliche Konzentration der polymerisationsaktiven Spezies unbekannt ist.

Das Vorliegen von unterschiedlich reaktiven Zentren wird auch durch die Kinetik bei 0 °C belegt. Eine Anpassung der experimentell erhaltenen Daten ist nicht möglich, wenn ein Mechanismus mit nur einem Wachstumsschritt und einer Abbruchreaktion zugrunde gelegt wird. Erst durch die Annahme von zwei verschiedenen reaktiven Spezies ist eine optimale Anpassung möglich (vgl. Kapitel 5.2.2.4).

Das Polymerisationsexperiment bei $T = +40\text{ °C}$ zeigt einem maximalen Umsatz von 30 % nach einer Reaktionsdauer von einer Minute. Anschließend erfolgt keine Monomeraddition mehr, was wohl auf vollständigen Abbruch durch Backbiting zurückzuführen ist. Die Ergebnisse welche bei $T = -40\text{ °C}$ erhalten wurden, stehen im Einklang mit den Untersuchungen von Piejko³⁵, welcher ebenfalls die Polymerisation von MMA mit DPHLi in unpolaren Lösungsmittel bei $T = -78\text{ °C}$ und $T = -31\text{ °C}$ untersuchte. Allerdings sind die Ergebnisse bei $T = 0\text{ °C}$ von entscheidender Wichtigkeit, da der Knick in der Zeit-Umsatz-Kurve einen eindeutigen Mechanismuswechsel andeutet, welcher bei tiefen Temperaturen nicht beobachtet werden - bzw. auf den aufgrund eines Achsenabschnittes nur spekuliert werden - kann.

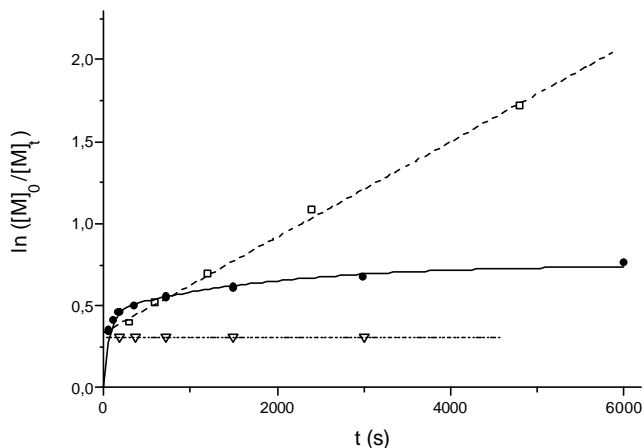


Abb. 5-1 Zeit-Umsatz-Kurven für die Polymerisation von MMA mit DPHLi in Toluol für verschiedene Temperaturen. $[M]_0 = 0.2 \text{ mol/l}$, $[I]_0 = 10^{-3} \text{ mol/l}$. \square $T = -40 \text{ }^\circ\text{C}$, \bullet $T = 0 \text{ }^\circ\text{C}$, ∇ $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$.

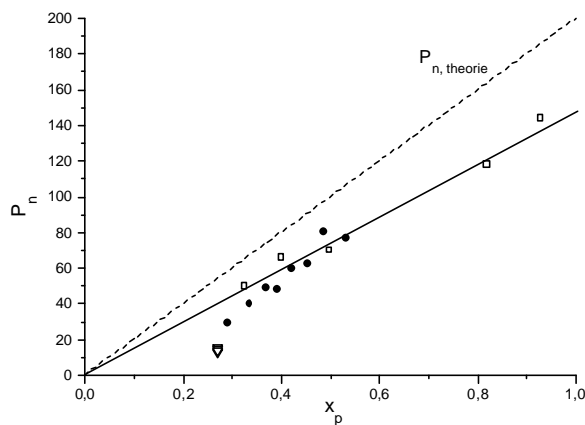


Abb. 5-2: Auftragung des Zahlenmittels des Polymerisationsgrades P_n gegen den Monomerumsatz x_p für die Polymerisation von MMA mit DPHLi in Toluol. Berechnete Initiatoreffektivität: $f = 1,3$.

In Abb. 5-2 ist das Zahlenmittel des Polymerisationsgrades gegen den Monomerumsatz aufgetragen. Der lineare Verlauf zeigt, daß die Zahl der Polymermoleküle während der Polymerisation konstant bleibt. Trotzdem liegt die experimentell bestimmte Initiatoreffektivität 30% höher als berechnet. Dies ist wohl vor allem auf die Auswertung der GPC-Ergebnisse zurückzuführen, bei der durch die breite Verteilung bis hin zu hohen Molekulargewichten die Grundlinie schwierig zu legen ist. Die Polydispersitäten schwanken zwischen $10 < D < 40$ (vgl. Abb. 5-3). Aufgrund der Multimodalität der Polymere ist auf das Vorhandensein verschiedener aktiver Spezies zu schließen.

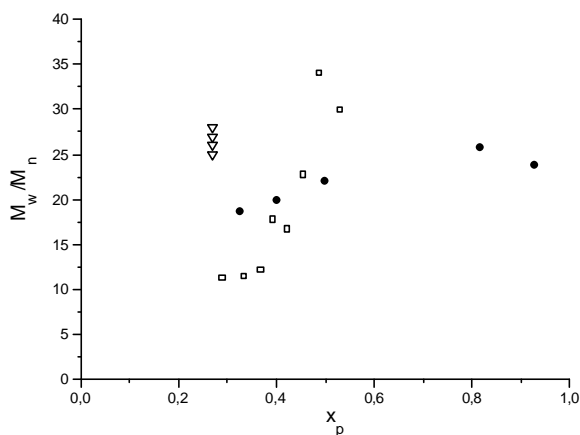


Abb. 5-3: Auftragung der Polydispersität M_w/M_n gegen den Monomerumsatz für die Polymerisation von MMA mit DPHLi in Toluol bei verschiedene Temperaturen. $[M]_0 = 0.2 \text{ mol/l}$, $[I]_0 = 10^{-3} \text{ mol/l}$. \square $T = -40 \text{ }^\circ\text{C}$, \bullet $T = 0 \text{ }^\circ\text{C}$, ∇ $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$.

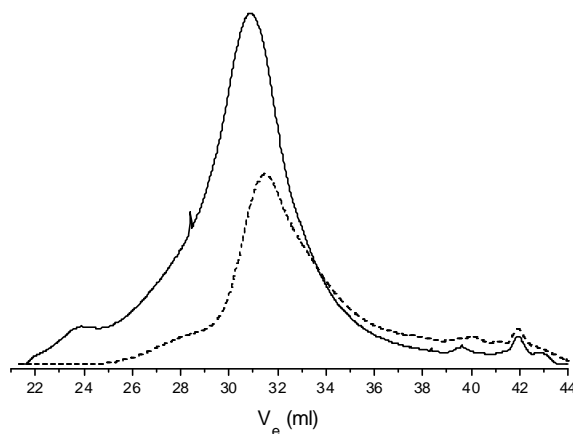


Abb. 5-4: GPC-Eluogramme der mit $[DPHLi]_0 = 10^{-3} \text{ mol/l}$ initiierten Polymethylmethacrylate aus Abb. 5-3. $[M]_0 = 0.2 \text{ mol/l}$, $T = 0 \text{ }^\circ\text{C}$, (—) $x_p = 0.82$, (---) $x_p = 0.29$.

Die in Abb. 5-4 gezeigten Molekulargewichtsverteilungen für verschiedene Umsätze belegen den aus der Kinetik vorgeschlagenen Mechanismus. In einer schnellen Reaktion werden zu Beginn der Polymerisation Oligomere mit verschiedenen aktiven Zentren gebildet, welche sich in ihrer Reaktivität gegenüber dem Monomer stark unterscheiden. Einige Spezies sind besonders reaktiv und addieren besonders schnell Monomer, so daß schon zu Beginn der Polymerisation Polymere mit sehr hohen Molekulargewichten entstehen. Andere aktive Zentren sind dagegen so reaktionsträge, daß nur ein Teil von ihnen langsam Monomer anlagert. Der Rest verbleibt nach Abbruch mit elektrophilen Reagenzien als Oligomer in der Reaktionslösung.

In Kapitel 5 wurde die ausgesprochen hohe Tendenz lithierter Esterenolate zur Aggregation schon erwähnt. Es muß deshalb davon ausgegangen werden, daß bei der untersuchten Polymerisation verschiedene Spezies im Gleichgewicht nebeneinander vorliegen. Im Laufe der Polymerisation muß es entweder eine Gleichgewichtsverschiebung oder eine Neueinstellung des Gleichgewichtes geben, da die Polymerisationsgeschwindigkeit abnimmt und zwar nicht nur aufgrund von Abbruchreaktionen (Knick). Eine Gleichgewichtsverschiebung kann dadurch erklärt werden, daß Oligomere eine höhere Reaktivität als die entsprechenden Polymere zeigen. Eigentlich liegen aber Oligomere höher aggregiert vor als die entsprechenden Polymere. Daher muß der Initiator zu Beginn der Polymerisation bestimmte Spezies bilden, die niedrig aggregiert vorliegen (hohe Reaktivität) und erst im Laufe der Polymerisation durch eine Gleichgewichtseinstellung in eine weniger aktive Spezies (weniger aggregiert) übergehen. So ist es zum Beispiel denkbar, daß die sterisch anspruchsvollen Initiatormoleküle als Unimere bzw. Dimere vorliegen. Nach dem Initiierungsschritt wird das lebende Kettenende gebildet, von dem bekannt ist, daß es in unpolaren Lösungsmitteln in tetramere und hexamere Strukturen aggregiert. Es sollte demnach eine „Umaggregation“ der aktiven Enden erfolgen. Wenn die Wachstumsgeschwindigkeit der zunächst vorliegenden Spezies aber in dem Bereich der Umlagerungsgeschwindigkeit liegt, bzw. größer ist, so sollte sich der Prozeß in der Zeit-Umsatz-Auftragung als Knick bzw. Abwärtskrümmung widerspiegeln. Das System wäre in diesem Fall zu Beginn der Reaktion in einem Nicht-Gleichgewichtszustand. Inwieweit verschiedene σ/μ -Liganden als Additive in der Lage sind, die anionische Polymerisation von Methylmethacrylat zu kontrollieren, soll in den nächsten Kapiteln gezeigt werden.

5.2 Polymerisation von Methylmethacrylat in Gegenwart von Lithium-2-methoxyethoxid

5.2.1 Esterenolate als Initiatoren

Ergebnisse der Diplomarbeit zeigten, daß Esterenolate in Verbindung mit Lithium-2-methoxyethoxid nicht in der Lage sind, eine kontrollierte anionische Polymerisation von Methylmethacrylat zu initiieren. Trotzdem ergibt eine Kombination des Alkoxyalkoxids mit anderen anionischen Initiatoren ein sehr wirkungsvolles Instrument zur Kontrolle der anionischen Polymerisation von Methylmethacrylat in unpolaren Lösungsmitteln bei moderaten Temperaturen.

Die Experimente mit Esterenolaten als Initiatoren werden als erstes diskutiert, da sie die einfachsten Modellspezies einer lebenden Polymerkette darstellen. Mit diesen Ergebnissen können direkt hilfreiche Rückschlüsse gezogen werden, die für das Verständnis der weiteren Arbeit bezüglich des Reaktionsverlaufs und des Mechanismus wichtig sind.

Die zwei einfachsten Modellspezies des aktiven Zentrums sind Ethyl- α -lithioisobutyrat (EiBLi) und Methyl- α -lithioisobutyrat (MiBLi). Sie unterscheiden sich vor allem in ihrer Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln. So ist MiBLi in Toluol nur sehr schlecht löslich, EiBLi dagegen löst sich auch in größeren Mengen gut. Beide Esterenolate liegen in fester Form vor, und wurden wegen ihrer Polarität zunächst in einer additivhaltigen Lösung gelöst. Ein Additiv/Initiatorverhältnis von $r = 5$ reichte im Falle von MiBLi nicht aus, um den Initiator vollständig zu lösen. Die Additivkonzentration wurde deshalb auf $r = 10$ erhöht. Bis zur eigentlichen Polymerisationsreaktion vergingen zwischen 0.5 und 2 Stunden.

In Abb. 5-5 sind die Zeit-Umsatz-Kurven für die Polymerisation von MMA in Toluol mit Esterenolaten als Initiatoren in Gegenwart von Lithium-2-methoxyethoxid dargestellt. Die Polymerisationsgeschwindigkeit ist im Vergleich zur Polymerisation ohne Additive sehr hoch (vgl. Abb. 5-1) und liegt für Temperaturen $T > 0\text{ °C}$ bei $t_{1/2} < 1\text{ s}$ (vergleiche auch Einleitung 1.2.3.6). Es ist jedoch deutlich zu erkennen, daß alle Zeit-Umsatz-Kurven nach 1. Ordnung eine Induktionsperiode aufweisen. Die Induktionsperiode scheint, unabhängig vom verwendeten Esterenolat, nur von der Reaktions-temperatur abhängig zu sein, da sie sowohl mit EiBLi als auch mit MiBLi als Initiator auftritt. Auch eine Vergrößerung der Additivmenge (von $r = 5$ für EiBLi auf $r = 10$ für MiBLi) hat keine Auswirkungen auf die Induktionsperiode. Bei Raumtemperatur ist die Induktionsperiode klein (ca. 0.1 s), bei Temperaturen von $T = -25\text{ °C}$ beträgt sie schon knapp eine Sekunde. Es wird gezeigt werden, daß bei dieser Temperatur die Polymerisation von MMA in Gegenwart der gleichen Menge an Additiv mit anderen Initiatoren wie 1.1-Diphenylhexyllithium (DPHLi) oder Trimethylsilylmethylolithium (TMSMLi) schon vollständigen Umsatz erreicht.

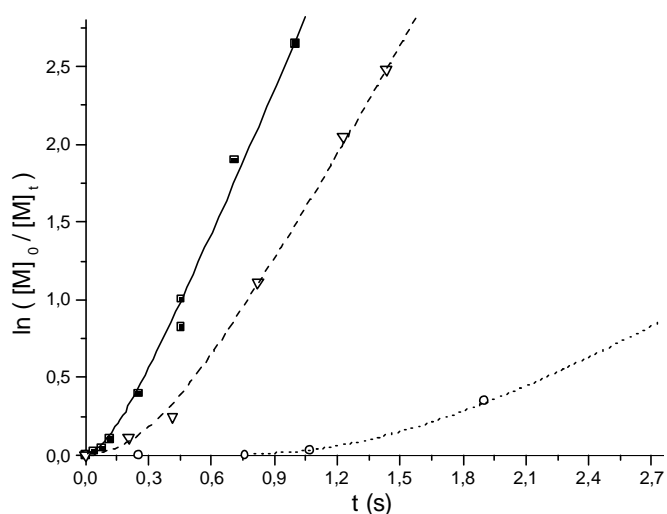


Abb. 5-5: Zeit-Umsatz-Kurven für die Polymerisation von MMA in Toluol mit Esterenolaten als Initiatoren. $[I]_0 = 10^{-3}\text{ mol/l}$, $[M]_0 = 0.2\text{ mol/l}$, (■) $[\text{LiOEM}]/[\text{EiBLi}]_0 = 5$ bei $T_{\text{eff}} = 23\text{ °C}$, (○) $[\text{LiOEM}]/[\text{EiBLi}]_0 = 5$ bei $T_{\text{eff}} = -25\text{ °C}$, (▽) $[\text{LiOEM}]/[\text{MiBLi}]_0 = 10$ bei $T_{\text{eff}} = 3\text{ °C}$.

Die apparente Geschwindigkeitskonstante wird bei tiefen Temperaturen so klein, daß die Reaktion mit dem Strömungsrohr kaum mehr zu verfolgen ist, aufgrund eines Druckes von über 40 bar. Der hohe Druck entsteht angesichts der langen Rohre (über 10 m), die benötigt werden, um die Reaktion zu hohen Umsätzen hin zu verfolgen und aufgrund erhöhter Viskosität der Lösung.

Es wurde geprüft, ob die Konzentration des Initiators durch Alterung abnimmt. Dazu wurde nach dem Experiment bei tiefer Temperatur - welches bezüglich der Durchführung am längsten dauerte - der Kryostat auf 20 °C geheizt und eine Probe unter den gleichen Bedingungen genommen, wie für den vorausgegangenen Versuch bei $T_{\text{eff}} = 23$ °C. Die Probe zeigt etwa gleichen Umsatz und Molekulargewichtsverteilung, so daß ausgeschlossen werden kann, daß die Initiatorlösungen unterschiedlich konzentriert waren bzw. altern.

Bezüglich der Kinetik scheint es unbedeutend, welches Esterenolat als Initiator verwendet wird. Unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten sind diese für EiBLi und MiBLi gleich.

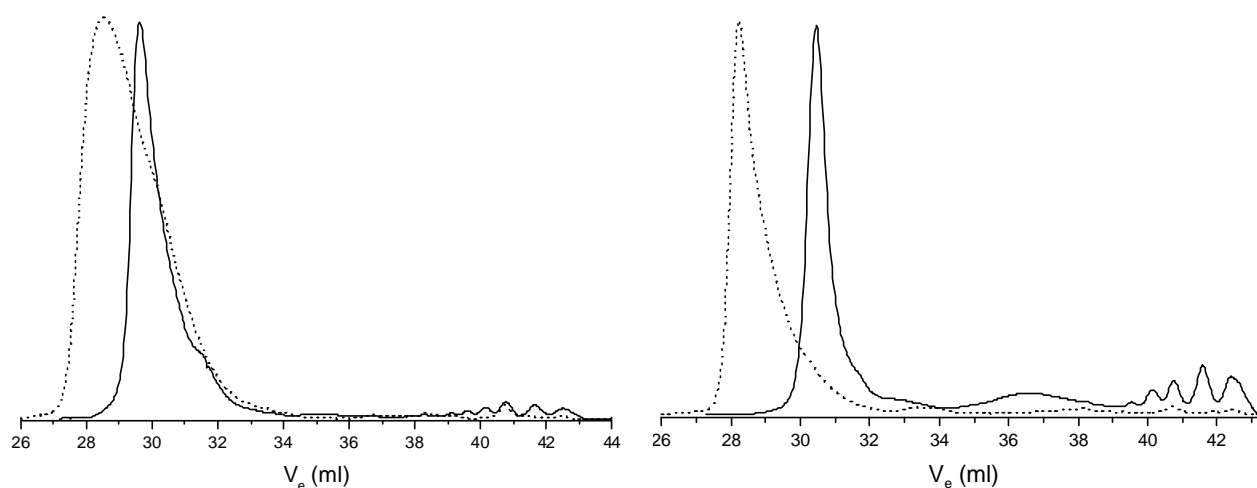


Abb. 5-6: GPC-Eluogramme der mit $[\text{LiOEM}]/[\text{EiBLi}]_0 = 5$ erhaltenen PMMA bei $T_{\text{eff}} = 23$ °C. (—) $x_p = 0.10$, (···) $x_p = 0.93$.

Abb. 5-7: GPC-Eluogramme der mit $[\text{LiOEM}]/[\text{EiB-Li}]_0 = 5$ erhaltenen PMMA bei $T_{\text{eff}} = -25$ °C. (···) $x_p = 0.01$, (—) $x_p = 0.30$.

Die GPC-Eluogramme aus Abb. 5-6 und Abb. 5-7 zeigen die Molekulargewichtsverteilung bei $T_{\text{eff}} = 23$ °C und $T_{\text{eff}} = -25$ °C. Für beide Versuchsserien werden multimodale Verteilungen der Polymere gefunden. Die Multimodalität ist besonders bei niedrigen Umsätzen ausgeprägt. Bei Raumtemperatur wachsen die Oligomer-Signale mit dem Umsatz zu einem breiten Tailing zusammen. In Abb. 5-6 ist für den Umsatz $x_p = 0.93$ kaum noch Oligomer zu erkennen. Vermutlich liegen die Oligomere hoch aggregiert vor und addieren deshalb Monomer zunächst nur sehr langsam. Mit zunehmender Kettenlänge brechen die Aggregate (vermutlich aufgrund der Sterik) auf und komplexieren mit dem Additiv in einer unterschiedlichen Weise als zuvor. Sie sind dann in der Lage Monomer schneller zu addieren und wachsen als Tailing bzw. Schulter in den hochmolekularen Peak hinein. Mit zunehmender Kettenlänge erfolgt somit eine Gleichgewichtsverschiebung im Reaktionssystem zwischen unterschiedlich aggregierten Zentren.

Eine ähnliche Beobachtung ist bei dem Versuch bei tiefer Temperatur möglich. Obwohl gaschromatographisch kaum Umsatz festzustellen ist ($x_p = 0,01$) zeigt das Eluogram (Abb. 5-7) schon einen hochmolekularen Peak mit einer Molmasse von $M_n = 30000$ g/mol. Es muß demnach zu Beginn der Reaktion ein kleiner Teil an einer sehr reaktiven Spezies vorliegen. Daneben sind zahlreiche Oligomere, sowie ein weiteres breites Signal im mittleren Elutionsbereich zu erkennen. Somit müssen auch bei tiefen Temperaturen verschiedene reaktive Spezies vorliegen.

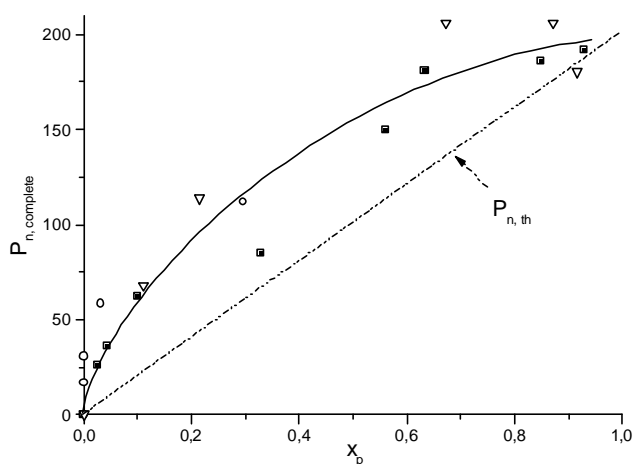


Abb. 5-8: Auftragung des mittleren Polymerisationsgrades gegen den Umsatz für die Polymerisation von MMA in Toluol mit Esterenolaten als Initiatoren. $[I]_0 = 10^{-3}$ mol/l, $[M]_0 = 0.2$ mol/l, (■) $[LiOEM]/[EiBLi]_0 = 5$, $T_{eff} = 23$ °C; (○) $[LiOEM]/[EiBLi]_0 = 5$, $T_{eff} = -25$ °C; (▽) $[LiOEM]/[MiBLi]_0 = 10$, $T_{eff} = 3$ °C.

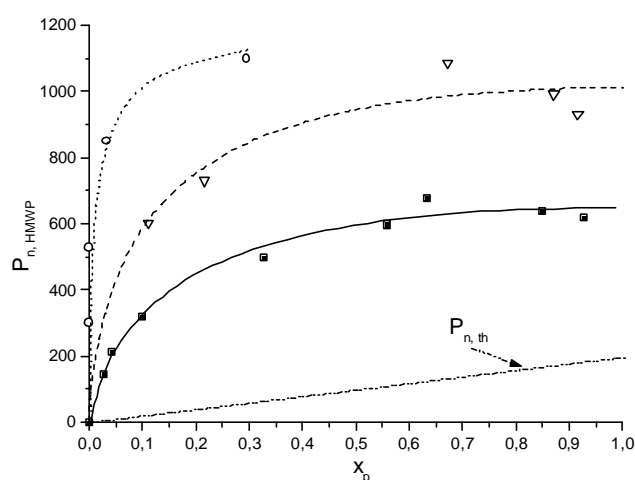


Abb. 5-9: Auftragung des Zahlenmittels des Polymerisationsgrades gegen den Umsatz für die Polymerisation von MMA in Toluol. Auswertung nur unter Berücksichtigung des hochmolekularen Peaks (Reaktionsbedingungen vgl. Abb. 5-8).

Die Auftragung des Zahlenmittels des Polymerisationsgrades P_n gegen den Umsatz x_p für die gesamte Probe (Abb. 5-8) ist gekrümmt. Die Krümmung resultiert aus dem langsamen Start, welcher aus der Induktionsperiode der Zeit-Umsatz-Kurve gefolgert wird. Der Polydispersitätsindex nimmt mit steigendem Umsatz ab (von $M_w/M_n = 14$ auf $M_w/M_n = 6$). Werden die Oligomere zur Berechnung der Initiatoreffektivität mit einbezogen, so ergibt sich nach vollständigem Umsatz eine Effektivität von $f = 1$. Berücksichtigt man dagegen nur den hochmolekularen Peak bei der Auftragung des Polymerisationsgrades P_n gegen den Umsatz x_p (Abb. 5-9), so wie es beim Ausfällen der Polymere beobachtet würde, so resultiert eine Initiatoreffektivität von $f = 0.1$ bis $f = 0.3$. Die Initiatoreffektivität steigt demnach mit der Temperatur an. Der Polydispersitätsindex liegt etwa um $M_w/M_n = 1.9$, unabhängig vom Umsatz. Bei den Proben mit hohen Umsätzen ($x_p > 0.5$) sind fast keine Oligomere zu erkennen. Aufgrund von Grundlinienschwankungen ergeben sich bei Berücksichtigung des Oligomerbereiches hundertprozentige Initiatoreffektivitäten und damit sehr viel niedrigere Polymerisationsgrade (vgl. Abb. 5-8 und Abb. 5-9).

Die kinetischen Ergebnisse zeigen eindeutig, daß die mit Esterenolaten initiierte anionische Polymerisation von Methylmethacrylat in Gegenwart von Lithium-2-Methoxyethoxid nach einem komplizierten Mechanismus verläuft. Die ^{13}C -NMR-Untersuchungen zeigten, daß mit zunehmender Additivmenge neue Spezies mit steigendem Carbanion-Charakter des Enolats und damit höherer Reaktivität gebildet werden. Trotzdem liegt aufgrund der Multiplizität der ^{13}C -NMR Resonanzen kein einheitlicher Komplex vor. Dies wird durch kinetische Untersuchungen, vor allem aber durch die Multimodalität der Molekulargewichtsverteilungen bestätigt. Die ^{13}C - und ^6Li -NMR-Messungen zeigten weiter, daß der Austausch der Spezies mit steigender Temperatur zunimmt. So werden bei Temperaturen von $T = -40\text{ °C}$ scharfe Signale erhalten, wogegen etwa bei Raumtemperatur meist Koaleszenz beobachtet wird. Kinetische Untersuchungen zeigen ferner, daß von Beginn an ein sehr kleiner Anteil einer sehr reaktiven Spezies vorliegt, da für geringe Umsätze schon ein hochmolekulares Polymer erhalten wird. Nach den quantenmechanischen Berechnungen könnten dafür z. B. peripher solvatisierte Unimere bzw. peripher solvatisierte Dimere verantwortlich sein. Das Dimer stellt einen gemischten Komplex, mit unterschiedlicher Reaktivität der beiden Esterenolate dar. Allgemein ergeben die quantenmechanischen Berechnungen eine Vielzahl an stabilen Verbindungen mit unterschiedlicher Reaktivität (z.B drei gemischte Tetramere und fünf gemischte Hexamere). Diese hohe Anzahl (vergleiche auch ^6Li -NMR-Spektren) und die unterschiedliche Reaktivität der Spezies (auch in den gemischten Komplexen) verdeutlichen die Komplexität des Systems.

Neben den Spezies, die von Beginn an schnell Monomer anlagern, scheint es sozusagen „stabile“ Oligomere zu geben. Sie liegen vermutlich stark aggregiert vor. Sicher ist, daß im Verlauf der Reaktion diese Oligomere langsam Monomer addieren, da die Zahl der Ketten im hochmolekularen Peak zunimmt und die GPC-Signale sozusagen zusammenwachsen. Aufgrund der Sterik scheinen demnach diese Oligomeraggregate aufzubrechen, anders zu komplexieren und anschließend schneller Monomer zu addieren. Diese Gleichgewichtsverschiebung im System ist der Beginn der eigentlichen umsatzbringenden Reaktion. Dabei spielt der Überschuß an Additiv (ab einer bestimmten Menge) nur eine untergeordnete Rolle, da die Ergebnisse mit fünffachen und zehnfachem Additivüberschuß identisch sind (vgl. Kapitel 5.2.2.8, Abb. 5-29 und Abb. 5-33).

5.2.2 Diphenylhexyllithium (DPHLi) als Initiator

5.2.2.1 Abhängigkeit von der Alkoxyalkoxidkonzentration

Die Abhängigkeit der anionischen Polymerisation von Methylmethacrylat von der Konzentration an Alkoxyalkoxid wurde in den Arbeiten von Marcarian und meiner vorausgegangenen Diplomarbeit genauer untersucht (vgl. Einleitung). Im wesentlichen kann gesagt werden, daß ein fünffacher Überschuß an Additiv bezüglich Initiator benötigt wird, um eine kontrollierte und lebende Polymerisation mit enger, unimodaler Molekulargewichtsverteilung zu erhalten.

5.2.2.2 Analyse des Initiator-Additiv-Gemisches

Im experimentellen Teil wurde schon beschrieben, daß bei den meisten Polymerisationsexperimenten die Reaktionslösungen in der Glovebox gemischt wurden und anschließend die Ampullen auf die Vakuuminlinie aufgesetzt wurden. Dies hat den Vorteil, daß die Konzentrationen von Monomer, Initiator und Additiv genauer eingewogen werden können. Bevor nun die Versuche durchgeführt wurden, vergingen in der Regel noch einmal ca. 2 Stunden. Während dieser Zeit wurde die Vakuuminlinie und ein Teil des Strömungsrohr-Reaktors evakuiert, ausgeheizt und mit Stickstoff gefüllt. Oftmals bildete sich in dieser Zeitspanne in der Additiv/Initiatorlösung ein roter Niederschlag aus. Leider war es nicht möglich, Kristalle aus der Lösung zu entnehmen und anschließend zu charakterisieren, da sich der Kristall bei Wegnahme des Lösungsmittels sofort verflüssigte. Es war auch nicht möglich, mit Hilfe eines Spatels Kristalle zu entnehmen, da diese vor allem an den Glaswänden hafteten und bei dem Versuch, sie vorsichtig abzukratzen, verschmierten diese zu einem zähflüssiges Öl und lösten sich wieder auf.

Schließlich war es mit Hilfe der Vakuuminlinie wenigstens möglich, die Bestandteile zu isolieren. Hierzu wurde ein Rundkolben mit der üblichen Additiv/Initiatorlösung gefüllt. Nachdem sich einige Kristalle an den Wänden abgesetzt hatten, wurde ein Rotaflo-Ventil am Boden des Kolbens geöffnet, so daß die Lösung in einen zweiten Kolben nach unten ablaufen konnte. Als die Kristalle begannen, sich als eine Art Öl zu verflüssigen, wurde der Rotaflo wieder geschlossen und Hochvakuum angelegt. Die an den Wänden herunterlaufenden Öle erstarrten schließlich als rote Masse. In der Glovebox wurde ein Teil der Masse in THF- d_6 gelöst und im Protonen-NMR untersucht.

In Abb. 5-10 ist das Protonen-NMR des Additiv/Initiatorniederschlags dargestellt. Die Zuordnung der Signale ergibt sich wie folgt: die Signale im Bereich 5.5-7.3 ppm sind Resonanzen der Phenylprotonen. Die Methylenprotonen des C- α der Hexylkette erscheinen bei 2.3 ppm, die der weiteren Methylenprotonen bei 1.3 ppm und die der Methylgruppe bei 0.9 ppm. Die Methylenprotonen des Additivs benachbart zur Ethergruppe zeigen Resonanzsignale bei 3.4 ppm und die Methylenprotonen benachbart zur Alkoxidgruppe bei 3.9 ppm (bezüglich der Zuordnung vgl. $^1\text{H}/^7\text{Li}$ -Hoesy Abb. 4-4/Abb. 4-4). Die Integration der Peakflächen ergibt eine Übereinstimmung der Protonenzahl für Additiv und Initiator untereinander und ein Verhältnis von $[\text{LiOEM}]/[\text{DPHLi}] = 3$. Die Wiederholung des Versuches ergab das gleiche Additiv/Initiatorverhältnis. Additiv und Initiator scheinen in Verbindung miteinander ein stabiles Aggregat der Form $3[\text{LiOEM}] \cdot [\text{DPHLi}]$ auszubilden (gemischtes Tetramer). Eventuell sind höher aggregierte Strukturen denkbar wie etwa ein Dimer $6[\text{LiOEM}] \cdot 2[\text{DPHLi}]$. Trotzdem können diese Aggregate nicht die gesuchte lebende Spezies darstellen, da für eine kontrollierte Kinetik ein Verhältniss von $[\text{LiOEM}]/[\text{DPHLi}] \geq 5$ benötigt wird. Ferner bildet sich bei der Verwendung von Ethyl- α -lithioisobutyrat als Initiator in Verbindung mit Additiv selbst bei hohen Konzentrationen (vgl. NMR-Untersuchungen) kein Niederschlag aus. Daher muß gefolgert werden, daß sich zwischen Additiv und Initiator eine spezielle Aggregation ausbildet, die eine unterschiedliche Zusammensetzung und daher auch unterschiedliche Struktur im Vergleich zur lebenden Spezies hat.

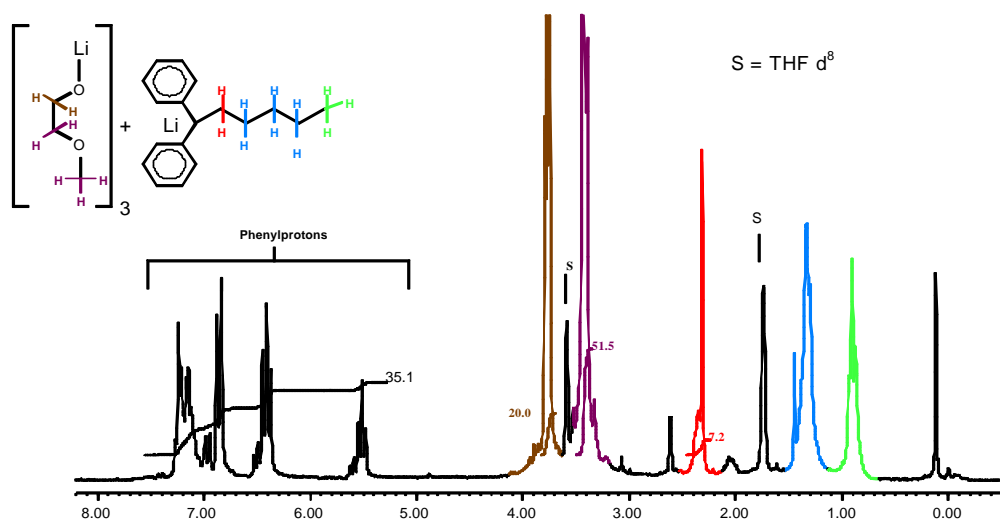


Abb. 5-10: $^1\text{H-NMR}$ in THF-d_8 bei Raumtemperatur von gelöstem Niederschlag, der sich in den LiOEM/DPHLi Lösungen nach einiger Zeit bildet. Die Integration der Methylenprotonen (benachbart zur Alkoxidgruppe des Additivs) zu den Methylenprotonen des Initiators (benachbart zum C-Li) ergibt ein Verhältnis von $[\text{LiOEM}]/[\text{DPHLi}] = 3$.

5.2.2.3 Bestimmung der Reaktionsordnungen

Zur Bestimmung der Reaktionsordnung bezüglich der Konzentration an aktiven Zentren wurden zwei Versuchsserien durchgeführt, bei denen die Anfangskonzentrationen des Initiators variiert wurden. Abb. 5-11 zeigt eine Versuchsserie bei $T = +50\text{ }^\circ\text{C}$ mit einem Additiv/Initiatorverhältnis von $r = 5$. Die bilogarithmische Auftragung der apparenten Geschwindigkeitskonstanten (k_{app}) gegen die Konzentration an aktiven Zentren (P^*) ergibt eine Gerade mit der Steigung 1.1 ± 0.1 , was bedeutet, daß die Reaktion nach erster Ordnung bezüglich der Konzentration an aktiven Zentren verläuft. Dabei entspricht die apparente Geschwindigkeitskonstante der Anfangssteigung der Zeit-Umsatz-Kurven nach erster Ordnung.

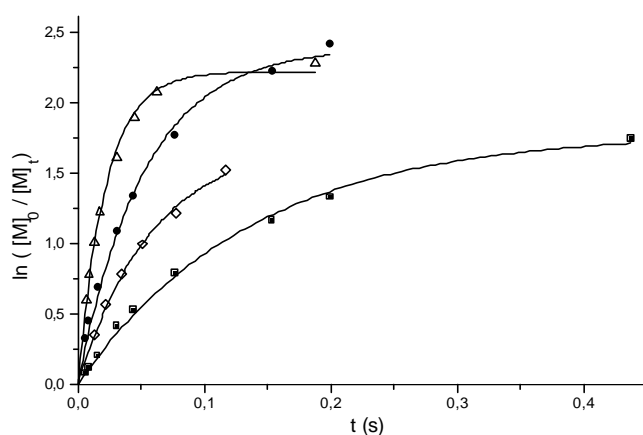


Abb. 5-11: Zeit-Umsatz-Kurven für die Polymerisation von Methylmethacrylat in Toluol bei $T = +50\text{ }^\circ\text{C}$ für verschiedene Initiatorkonzentrationen. $[\text{M}]_0 = 0.2\text{ mol}$, $[\text{LiOEM}]/[\text{DPHLi}]_0 = 5$. $[\text{I}]_0$ (in 10^{-3} mol/l) = : (\square) = 0.5, (\diamond) = 1, (\bullet) = 2, (\triangle) = 4,

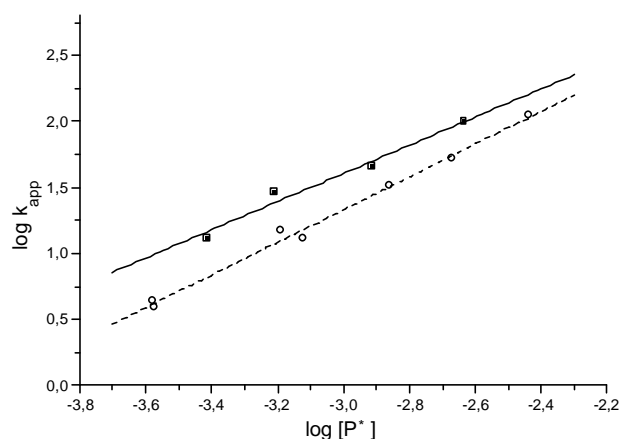


Abb. 5-12: Bilogarithmische Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten k_{app} gegen die Konzentration der aktiven Zentren $[\text{P}^*]$ zur Bestimmung der Reaktionsordnung: (—) $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$ (vgl. Abb. 5-11) Steigung: 1.1 ± 0.1 , Achsenabschnitt 4.8 ± 0.4 , (----) $T = 0\text{ }^\circ\text{C}$ Steigung: 1.2 ± 0.1 , Achsenabschnitt 5.0 ± 0.2 .

Aus einer zweiten Versuchsserie¹⁰⁹ bei $T = 0\text{ °C}$ mit einem Additiv/Initiatorverhältnis von $r = 10$ wird eine Regressionsgerade mit der Steigung 1.2 ± 0.1 erhalten. Die Polymerisation verläuft somit auch bei tieferer Temperatur nach erster Ordnung bezüglich der Konzentration an aktiven Zentren.

Zur Bestimmung der Reaktionsordnung bezüglich der Monomerkonzentration werden Versuche im Konzentrationsbereich $[\text{MMA}]_0 = 0.05$ bis 0.3 mol/l durchgeführt. Da die effektive Temperatur mit der Monomerkonzentration ansteigt, werden die Versuche bei abgestuften Kryostattemperaturen im Bereich von $T = -10\text{ °C}$ für $[\text{MMA}]_0 = 0.05\text{ mol/l}$ bis $T = -20\text{ °C}$ für $[\text{MMA}]_0 = 0.3\text{ mol/l}$ durchgeführt. Die errechneten Bruttowachstumskonstanten werden anschließend doppelt-logarithmisch gegen die Monomerkonzentration aufgetragen. Die Steigung der Ausgleichsgeraden ist nahe null, d.h. die Geschwindigkeitskonstante ist unabhängig von der Monomerkonzentration. Die Initiatoreffektivität steigt leicht mit der Monomerkonzentration an, vermutlich ist dies auf den polaren Effekt des Monomeren zurückzuführen (vgl. Kap. 5.2.3.3).

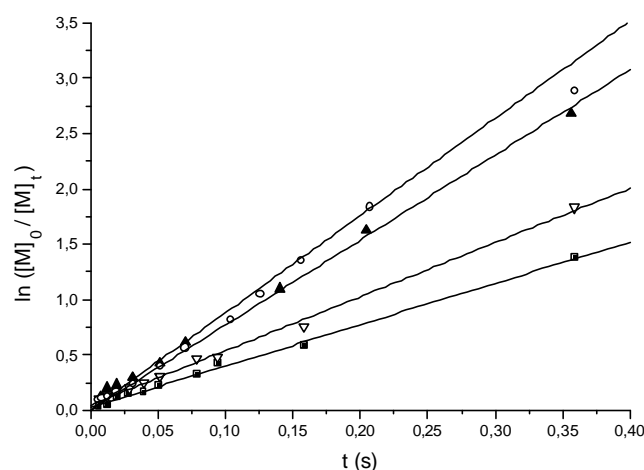


Abb. 5-13: Zeit-Umsatz-Kurven für die Polymerisation von MMA in Toluol bei $T = -10\text{ °C}$. $[\text{DPHLi}]_0 = 10^{-3}\text{ mol/l}$, $[\text{LiOEM}]/[\text{I}]_0 = 5$. $[\text{M}]_0$ (in mol/l) = : (∇) 0,05, (■) 0,1, (▲) 0,2, (○) 0,3.

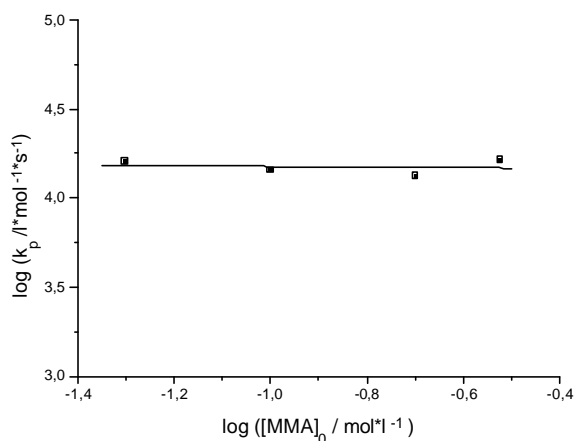


Abb. 5-14: Bilogarithmische Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten k_p gegen die Monomerkonzentration zur Bestimmung der Reaktionsordnung. Steigung: -0.02 ± 0.09

5.2.2.4 Temperaturabhängigkeit

a) Kinetische Untersuchungen

Die anionische Polymerisation von Methylmethacrylat in Gegenwart von Lithium-2-methoxyethoxid erfüllt bei Temperaturen $T < 0\text{ °C}$ die Kriterien einer lebenden Polymerisation, d. h. es kommt zur einer schnellen Initiierung in der Anfangsphase und es gibt keine Anzeichen für die Existenz einer Abbruch- bzw. einer Übertragungsreaktion.

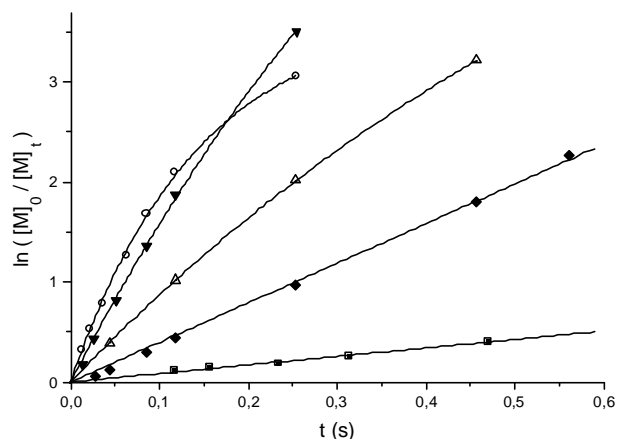


Abb. 5-15: Zeit-Umsatz-Kurven für die Polymerisation von MMA in Toluol mit $[\text{LiOEM}]/[\text{DPHLi}]_0 = 5$, $[\text{M}]_0 = 0.2 \text{ mol/l}$, $[\text{I}]_0 = 10^{-3} \text{ mol/l}$. $T_{\text{eff}} =$: (■) $-44 \text{ }^\circ\text{C}$, (◆) $-27 \text{ }^\circ\text{C}$, (△) $4 \text{ }^\circ\text{C}$, (▼) $12 \text{ }^\circ\text{C}$, (○) $34 \text{ }^\circ\text{C}$.

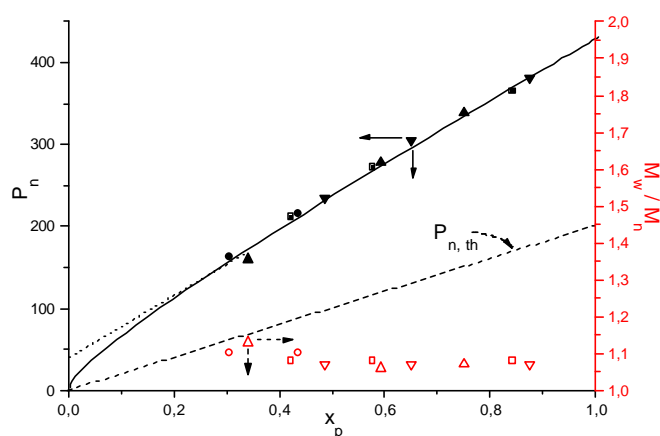


Abb. 5-16: Auftragung des Zahlenmittels des Polymerisationsgrades P_n und der Polydispersität M_w/M_n gegen den Monomerumsatz für den Temperaturbereich $-44^\circ\text{C} < T_{\text{eff}} < 0^\circ\text{C}$

In dem Temperaturbereich $0 \text{ }^\circ\text{C} < T < 30 \text{ }^\circ\text{C}$ weist die Zeit-Umsatz-Auftragung nach erster Ordnung eine leichte Krümmung auf, die zunächst als reiner Abbruch interpretiert wird, da MALDI-TOF-Massenspektren Signale für cyclische Abbruchprodukte (backbiting) zeigen (vgl. Abb. 5-17).

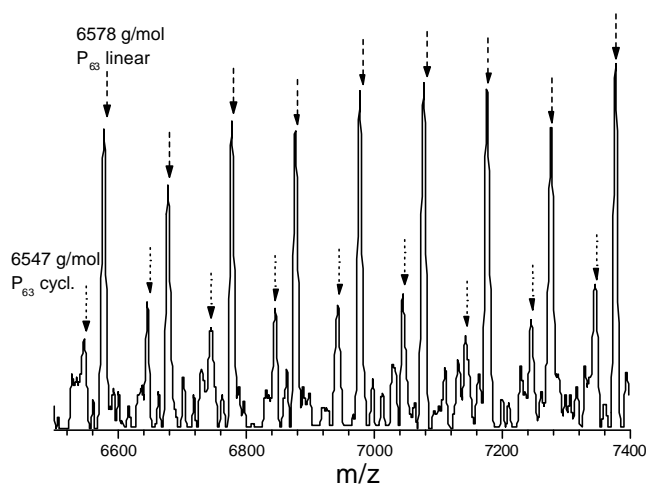


Abb. 5-17: Ausschnitt aus einem MALDI-TOF-Massenspektrums eines Polymethylmethacrylats, welches in Gegenwart von Alkoxyalkoxid mit DPHLi als Initiator ($r = 5$) in Toluol bei $T = 34 \text{ }^\circ\text{C}$ erhalten wurde. (----▶) lineare Polymere der Restmasse 78 g/mol ($\text{DPH} = 238 \text{ g/mol} + \text{Gegenion } \text{K}^+ = 39 \text{ g/mol} + \text{Monomereinheiten } M = 100 \text{ g/mol}$) sowie (.....▶) cyclische Abbruchprodukte (back-biting) der Restmasse 47 g/mol (lineare Polymermassen abzüglich einer HOCH_3 -Gruppe $M = 32 \text{ g/mol}$).

Es wird weiter unten jedoch gezeigt werden, daß die Krümmung der Zeit-Umsatz-Kurve nicht nur auf Abbruch beruht, sondern allgemein auf eine Verlangsamung der Wachstumsreaktion. Andeutungsweise wird dies schon ersichtlich, wenn die bis zum jetzigen Zeitpunkt ermittelten Geschwindigkeitskonstanten nach Arrhenius aufgetragen werden. Die Werte für $T < 0 \text{ }^\circ\text{C}$ liegen auf einer Geraden, wogegen die Geschwindigkeitskonstanten für Temperaturen $T > 0 \text{ }^\circ\text{C}$ deutlich von dieser abweichen (Abb. 5-18). Allgemein scheint demnach der Verlauf der Arrhenius-Auftragung gekrümmt. So ist die Reaktionsgeschwindigkeit für $T = 12 \text{ }^\circ\text{C}$ und $T = 34 \text{ }^\circ\text{C}$ fast identisch, trotz einem Temperaturunterschied von $\Delta T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt demnach mit steigender Temperatur nicht mehr in dem Maße zu.

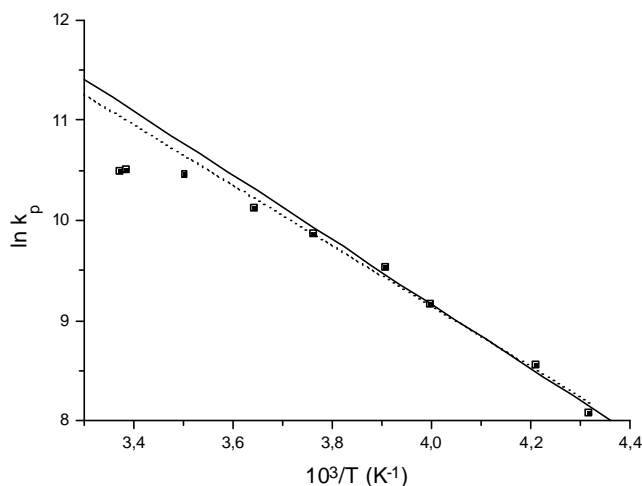


Abb. 5-18: Arrhenius-Auftragung von k_p für den Temperaturbereich $-44^\circ \leq T \leq 35^\circ \text{C}$. Lineare Extrapolation (—) der Werte der tiefsten vier Temperaturen bzw. (·····) der Werte der tiefsten fünf Werte.

Abb. 5-19 zeigt exemplarisch eine Zeit-Umsatz-Auftragung nach erster Ordnung für hohe Polymerisationstemperaturen ($T_{\text{eff}} = 71^\circ \text{C}$). Die Anpassung der experimentell ermittelten Umsätze durch eine Kinetik mit einer lebenden Spezies und gleichzeitigem unimolekularem Abbruch ist mangelhaft (vgl. Gleichung (3.)). Vor allem bei sehr kurzen Reaktionszeiten liegen die experimentell bestimmten Umsätze weit höher als die berechnete Kurve.

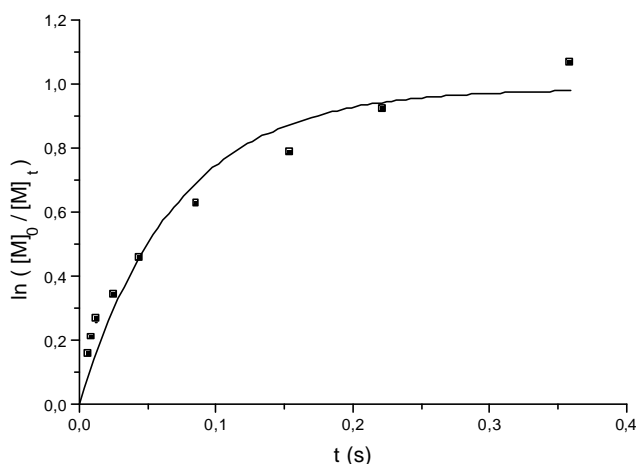


Abb. 5-19: Zeit-Umsatz-Auftragung für die Polymerisation von MMA in Toluol mit $[\text{LiOEM}]/[\text{DPHLi}]_0 = 5$ für $T_{\text{eff}} = 71^\circ \text{C}$. $[\text{M}]_0 = 0.2 \text{ mol/l}$, $[\text{I}]_0 = 10^{-3} \text{ mol/l}$. (—) Anpassung der experimentellen Werte durch eine Kinetik mit einer lebenden Spezies und gleichzeitigem unimolekularem Abbruch (vgl. Einleitung) $k_{\text{app}} = 14.0 \pm 1.1 \text{ s}^{-1}$, $k_t = 14.2 \pm 1.4 \text{ s}^{-1}$.

Betrachtet man den Verlauf der Zeit-Umsatz-Kurve nach erster Ordnung aus Abb. 5-19 so muß gefolgert werden, daß zu Beginn der Reaktion eine sehr schnelle Spezies existiert, da der Umsatz stark ansteigt. Die experimentellen Werte liegen über der berechneten Anpassung für ein Modell mit nur einer lebenden Spezies mit gleichzeitigem unimolekularem Abbruch. Anschließend nimmt der Umsatz langsamer zu - die Kurve scheint abzuknicken - und die experimentell erhaltenen Umsätze liegen nun unter der berechneten Anpassung. Die zunächst sehr polymerisationsaktive Spezies muß demnach eine langsame Umwandlung bzw. durch eine Gleichgewichtsverschiebung zu einer anders strukturierten Spezies entarten, die Monomer entweder nur langsam oder überhaupt nicht anlagert („schlafend“). Die Geschwindigkeitskonstante für den zweiten Polymerisationsabschnitt kann somit nur als apparent betrachtet werden, da die Zahl der tatsächlich aktiven Ketten unbekannt ist. Schließlich ergeben sich für das zugrunde gelegte Modell mit einer aktiven Spezies mit Abbruch, berechenbare maximale Umsätze. Aus

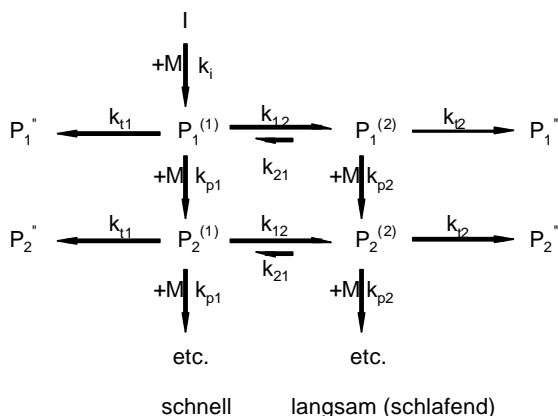
$$\ln \frac{[M]_0}{[M]_t} = \frac{k_{app,0}}{k_t} \cdot (1 - e^{-k_t \cdot t}) \tag{5-1}$$

folgt für t gegen unendlich:

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]_t} = \frac{k_{app,0}}{k_t} \tag{5-2}$$

Die praktisch erhaltenen maximalen Umsätze sind aber wiederum höher (die experimentell erhaltenen Umsätze liegen am Ende wieder über der Anpassungsgerade), d.h. der Abbruch ist bei dem vorliegenden Reaktionsmechanismus nicht so stark ausgeprägt.

b) Kinetisches Modell



Schema 5-1: Aufgrund der kinetischen Ergebnisse gefolgertes Modell der anionischen Polymerisation von MMA mit DPHLi in Gegenwart von LiOEM.

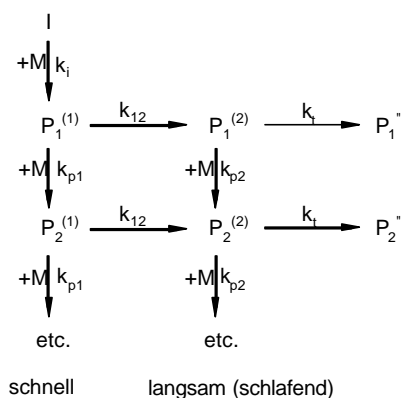
Mit Hilfe von Schema 5-1 soll der vorgeschlagene Reaktionsmechanismus noch einmal deutlich erklärt werden.

1. Im Initiierungsschritt wird mit der Geschwindigkeitskonstanten k_i die lebende Spezies P⁽¹⁾ gebildet. Dabei ist der Initiierung viel schneller als das Kettenwachstum (k_i >> k_{p1}).
2. Bei sehr tiefen Temperaturen (T ≤ 0 °C) muß aufgrund der linearen Zeit-Umsatz-Auftragungen nach erster Ordnung, sowie aufgrund des linearen Verlaufs der Auftragung des Zahlenmittels des Polymerisationsgrades gegen den Umsatz und einer engen unimodalen Molekulargewichtsverteilung, eine lebende Spezies vorliegen. Diese Spezies lagert mit der Geschwindigkeitskonstante k_{p1} Monomer in sehr schnellen Schritten an. Im Verlauf der Reaktion stellt sich ein Gleichgewicht mit der Gleichgewichtskonstanten K = k₁₂/k₂₁ mit einer weiteren lebenden Spezies P⁽²⁾ ein. Die Gleichgewichtsverschiebung in Richtung Spezies P⁽²⁾ ist aber zunächst im Vergleich zur Wachstumsgeschwindigkeit k_p klein. Die Auftragung der resultierenden Bruttowachstumskonstanten ergibt in der Arrheniusauftragung eine Gerade, was auf die Existenz von nur einer lebenden Spezies hindeutet.

3. Ab ca. 0 °C sind die Zeit-Umsatz-Auftragungen gekrümmt, was wie erwähnt (MALDI-TOF-MS) einerseits auf Abbruch beruht, - abgebrochene Spezies entspricht P^* , Abbruchkonstante k_{t1} und k_{t2} - andererseits auch auf die oben erwähnte Gleichgewichtsverschiebung zu einer weniger polymerisationsaktiven Spezies zurückzuführen ist. k_{t2} ist demnach gegenüber k_{p1} mit steigender Temperatur nicht mehr zu vernachlässigen. Durch diese Gleichgewichtsverschiebung wird eine neue, unterschiedlich strukturierte Spezies $P^{(2)}$ gebildet, die entweder langsam Monomer addiert ($k_{p2} \ll k_{p1}$) oder eine schlafende Spezies darstellt ($k_{p2} = 0$). Außerdem besteht für die Spezies $P^{(2)}$ die Möglichkeit zum Abbruch mit der Geschwindigkeitskonstanten k_{t2} . Zentrale Erkenntnis ist somit, daß nach der Initiierungsphase im System eine langsame Gleichgewichtsverschiebung zu einer weniger aktiven Spezies beginnt, die die Polymerisationsrate in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur abnehmen läßt.

Ein solches kinetisches Modell ist in der Lage, die Zeit-Umsatz-Kurven, welche bei hohen Temperaturen erhalten werden, anzupassen. Die Verminderung der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit ist damit sowohl auf eine Verringerung der Zahl der aktiven Zentren (aufgrund von Backbiting), als auch auf eine Gleichgewichtsverschiebung zu einer weniger aktiven, eventuell schlafenden Spezies, zurückzuführen. Die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit darf daher nur als apparent betrachtet werden.

Um eine geschlossene Lösung der kinetischen Differentialgleichungen zu erhalten, muß von einem vereinfachtem Reaktionsschema ausgegangen werden.



Schema 5-2: Vereinfachtes kinetisches Modell der anionischen Polymerisation von MMA mit DPHLi in Gegenwart von LiOEM in Toluol.

Dem in Schema 5-2 angegebenen vereinfachtem kinetischen Modell liegt ebenfalls eine Gleichgewichtsverschiebung zwischen zwei aktiven Spezies zugrunde. Zunächst wird das Monomere mit einer Wachstumskonstanten k_{p1} an eine aktive Spezies $P^{(1)}$ addiert. Im Laufe der Reaktion wird $P^{(1)}$ in einem unimolekularen Schritt in eine weniger reaktive Spezies $P^{(2)}$ umgewandelt. Dabei wird die Rückreaktion der weniger reaktiven Spezies $P^{(2)}$ vernachlässigt. Zur weiteren Vereinfachung soll der Abbruch der beiden Spezies $P^{(1)}$ und $P^{(2)}$ mit der gleichen Geschwindigkeitskonstanten k_t erfolgen. Außerdem wird der Abbruch der Spezies $P^{(1)}$ vernachlässigt, d.h. $k_{t2} \gg k_t$. Diese Annahme ist gut erfüllt, wie die Ergebnisse zeigen werden.

Wie bei einer ideal lebenden anionischen Polymerisation üblich, soll ein schneller Start erfolgen, d.h. der Initiierungsschritt soll schnell sein gegenüber dem Kettenwachstum ($k_i \gg k_{p1}$ d.h. bei $t = 0$ ist $[P^*]_0 = f[I]_0$ mit $f =$ Initiatoreffektivität). Für dieses kinetische Modell gelten folgende Differentialgleichungen:

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_{p1} \cdot [M] \cdot [P^{(1)}] + k_{p2} \cdot [M] \cdot [P^{(2)}] \quad (5-1)$$

$$[P^{(1)}] + [P^{(2)}] = [P^*] \quad (5-2)$$

$$\frac{d[P^*]}{dt} = -k_t \cdot [P^*] \quad (5-3)$$

$$\frac{d[P^{(1)}]}{dt} = -k_{12} \cdot [P^{(1)}] \quad (5-4)$$

Aus den Gleichungen 5-2 bis 5-4 und den Anfangsbedingungen $[P^{(1)}] = [P^*]_0 = f[I]_0$, $[P^{(2)}] = 0$ und $[P'] = 0$ folgt:

$$[P^*] = [P^*]_0 \cdot e^{-k_t t} \quad (5-5)$$

$$[P^{(1)}] = [P^*]_0 \cdot e^{-k_{12} t} \quad (5-6)$$

$$[P^{(2)}] = [P^*] - [P^{(1)}] = [P^*]_0 \cdot (e^{-k_t t} - e^{-k_{12} t}) \quad (5-7)$$

Einsetzen in Gleichung 5-1 ergibt:

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_{p1} \cdot [M] \cdot [P^*]_0 \cdot e^{-k_{12} t} + k_{p2} \cdot [M] \cdot [P^*]_0 \cdot (e^{-k_t t} - e^{-k_{12} t}). \quad (5-8)$$

Integration von

$$-\int_{[M]_0}^{[M]_t} \frac{d[M]}{[M]} = [P^*]_0 \cdot \int_0^t ((k_{p1} - k_{p2}) \cdot e^{-k_{12} t} + k_{p2} \cdot e^{-k_t t}) dt \quad (5-9)$$

führt zu:

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]_t} = [P^*]_0 \cdot \left[\frac{k_{p1} - k_{p2}}{k_{12}} \cdot (1 - e^{-k_{12} t}) + \frac{k_{p2}}{k_t} \cdot (1 - e^{-k_t t}) \right] \quad (5-10)$$

oder

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]_t} = \frac{k_{app1} - k_{app2}}{k_{12}} (1 - e^{-k_{12} t}) + \frac{k_{app2}}{k_t} (1 - e^{-k_t t}), \quad (5-11)$$

mit $k_{app1} = k_{p1} \cdot [P^*]_0$ und $k_{app2} = k_{p2} \cdot [P^*]_0$.

Für unendlich lange Zeiten berechnet sich der Grenzsatz $x_{p,\max} = ([M]_0 - [M]_\infty) / [M]_0$ zu

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]_\infty} = \frac{k_{\text{app1}} - k_{\text{app2}}}{k_{12}} + \frac{k_{\text{app2}}}{k_t} \approx \frac{k_{\text{app1}}}{k_{12}} + \frac{k_{\text{app2}}}{k_t}, \quad (5-12)$$

oder

$$x_{p,\max} = 1 - \exp \left(- \frac{k_{\text{app1}}}{k_{12}} - \frac{k_{\text{app2}}}{k_t} \right) \quad (5-13)$$

Mit Gleichung (5-11) werden die experimentell erhaltenen Datenpunkte angepaßt. Bei tiefen Temperaturen genügt eine einfache lineare Regression. Dies bedeutet, daß $k_t \approx 0$ und entweder $k_{12} = 0$ oder $k_{p1} \approx k_{p2}$ ist, d.h. es liegt entweder nur eine lebende Spezies vor, oder beide Spezies sind lebend und etwa gleich reaktiv. Auch im Temperaturbereich $0^\circ\text{C} < T < 30^\circ\text{C}$ kann die Geschwindigkeitskonstante k_{p1} einfach aus der Anfangssteigung bestimmt werden. Problematisch ist allerdings die Bestimmung von k_t , da das Abknicken der Kurven sowohl auf Abbruch, als auch auf die Gleichgewichtsverschiebung zurückzuführen ist. Bei noch höheren Temperaturen wird die Bestimmung von k_{p1} problematisch. Grund dafür ist die hohe Polymerisationsgeschwindigkeit des Systems. Bei den kürzesten Reaktionszeiten, die mit dem Strömungsrohr erreicht werden können, werden teilweise schon mehr als zwanzig Prozent Umsatz erreicht. Das hat zur Folge, daß die ersten Umsätze bereits nach dem Knick in der Zeit-Umsatz-Kurve liegen und somit k_{p1} sich mit beliebig großem Fehler berechnet. Um sinnvolle Parameter zu erhalten, wird k_{p1} für die jeweilige Temperatur extrapoliert. Dies geschieht mit den zwei möglichen und in Abb. 5-18 gezeigten Ausgleichsgeraden der Arrheniusauftragung für tiefe Temperaturen. D so erhaltene k_{p1} -Wert wird dann als fester Parameter in Gleichung 5-11 eingesetzt.

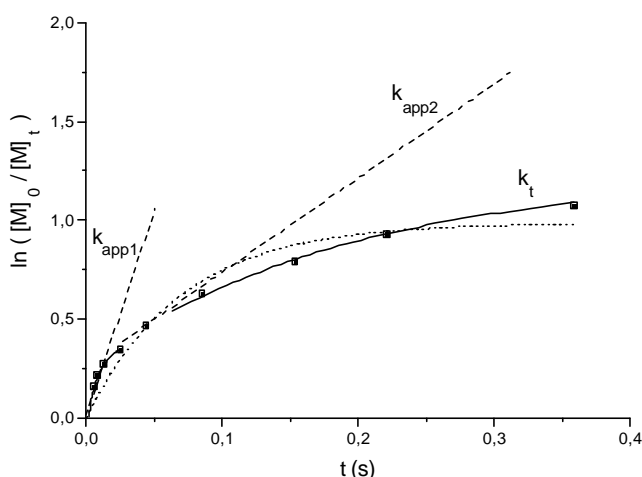


Abb. 5-20: Zeit-Umsatz-Kurve für die Polymerisation von MMA in Toluol mit $[\text{LiOEM}]/[\text{DPHLi}]_0 = 5$ für $T_{\text{eff}} = 71^\circ\text{C}$. $[\text{M}]_0 = 0.2 \text{ mol/l}$, $[\text{I}]_0 = 10^{-3} \text{ mol/l}$. (—) Anpassung der experimentellen Werte mit einem Modell mit zwei lebenden Spezies und gleichzeitigem Abbruch nach Gleichung 5-11. (····) Anpassung mit einem Modell mit nur einer lebenden Spezies (vgl. Abb. 5-19).

Abb. 5-20 zeigt die Anpassung der erhaltenen Umsätze bei $T_{\text{eff}} = 71^\circ\text{C}$ mit Hilfe von Gleichung (5-11). Der erste Polymerisationsabschnitt stellt zunächst die Monomeranlagerung an die Spezies $\text{P}^{(1)}$ mit der Geschwindigkeitskonstanten $k_{\text{app},1} = k_{p1} \cdot [\text{P}^*]_0$ dar. Die Krümmung der Zeit-Umsatz-Kurve gibt zunächst die Gleichgewichtsverschiebung von $\text{P}^{(1)}$ nach $\text{P}^{(2)}$ wieder. Im zweiten Polymerisationsabschnitt addiert vor allem die Spezies $\text{P}^{(2)}$ Monomer.

Die weitere Krümmung der Zeit-Umsatz-Kurve ist auf Abbruch der beiden Spezies zurückzuführen. Dabei wurde, wie erwähnt, $k_{app,1}$ nach zwei unterschiedlichen Methoden extrapoliert und jeweils beide Werte zur Berechnung der weiteren Parameter eingesetzt. Die Werte für $k_{app,2}$ und k_t ergeben sich unabhängig vom vorgegebenen $k_{app,1}$ -Wert. Dies erscheint logisch, wenn der k_{12} -Wert mit in Betracht gezogen wird. Wird der obere Wert ($k_{app,1} = 398 \text{ s}^{-1}$, Tabelle 5-1) eingesetzt, folgt eine schnelle Gleichgewichtsverschiebung ($k_{12} = 2500 \text{ s}^{-1}$). Bei dem niedrigen Wert ($k_{app,1} = 245 \text{ s}^{-1}$) wird die Gleichgewichtsverschiebung dementsprechend langsamer ($k_{12} = 1530$) vollzogen. Da mit dem Strömungsrohr keine kürzeren Reaktionszeiten möglich sind, sind die Werte für $k_{app,1}$ und k_{12} mit einem relativ großem Fehler behaftet. Trotzdem ist die Auswirkung auf $k_{app,2}$ und k_t sehr gering.

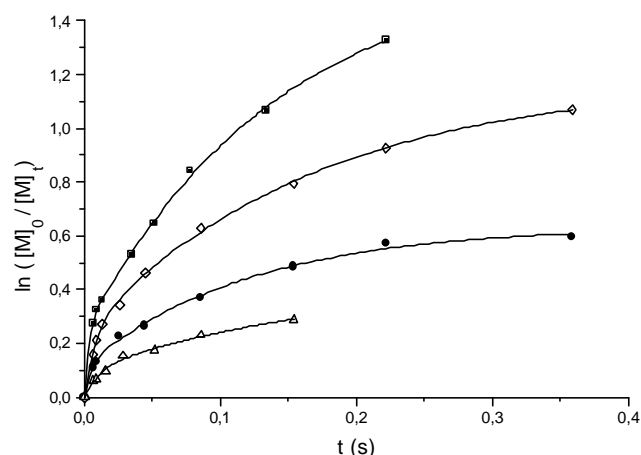


Abb. 5-21: Zeit-Umsatz-Kurven für die Polymerisation von MMA in Toluol mit $[LiOEM]/[DPHLi]_0 = 5$. $[M]_0 = 0.2 \text{ mol/l}$, $[I]_0 = 10^{-3} \text{ mol/l}$. $T_{eff} =$ (■) 61°C , (◇) 71°C , (●) 81°C , (△) 91°C . Anpassung nach Gleichung (5-11).

Tabelle 5-1: Geschwindigkeitskonstanten für die anionische Polymerisation von MMA in Toluol mit $[LiOEM]/[DPHLi]_0 = 5$, die mit Hilfe des 4-Parameter-Modells bzw. mit dem 2-Parameter-Modell im Temperaturbereich $30^\circ\text{C} < T < 100^\circ\text{C}$ erhalten werden.

Temperatur (°C)	4-Parameter-Modell vgl. Schema 5-2				2-Parameter-Modell	
	$k_{app,1}$ (s ⁻¹)*	$k_{app,2}$ (s ⁻¹)	k_{12} (s ⁻¹)*	k_t (s ⁻¹)	$k_{app,1}$ (s ⁻¹)	k_t (s ⁻¹)
91	708	3,8 +/- 0,7	16837 +/- 4088	13,9 +/- 3,1	6,8 +/- 0,7	24,6 +/- 2,2
	410		9716 +/- 2354			
81	548	4,9 +/- 0,4	5892 +/- 691	9,2 +/- 0,9	8,5 +/- 0,6	14,7 +/- 1,4
	325		3480 +/- 406			
71	398	7,4 +/- 0,7	2508 +/- 283	7,8 +/- 0,9	14,0 +/- 1,9	14,2 +/- 2,5
	245		1527 +/- 171			
61	247	10,0 +/- 0,4	1040 +/- 48	7,3 +/- 0,5	19,9 +/- 1,6	15,3 +/- 1,8
	157		640 +/- 29			
51	145	25,0 +/- 2,5	1530 +/- 850	14,2 +/- 1,9	29,3 +/- 0,5	17,0 +/- 0,5
	95		898 +/- 486			
42	68	27,5 +/- 1,4	2730 +/- 4770	10,1 +/- 0,9	28,2 +/- 0,2	10,5 +/- 0,2
	48		1388 +/- 2383			
34	42	4,9 +/- 0,4	5892 +/- 691	9,2 +/- 0,9	8,5 +/- 0,6	14,7 +/- 1,4
	31		3480 +/- 406			

* obere und untere Schranke nach den Ausgleichsgeraden aus Abb. 5-18.

Die Zeit-Umsatz-Kurven der Polymerisationsexperimente für den Bereich $61^{\circ}\text{C} \leq T_{\text{eff}} \leq 91^{\circ}\text{C}$ sind in Abb. 5-21 dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, daß sich die experimentell ermittelten Umsätze mit Hilfe des kinetischen Modells (Schema 5-2) sehr gut anpassen lassen, und daß die externe Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur abnimmt. Betrachtet man zunächst die Geschwindigkeitskonstanten, die durch Anpassung mit Hilfe des 2-Parameter-Modells (d.h. für eine lebende Spezies) erhalten werden, so ist festzustellen, daß die Reaktions-geschwindigkeit mit zunehmender Temperatur abnimmt. Dies steht im Widerspruch zu den Experimenten bei tiefer Temperatur (vgl. Abb. 5-18) und würde bedeuten, daß die Polymerisationsreaktion bei tiefen Temperaturen zunächst eine positive und später bei höheren Temperaturen eine negative Aktivierungsenergie besitzt. Für einen immer wieder gleich ablaufenden Mechanismus ist dies nicht möglich. Ferner sind die experimentellen Umsätze mit diesem Modell kaum anzupassen (vgl. Abb. 5-20), und die Abbruchkonstante k_t zeigt für Temperaturen $T > 50^{\circ}\text{C}$ kaum noch einen Anstieg, d.h. auch hier ergibt sich keine konstante Aktivierungsenergie.

Dagegen werden für das 4-Parameter-Modell für höhere Temperaturen sinnvolle Reaktionsgeschwindigkeiten erhalten. Aus den zwei möglichen Ausgleichsgeraden aus Abb. 5-18 berechnet sich zunächst der obere und untere Grenzwert für die Reaktionsgeschwindigkeit der Spezies $P^{(1)}$. Mit diesem fest vorgegebenen Parameter lassen sich die weiteren Reaktionskonstanten berechnen. Auffällig ist, daß immer nur ein Wert für $k_{\text{app},2}$ und k_t erhalten wird. Dies liegt daran, daß wenn zum Beispiel die obere Schranke bei der Anpassung benutzt wird, die Isomerisierung dementsprechend schneller vonstatten geht, als wenn die untere Schranke eingesetzt wird. In beiden Fällen ändert sich demnach nur die Isomerisierungsgeschwindigkeit. Für Temperaturen $T > 50^{\circ}\text{C}$ steigt die Isomerisierungsgeschwindigkeit mit der Temperatur an, d.h. die Gleichgewichts-verschiebung in Richtung weniger reaktive Spezies nimmt mit steigender Temperatur zu. Auch die Abbruchreaktion nimmt für Temperaturen $T > 60^{\circ}\text{C}$ mit der Temperatur zu, was sinnvoll erscheint.

Kritisch (wie aus der Tabelle 5-1 ersichtlich) ist dagegen der mittlere Temperaturbereich von $T = 30^{\circ}\text{C}$ bis etwa $T = 50^{\circ}\text{C}$. In diesem Bereich werden nach der 4-Parameter-Modell-Anpassung große Fehler für k_{12} und schwankende k_t -Werte erhalten. Der Grund hierfür liegt darin, daß die zwei kinetischen Modelle sich in diesem Bereich überschneiden. So ist die Reaktion zum Beispiel bei $T = 34^{\circ}\text{C}$ sehr gut mit dem 2-Parameter-Modell zu beschreiben, wie aus Tabelle 5-1 und Abb. 5-15 ersichtlich. Vergleicht man die erhaltenen Werte mit denen der 4-Parameter-Modell-Anpassung, so muß festgestellt werden, daß die jeweiligen Werte für $k_{\text{app},1}$ (des 2-Parameter-Modells) mit $k_{\text{app},2}$ (des 4-Parameter-Modells) und in beiden Fällen das jeweilige k_t übereinstimmen. Dies gilt ebenso für die Versuche bei $T = 42^{\circ}\text{C}$ und $T = 51^{\circ}\text{C}$. Der Grund hierfür liegt darin, daß keine experimentellen Umsätze für den Bereich $x_p < 0.25$ vorliegen, da die Reaktion zu schnell für das Strömungsrohr ist. Bei der Anpassung mit Hilfe des 4-Parameter-Modells - mit vorgegebenem $k_{\text{app},1}$ - wird k_{12} demnach mit großem Fehler erhalten, da keine Datenpunkte vorhanden sind. Demnach ist es durch schnelle Verschiebung des Gleichgewichtes auf die Seite der weniger aktiven Spezies möglich, den weiteren Verlauf der Zeit-Umsatz-Kurve mit Hilfe einer Kinetik mit einer lebenden Spezies (in diesem Fall $k_{\text{app},2}$) und gleichzeitigem unimolekularem Abbruch (in diesem Fall k_t) zu beschreiben.

Die Anpassung ist somit identisch mit dem 2 Parameter-Modell und als logische Konsequenz werden die gleichen Geschwindigkeiten erhalten. Betrachtet man die 4-Parameter-Modell-Anpassung für hohe Temperaturen ($T > 60 \text{ °C}$) noch einmal genauer, so ist auch hier zu beobachten, daß je nach Wahl von $k_{\text{app},1}$ - egal ob obere oder untere Schranke - immer der gleiche $k_{\text{app},2}$ - und k_t -Wert erhalten wird. Grund hierfür ist wiederum der k_{12} -Wert, der fast beliebig aufgrund fehlender Datenpunkte im Bereich $x_p < 0.20$ angepaßt wird. Allerdings sind die k_{12} -Werte für hohe Reaktionstemperaturen sinnvoll, da sie nur mit einem kleinen Fehler behaftet sind und ferner mit der Temperatur zunehmen, d.h. mit zunehmender Temperatur verschiebt sich das Gleichgewicht auf die Seite der weniger aktiven Spezies. Es wurde deshalb versucht die Zeit-Umsatz-Kurven im Bereich $34 \text{ °C} \leq T \leq 51 \text{ °C}$ mit extrapoliertem, fest vorgegebenem $k_{\text{app},1}$ - und k_{12} -Wert anzupassen. Dabei wird der k_{12} -Wert mit Hilfe der Extrapolation der Werte im höheren Temperaturbereich $T > 61 \text{ °C}$ berechnet (Abb. 5-22).

Tabelle 5-2: Anionische Polymerisation von MMA mit DPHLi in Gegenwart von LiOEM. Anpassungswerte der Zeit-Umsatz-Kurven im Bereich $34 \text{ °C} \leq T \leq 51 \text{ °C}$ nach einem 4-Parameter Modell (vgl. Schema 5-2) mit extrapoliertem, fest vorgegebenem $k_{\text{app},1}$ - und k_{12} -Wert.

Temp. (°C)	$k_{\text{app},1}$ (s ⁻¹)	k_{12} (s ⁻¹)	$k_{\text{app},2}$ (s ⁻¹)	k_t (s ⁻¹)
34	30	50	24,9 +/- 3,1	14,4 +/- 2,2
41	50	140	19,1 +/- 1,7	5,0 +/- 1,8
51	95	360	16,5 +/- 1,6	0,2 +/- 2,0

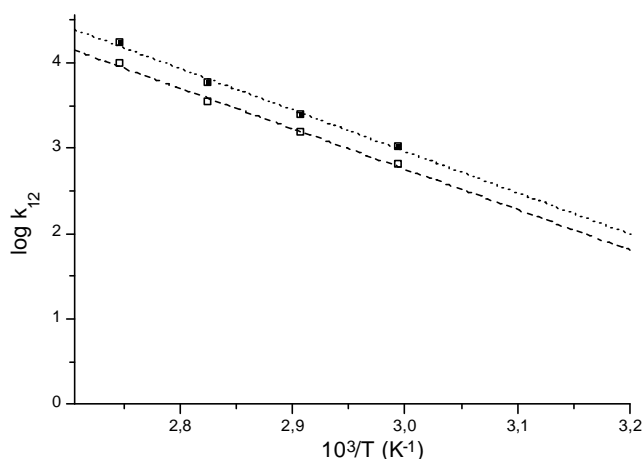


Abb. 5-22: Arrhenius-Auftragung der k_{12} -Werte für den Temperaturbereich $T > 60 \text{ °C}$. (.....) Extrapolation der oberen Schranke: $E_a = 40.4 \pm 2.0 \text{ kJ/mol}$, $\log A = 17.5 \pm 0.7$; (-----) Extrapolation der unteren Schranke: $E_a = 39.4 \pm 2.0 \text{ kJ/mol}$, $\log A = 17.0 \pm 0.7$

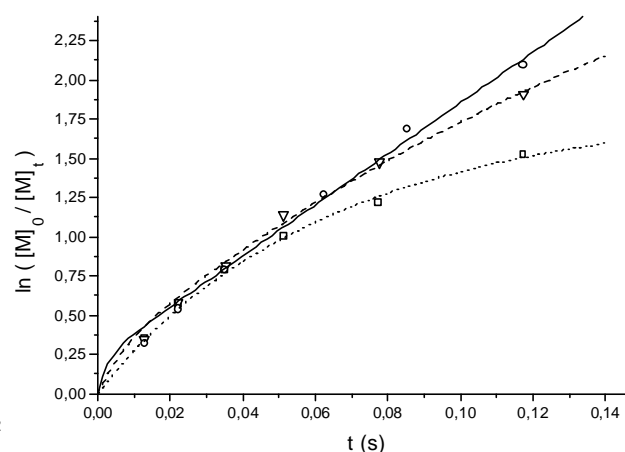


Abb. 5-23: Zeit-Umsatz-Auftragungen für die Polymerisation von MMA in Toluol mit $[\text{LiOEM}]/[\text{DPH-Li}]_0 = 5$. $[\text{M}]_0 = 0.2 \text{ mol/l}$, $[\text{I}]_0 = 10^{-3} \text{ mol/l}$. Kurvenanpassungen nach Tabelle 5-2. (.....) $T = 34 \text{ °C}$, (-----) $T = 41 \text{ °C}$, (—) $T = 51 \text{ °C}$.

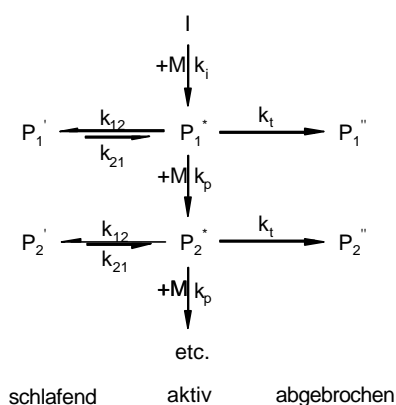
In Tabelle 5-2 sind die $k_{\text{app},2}$ -Werte sowie die k_t -Werte gegeben, die durch Anpassung mit festem $k_{\text{app},1}$ (untere Extrapolationsschranke) und k_{12} erhalten werden. Die Isomerisierungsgeschwindigkeit

wurde dabei durch Extrapolation der k_{12} -Werte bei höheren Temperaturen erhalten. Abb. 5-23 zeigt die Anpassung der Zeit-Umsatz-Kurven mit den o. g. Werten. Es ist gut zu erkennen, daß die benutzten Geschwindigkeiten den Kurvenverlauf sehr gut wiedergeben. Außerdem spiegelt der Kurvenverlauf die extrem hohe Reaktionsgeschwindigkeit wieder, da die ersten Datenpunkte schon nach dem „Knick“ in der Zeit-Umsatz-Kurve liegen und damit eine Anpassung im ersten Reaktionsabschnitt mit einer lebenden Spezies mit einsetzender Isomerisierung allgemein mit großen Fehlern behaftet ist.

Die Aktivierungsenergie (vgl. Abb. 5-22) der Isomerisierungskonstanten k_{12} berechnet sich zu $E_a = 39.5$ kJ/mol, der Häufigkeitsexponent beträgt $\log A \approx 17.2$. Ein solch hoher Wert ist laut Stoßtheorie für einen unimolekularen Prozess unwahrscheinlich, d.h. die Aktivierungsenergie und der Häufigkeitsexponent können ebenfalls nur als apparente Größen betrachtet werden.

Die berechneten kinetischen Konstanten können aber lediglich als apparente Größen betrachtet werden. Es ist z.B. klar zu erkennen, daß die Geschwindigkeitskonstante $k_{app,2}$ mit steigender Temperatur abnimmt (Tabelle 5-1). Für hohe Temperaturen wird $k_{app,2}$ im Vergleich zu $k_{app,1}$ verschwindend klein (bei $T \approx 90$ °C ist $k_{app,1}$ etwa 100 bis 200 mal größer als $k_{app,2}$!). Ein alternatives Modell mit einer schlafenden, also nicht polymerisationsaktiven Spezies, soll nun diskutiert werden, da die experimentellen Befunde hiermit ebenfalls gut erklärt werden können.

c) Alternatives Kinetisches Modell



Schema 5-3: Kinetisches Modell der anionischen Polymerisation von MMA in Gegenwart von LiOEM in Toluol. Spezies P^* ist eine lebende, schnell monomeranlagernde Spezies. Spezies P' hat im Vergleich dazu eher schlafenden Charakter. Mit zunehmender Temperatur verschiebt sich das Gleichgewicht auf die Seite der schlafenden Spezies und die externe Reaktionsgeschwindigkeit scheint zu verlangsamen (vgl. Abb. 5-24).

Schema 5-3 stellt ein alternatives Modell zur Beschreibung des Reaktionsmechanismus der anionischen Polymerisation von Methylmethacrylat in Toluol in Gegenwart von Lithium-2-Methoxyethoxid als Additiv dar. Bei diesem Modell wird ebenfalls von zunächst einer lebenden und sehr reaktiven Spezies (P^*) ausgegangen, die durch Initiierung mit DPHLi primär gebildet wird. Außer Kettenwachstum (mit der Geschwindigkeitskonstanten k_p) besteht die Möglichkeit zum unimolekularem Abbruch (P'') mit der Abbruchkonstanten k_t . Ferner ist die aktive Spezies P^* im Gleichgewicht mit einer nicht zur Polymerisation fähigen (schlafenden) Spezies P' .

Dieses Gleichgewicht stellt sich aber nur langsam relativ zum Wachstum ein. Bei tiefen Temperaturen liegt das Gleichgewicht weit auf der Seite der aktiven Spezies. Mit steigender Temperatur erfährt das System eine Gleichgewichtsverschiebung zur Seite der „schlafenden“ Spezies.

Die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit kann dann nur noch als apparent betrachtet werden $k_{app} = k_p \cdot [P^*] = k_p \cdot \alpha \cdot [P^*]_0$. Hierbei ist α der Anteil an aktiven Ketten, d.h. $\alpha = [P^*]/[P^*]_0 = [P^*]/([P^*]+[P'])$. Für α gilt:

- für $t = 0$ folgt $\alpha = 1$
- α nimmt während der Reaktion langsam ab, da sich nach der Initiierung das Gleichgewicht erst langsam einstellt.
- α nimmt mit steigender Temperatur ab, d.h. mit steigender Temperatur verschiebt sich das Gleichgewicht immer mehr auf die Seite der schlafenden Spezies.

Werden die experimentell ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten für den Temperaturbereich in dem die Zeit-Umsatz-Kurve linear verlaufen, nach Arrhenius aufgetragen und die ersten vier Werte (obere Schranke) bzw. ersten fünf Werte (untere Schranke) linear angepaßt (vgl. auch Abb. 5-18), so ergibt sich die Aktivierungsenergie zu $E_a \approx 27.0 \pm 1.5$ kJ/mol und der Häufigkeitsexponent zu $\log A = 9.7 \pm 0.3$. Die Reaktionsgeschwindigkeiten, die für höhere Temperaturen mit Hilfe des 4-Parameter-Modells erhalten werden, stellen apparente Geschwindigkeiten dar, da sie zwei Spezies im Gleichgewicht beschreiben. Dabei ist eine Spezies schnell wachsend, die andere dagegen wächst nur sehr langsam, oder wie im oben gezeigten Modell überhaupt nicht (sie ist schlafend). Die Arrhenius-Auftragung in Abb. 5-24 spiegelt demnach nach dem Modell der schlafenden Spezies im tiefen Temperaturbereich reine k_p -Werte wider, wogegen die Werte bei höheren Temperaturen $\alpha \cdot k_p$ entsprechen.

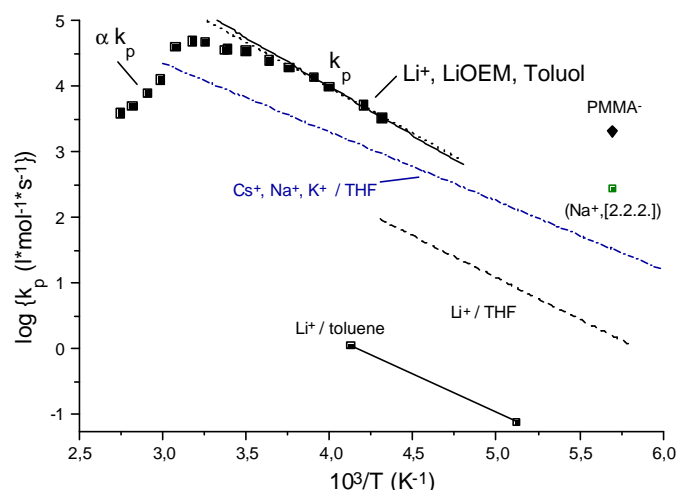


Abb. 5-24: Arrhenius-Auftragung der anionischen Polymerisation von MMA mit verschiedenen Gegenionen. Aktivierungsenergie für die anionische Polymerisation mit Lithium als Gegenion in Toluol in Gegenwart von LiOEM: obere Schranke: 28.5 ± 1.5 kJ/mol, $\log A = 10.0 \pm 0.3$. untere Schranke: 26.5 ± 1.4 kJ/mol, $\log A = 9.5 \pm 0.3$.

Aus der Abweichung von $\log(\alpha \cdot k_p)$ zur extrapolierten Arrheniusgeraden, $\log k_p$, läßt sich der Bruchteil an aktiven Spezies bestimmen.

$$\log \alpha = \log(\alpha k_p) - \log k_p \quad (5.14)$$

Aus Abb. 5-25 geht hervor, daß mit steigender Temperatur der Anteil an aktiven Ketten stark abnimmt. Damit resultiert auch für α (aufgrund der zwei möglichen Extrapolationsgeraden von k_p) eine obere und untere Schranke. Bei Temperaturen über 60 °C sind im Gleichgewicht weniger als 5 % der Spezies im aktiven Zustand.

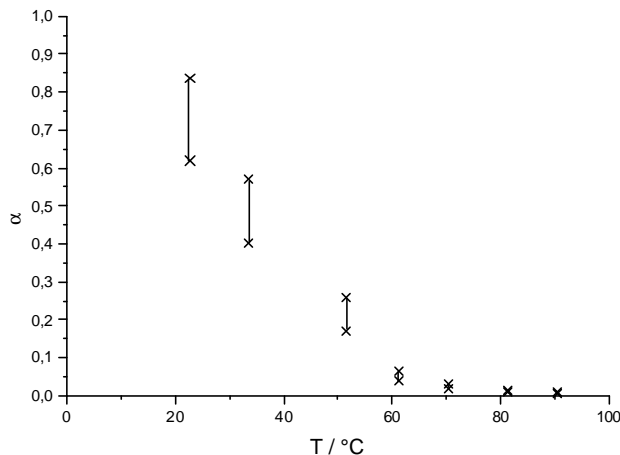


Abb. 5-25: Auftragung des Anteils an aktiven Polymerketten gegen die Temperatur für die Polymerisation von MMA in Toluol mit $[LiOEM]/[DPHLi]_0 = 5$. $[M]_0 = 0,2 \text{ mol/l}$, $[I]_0 = 10^{-3} \text{ mol/l}$. Obere und untere Grenze ergeben sich aus der Berechnung von k_{p1} aus Abb. 5-18.

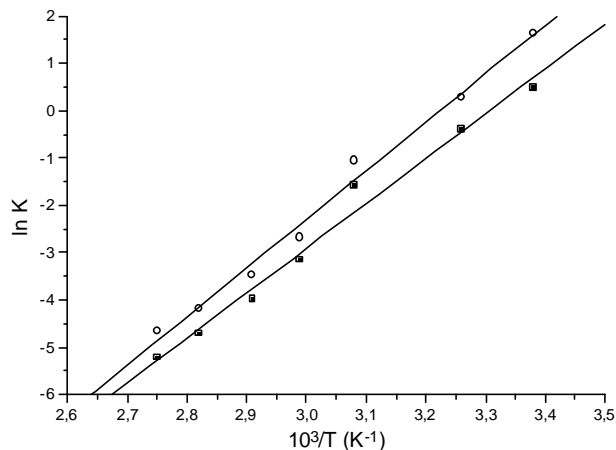
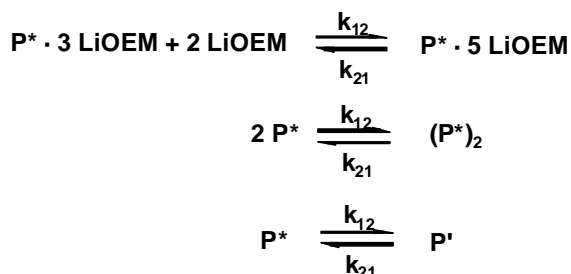


Abb. 5-26: Van't Hoff-Auftragung der Gleichgewichtskonstanten K aus Schema 5-2 (○) obere Grenze: $\Delta H = -85.4 \pm 4.1 \text{ kJ/mol}$, $\Delta S = -275 \pm 12 \text{ JK}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$; (■) untere Grenze: $\Delta H = -78.8 \pm 4.5 \text{ kJ/mol}$, $\Delta S = -261 \pm 13 \text{ JK}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Unter der Annahme, daß die Isomerisierung unimolekular verläuft, ist die Gleichgewichtskonstante K gegeben als $K = k_{12}/k_{21} = \alpha/(1-\alpha)$. Eine Isomerisierung könnte etwa durch Aggregation der aktiven Spezies mit Additiven oder zwischen zwei aktiven Spezies verlaufen. Aufgrund des 3:1 Niederschlags (vgl. 5.2.2.2) von LiOEM und DPHLi kann vermutet werden, daß sich zwischen dem Additiv und dem Initiator ein gemischtes Tetramer ausbildet. Nach der Initiierung bildet sich das lebende Kettenende, welches mit weiterem Additiv zu einem hexameren Aggregat (die nach quantenmechanischen Rechnungen stabiler sind) umlagert. Die beiden ersten Gleichgewichtsprozesse in Schema 5-4 stellen bimolekulare Reaktionen dar, nur bei dem dritten Beispiel handelt es sich um eine unimolekulare Reaktion, also um eine Isomerisierung.



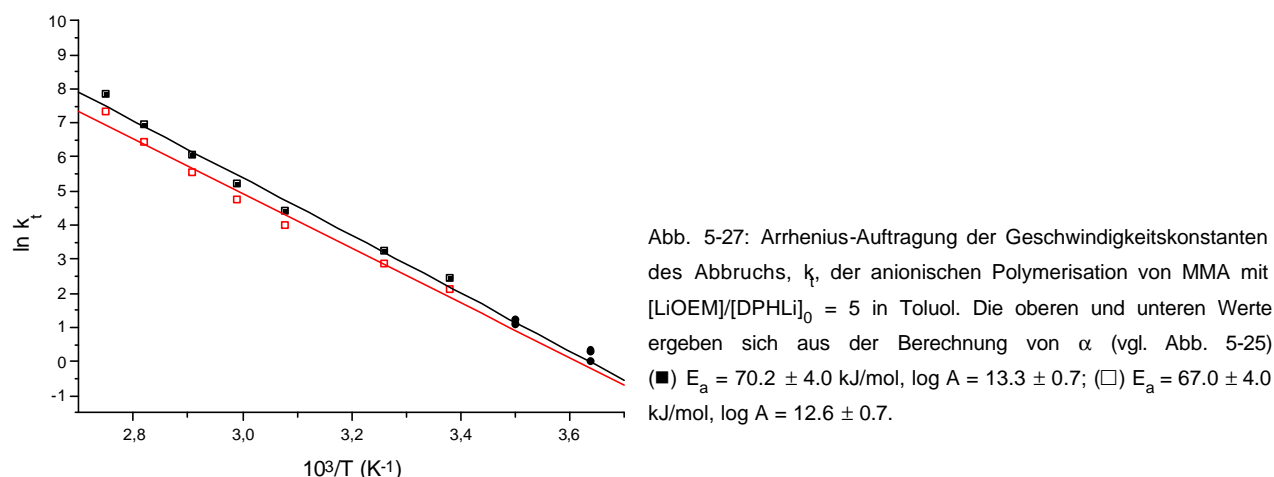
Schema 5-4: Denkbare Gleichgewichtsprozesse bei der Polymerisation von MMA in Toluol in Gegenwart von LiOEM.

Durch die Auftragung des Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten gegen die reziproke Temperatur (Van't Hoff-Auftragung Abb. 5-26) kann aus der Steigung die Enthalpie berechnet werden. Es gilt:

$$\ln k = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (5.15)$$

Aus Abb. 5-26 geht hervor, daß die Reaktion exotherm verläuft. Bei Temperaturerhöhung wird demnach die Bildung der schlafenden Spezies begünstigt. Ferner ist festzustellen, daß für die Entropie ebenfalls ein negativer Wert erhalten wird. Das bedeutet, daß bei der Gleichgewichtsverschiebung durch Verringerung der Teilchenzahl die Entropie kleiner wird, wie etwa in Schema 5-4 gezeigt. Die Gleichgewichtsverschiebung verläuft demnach vermutlich nicht unimolekular. Die Reaktionsordnung von k_{12} konnte nicht bestimmt werden, da die Reaktion bei Temperaturen oberhalb 50 °C zu schnell verläuft und die Anpassung der experimentellen Daten einen zu großen Fehler bezüglich k_{12} ergibt (vgl. Tabelle 5-1 und Tabelle 5-2).

Legt man den Mechanismus mit einer schlafenden Spezies zugrunde, so stellen auch die Werte der Abbruchgeschwindigkeit nur apparente Größen dar. Die absoluten Werte können aber ebenfalls durch Division mit der Größe α berechnet werden ($k_t = (k_t^{\text{exp}}/\alpha)$). Sie sind in Abb. 5-27 dargestellt.



Die resultierende Aktivierungsenergie der Abbruchreaktion ist mit ca. 70 kJ/mol etwa zwei bis dreimal so groß wie die der Wachstumsreaktion. Auch im Vergleich zu anderen Systemen wie z. B. PMMA-Li in THF mit 22 kJ/mol¹²¹ und PMMA-Na in THF mit 38.5 kJ/mol¹²² ist die ermittelte Aktivierungsenergie der Abbruchreaktion in Toluol sehr hoch. Die Aktivierungsenergie der Abbruchreaktion steigt in der Regel mit dem Ionenradius an, was als Hinweis auf einen hohen effektiven interionischen Abstand im vorliegenden Polymerisationssystem gedeutet werden kann.

d) Molekulargewichtsverteilungen

Abb. 5-28 zeigt GPC-Eluogramme von Polymeren, welche bei einer effektiven Polymerisationstemperatur von $T_{\text{eff}} = -37.1$ °C bei verschiedenen Umsätzen erhalten wurden. Im Allgemeinen werden

für Temperaturen $T < 0\text{ °C}$ Eluogramme mit einem symmetrischen hochmolekularen Peak mit einer Polydispersität $M_w/M_n < 1.1$ erhalten. Leider zeigen sich aber auch Signale im Oligomerbereich. Die Natur der Signale wird in Kapitel 5.2.2.8 diskutiert. Es kann aber schon vorweggenommen werden, daß es sich dabei ausschließlich um Restinitiator DPH, sowie um lineare Oligomere der Polymerisationsgrade P_1 bis P_4 handelt. Dabei nimmt der Anteil der Oligomere mit zunehmenden Polymerisationsgrad stark ab. Im Allgemeinen ist das lineare Tetramere kaum noch zu erkennen. Für den hochmolekularen Peak ergibt sich bei tiefen Polymerisationstemperaturen eine Initiatoreffektivität von $f = 0.45$. Werden die Oligomere zur Berechnung der Initiatoreffektivität mit eingeschlossen, wird etwa vollständige Initiatoreffektivität erhalten. Eine Steigerung der Initiatoreffektivität bezüglich des hochmolekularen Peaks ist durch Reduzierung der Vormischzeit und durch Zugabe von etwas THF möglich (vgl. Kap. 5.2.2.5).

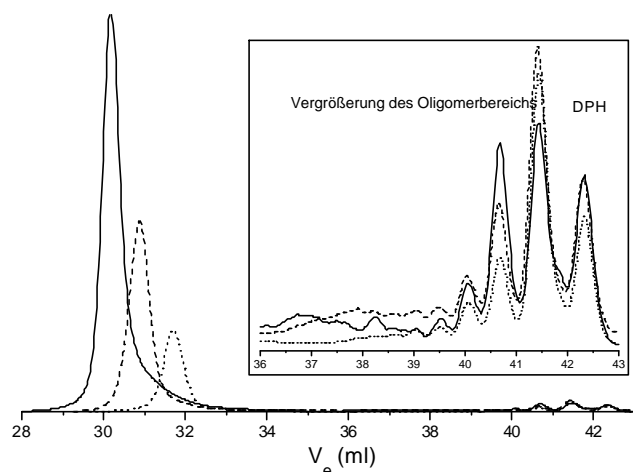


Abb. 5-28: GPC-Eluogramme der mit $[\text{LiOEM}]/[\text{DPHLi}]_0 = 5$ in Toluol bei $T_{\text{eff}} = -37.1\text{ °C}$ erhaltenen Polymethylmethacrylate. $[\text{M}]_0 = 0.2\text{ mol/l}$, $[\text{I}]_0 = 10^{-3}\text{ mol/l}$. (\cdots) $x_p = 0.15$, $P_n = 173$, $D = 1.15$, (\dashv) $x_p = 0.34$, $P_n = 291$, $D = 1.17$, (---) $x_p = 0.65$, $P_n = 450$, $D = 1.17$. Die Vergrößerung zeigt Restinitiator sowie lineare Oligomere von P_1 bis P_4 .

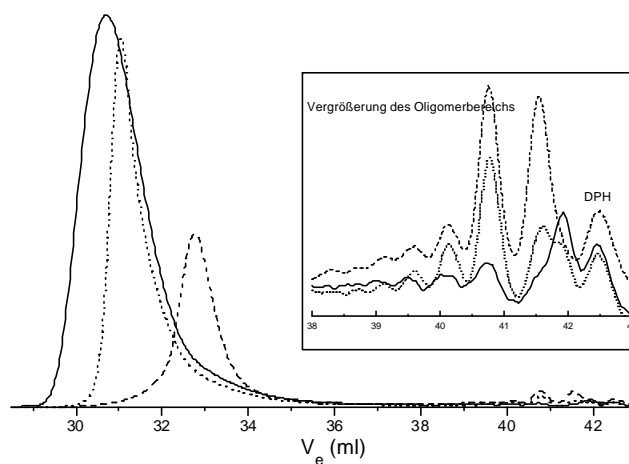


Abb. 5-29: GPC-Eluogramme der mit $[\text{LiOEM}]/[\text{DPHLi}]_0 = 5$ in Toluol bei $T_{\text{eff}} = +61\text{ °C}$ erhaltenen PMMA. $[\text{M}]_0 = 0.2\text{ mol/l}$, $[\text{I}]_0 = 10^{-3}\text{ mol/l}$. (\dashv) $x_p = 0.24$, $P_n = 87$, $D = 1.29$, (\cdots) $x_p = 0.41$, $P_n = 157$, $D = 1.55$, (---) $x_p = 0.74$, $P_n = 209$, $D = 1.65$. Die Vergrößerung zeigt den Oligomerbereich.

Abb. 5-29 zeigt GPC-Eluogramme für Polymere, welche bei $T_{\text{eff}} = +61\text{ °C}$ bei verschiedenen Umsätzen erhalten wurden. Im niedermolekularen Trennbereich der GPC sind wiederum deutlich Oligomere zu erkennen. Das Signal zwischen DPH und Unimer (bei etwa 42 ml) stellt kein cyclisches Oligomer dar, da das letzte cyclische Polymer im Elutionsbereich vor dem linearen Dimer erscheint. Vermutlich handelt es sich um eine Verunreinigung. Der hochmolekulare Peak zeigt (im Gegensatz zu den Eluogrammen von Polymeren, welche bei tiefen Temperaturen hergestellt wurden) nun deutlich ein Tailing zur Seite größerer Eluotationsvolumina, wie es für Reaktionen mit Abbruch zu erwarten ist.

Tatsächlich zeigen MALDI-TOF-Massenspektren Signale für Backbiting-Produkte (vgl. Abb. 5-30). Die Massen der Polymersignale setzen sich dabei aus DPH (Masse = 238 g/mol), den Monomereinheiten (MMA = 100 g/mol) und dem Gegenion (Kalium = 39 g/mol) zusammen. Für lineare Polymere sollte damit eine homologe Reihe mit der Restmasse 77 g/mol, für cyclische Polymere eine homologe Reihe mit der Restmasse 45 g/mol ($\text{CH}_3\text{OH} = 32\text{ g/mol}$) erhalten werden.

Gefunden wird eine homologe Reihe mit der Restmasse 46 g/mol. Der Unterschied von einer Masseneinheit ist wohl auf Rundungsfehler zurückzuführen. Ferner ist festzustellen, daß selbst bei hohen Polymerisationstemperaturen keine Initiierung durch Additiv (LiOEM = 76 g/mol) erfolgt, da die zugehörigen Signale sowohl für lineare (Restmasse 15 g/mol), als auch für cyclische Polymere (83 g/mol) fehlen. Zur Absicherung wurde trotzdem in einem Experiment versucht, Polymere unter den üblichen Versuchsbedingungen mit Additiv zu starten. Dabei wurde kein Polymer erhalten. Damit sollte eine Initiierung durch Additiv unter den gegebenen Versuchsbedingungen generell ausgeschlossen werden. Weiterhin sind Signale mit der Restmasse 38, 31 und 25 zu erkennen. Diese Signale erscheinen aber nicht regelmäßig und immer mit unterschiedlichen Intensitäten. Ferner kann kein lineares oder cyclisches Polymer mit diesen Restmassen berechnet werden, selbst wenn Initiierung des Polymeren mit Methoxid ($\text{CH}_3\text{OH} = 32$), DPHLi oder Additiv angenommen wird. Lediglich die homologe Reihe mit der Restmasse 38 g/mol könnte von linearen Polymeren, welches thermisch oder durch Übertragungsreaktion gestartet wurde, stammen. Die Startgruppe würde damit wegfallen und die Restmasse betrüge dann 40 g/mol. Ob diese Signale tatsächlich Nebenprodukte der Polymerisation darstellen ist allerdings fraglich.

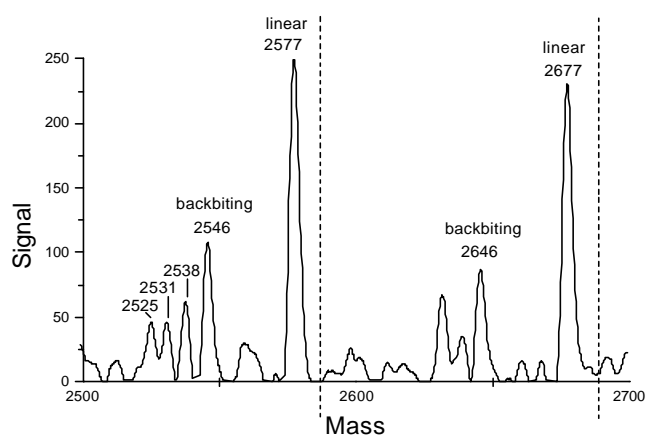


Abb. 5-30: Ausschnitt aus einem MALDI-TOF-Massenspektrum ($[\text{M-K}]^+$ -Ionen) eines mit $[\text{LiOEM}]/[\text{DPHLi}]_0 = 5$ in Toluol bei $T_{\text{eff}} = +75 \text{ }^\circ\text{C}$ erhaltenen Polymethylmethacrylats. $[\text{M}]_0 = 0.2 \text{ mol/l}$, $[\text{I}]_0 = 10^{-3} \text{ mol/l}$, $x_p = 0.08$.

Die Auftragung des Zahlenmittels des Polymerisationsgrades gegen den Umsatz der Polymerisationsexperimente für $61 \text{ }^\circ\text{C} \leq T_{\text{eff}} \leq 91 \text{ }^\circ\text{C}$ (Abb. 5-31) zeigt, daß sich die experimentell ermittelten Polymerisationsgrade des hochmolekularen Peaks mit zunehmender Temperatur den theoretisch berechneten Werten annähern. Das bedeutet, daß die Initiatoreffektivität bezüglich des hochmolekularen Peaks mit zunehmender Temperatur steigt (vgl. Abb. 5-32). Allerdings weisen die Auftragungen entweder einen Achsenabschnitt auf oder verlaufen gekrümmt. Eine Krümmung würde bedeuten, daß die Zahl aller Polymerketten sogar im Verlauf der Reaktion zunimmt. Wird der Oligomerbereich in Abb. 5-33 betrachtet, welcher flächennormiert und mit dem Umsatz gewichtet vergrößert dargestellt ist, so ist eine tatsächliche Abnahme der Oligomermenge mit steigendem Umsatz zu erkennen. Die Oligomere müssen demnach eine wenig reaktive Spezies (z.B. stabile Aggregate) darstellen, die ebenfalls in der Lage sind, Monomer zu addieren. Dies geschieht zunächst sehr langsam, mit wachsender Kettenlänge zerfallen diese Aggregate vermutlich aufgrund der Sterik und addieren anschließend schnell Monomer. Sie sind somit in der Lage, schnell in den hochmolekularen Bereich hineinzuwachsen. Der Zerfall der Oligomeraggregate scheint weiterhin von

der Temperatur abhängig zu sein, da bei tiefen Temperaturen der Oligomeranteil deutlich größer ist (vgl. Abb. 5-33) als bei hohen.

Die Natur der Oligomere wird in Kapitel 5.2.2.8 noch einmal gesondert betrachtet. Es soll aber weiter vorweggenommen werden, daß die Oligormenge sowohl von der Vormischzeit der Reaktanden, von der Zusammensetzung des Lösungsmittels (Polarität), der Reaktionstemperatur und der Vormischzeit abhängt. Im allgemeinen wird eine Oligomerfraktion auch nur bei der Initiierung mit DPHLi und mit Esterenolaten erhalten.

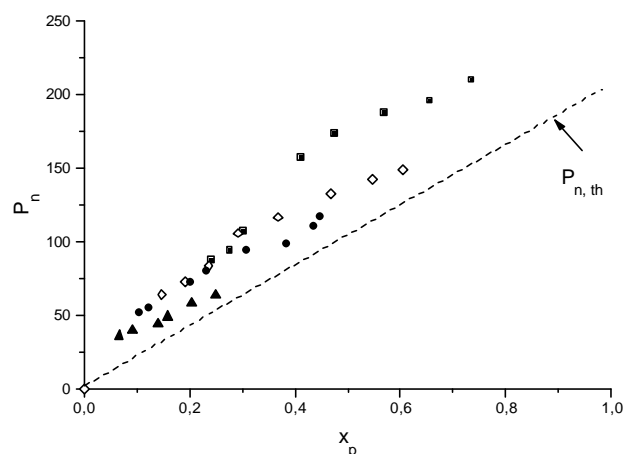


Abb. 5-31: Auftragung des Zahlenmittels des Polymerisationsgrades P_n gegen den Monomerumsatz x_p für die Polymerisation von MMA in Toluol mit $[\text{LiOEM}]/[\text{DPHLi}]_0 = 5$. $[\text{M}]_0 = 0.2 \text{ mol/l}$, $[\text{I}]_0 = 10^{-3} \text{ mol/l}$. $T_{\text{eff}} := (\blacksquare) 61^\circ\text{C}$, $(\nabla) 71^\circ\text{C}$, $(\bullet) 81^\circ\text{C}$, $(\triangle) 91^\circ\text{C}$.

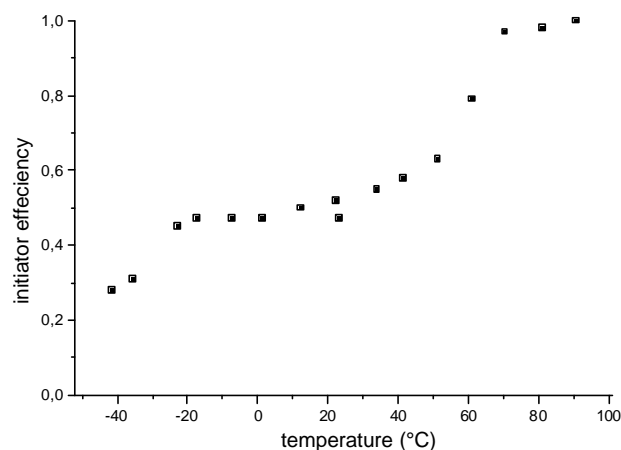


Abb. 5-32: Berechnete Initiatoreffektivitäten in Abhängigkeit von der Temperatur für die Polymerisation von MMA in Toluol mit $[\text{LiOEM}]/[\text{DPHLi}]_0 = 5$ unter Berücksichtigung des hochmolekularen Polymeranteils. $[\text{M}]_0 = 0.2 \text{ mol/l}$, $[\text{I}]_0 = 10^{-3} \text{ mol/l}$.

In Abb. 5-34 ist der Polydispersitätsindex des hochmolekularen Peaks gegen den Umsatz aufgetragen. Die beiden Experimente wurden jeweils bei $T \approx 75^\circ\text{C}$ durchgeführt und unterscheiden sich lediglich durch die Vormischzeit der Additiv/Initiatorlösung. Wie es scheint, hat die Vormischzeit keinen wesentlichen Einfluß auf die Molekulargewichtsverteilung des hochmolekularen Peaks. Später wird jedoch gezeigt werden, daß die Initiatoreffektivität bei kurzen Vormischzeiten größer ist und das im GPC-Oligomerbereich keine Signale mehr zu finden sind. Unabhängig von der Vormischzeit werden für den hochmolekularen Peak nach etwa zwanzig Prozent Umsatz Polydispersitäten im Bereich von $1.8 < M_w/M_n < 2.2$ gefunden.

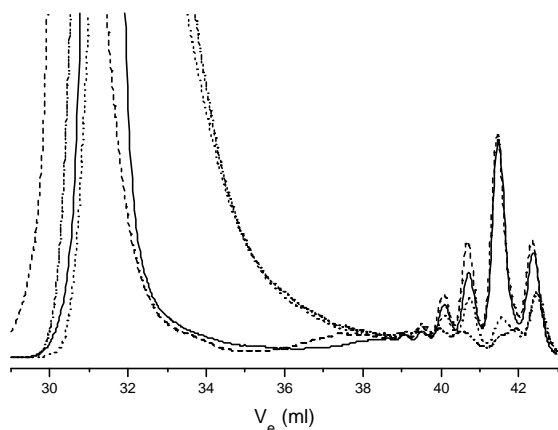


Abb. 5-33: GPC-Eluogramme der mit $[LiOEM]/[DPHLi]_0 = 5$ in Toluol erhaltenen Polymethylmethacrylate. $[M]_0 = 0.2 \text{ mol/l}$, $[I]_0 = 10^{-3} \text{ mol/l}$. Abhängigkeit der Oligomeranteile von der Temperatur a) $T \approx -42 \text{ }^\circ\text{C}$: (—) $x_p = 0.22$, (---) $x_p = 0.37$ b) $T \approx 81 \text{ }^\circ\text{C}$: (⋯) $x_p = 0.23$, (⋯⋯) $x_p = 0.39$.

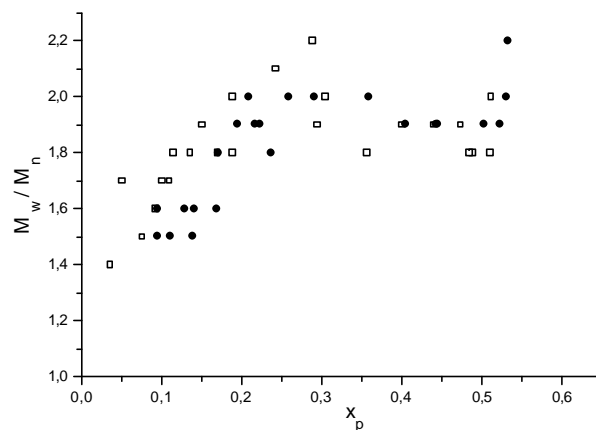


Abb. 5-34: Auftragung der Polydispersität M_w/M_n gegen den Umsatz x_p für Polymethylmethacrylate welche mit $[LiOEM]/[DPHLi]_0 = 5$ in Toluol bei $T = 75 \text{ }^\circ\text{C}$ erhalten wurden. $[M]_0 = 0,2 \text{ mol}$, $[I]_0 = 10^{-3} \text{ mol/l}$. (□) Vormischzeit $t > 1 \text{ Std.}$, (●) $t < 10 \text{ min}$.

In Abb. 5-35a) sind berechnete Zeit-Umsatz-Kurven nach erster Ordnung für verschiedene Verhältnisse von apparer Wachstumskonstante k_{app} zu Abbruchkonstante k_t dargestellt. Mit den gegebenen Parametern ist es möglich, mit Hilfe eines Computerprogramms („Predici“), die Molekulargewichtsverteilungen und Polydispersitäten für die entsprechenden Verhältnisse von Wachstum zu Abbruch numerisch zu berechnen (vgl. Abb. 5-35b). Beide Darstellungen beruhen dabei auf einer Kinetik mit einer wachstumsaktiven Spezies und einer unimolekularen Abbruchreaktion. Für die im Experiment erhaltenen Polydispersitäten von $D = 1.8$ bis $D = 2.2$ (vgl. Abb. 5-34) dürfte damit ein maximaler Umsatz von $x_p = 0.1$ bis $x_p = 0.3$ erhalten werden. Da aber der experimentelle maximale Umsatz der Reaktionen im Bereich um $x_p = 0.6$ liegt (dafür ergibt sich ein $k_{app}/k_t \approx 1$, also deutlich geringer), muß ein weiterer Reaktionsschritt, wie etwa eine langsame Gleichgewichtsverschiebung für die Molekulargewichtsverbreiterung verantwortlich sein. Ferner ist zu berücksichtigen, daß bei der Auswertung die Oligomere nicht berücksichtigt wurden. Unter Einschluß dieser, würde der Polydispersitätsindex auf $D > 3$ steigen. Dies ist ein weiterer Beweis dafür, daß ein kinetisches Modell mit nur einer aktiven Spezies und einer Abbruchreaktion den Reaktionsmechanismus nicht beschreiben kann.

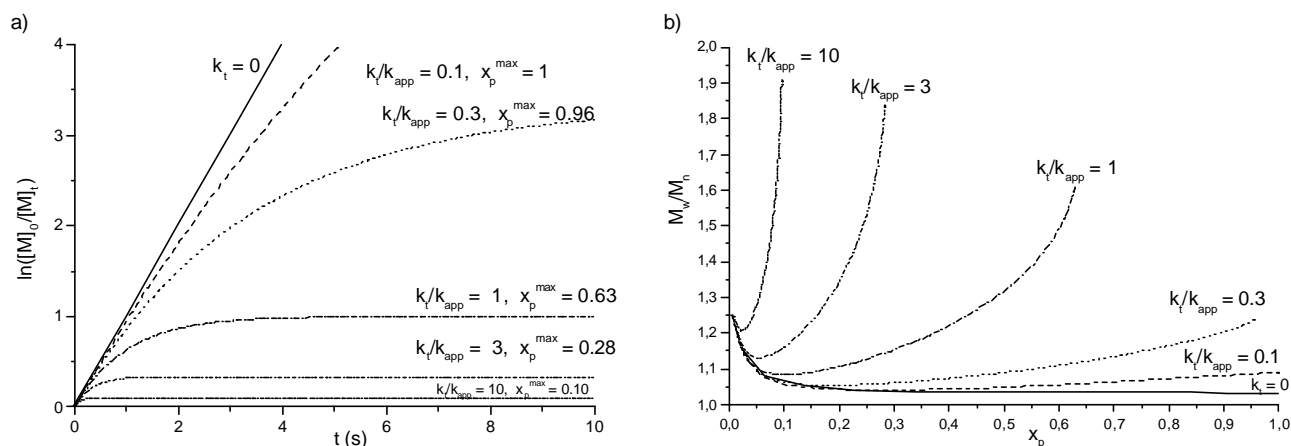


Abb. 5-35a) Berechnete Zeit-Umsatz-Auftragungen nach erster Ordnung für verschiedene Verhältnisse von Wachstumskonstante k_{app} zu Abbruchkonstante k_t . b) Berechneter Verlauf der Polydispersität gegen den Umsatz für die entsprechenden Verhältnisse von Wachstum zu Abbruch aus Abbildung a).

Schließlich soll nun noch gezeigt werden, daß die Oligomere keinen erkennbaren Einfluß auf die Kinetik ausüben. Hierzu wurde ein Blockexperiment durchgeführt. Zunächst wurde eine einfache Homopolymerisation von MMA bei einer Temperatur von $T_{\text{eff}} \approx -5 \text{ °C}$ durchgeführt. Dabei wurde ein Polymerisationsgrad von $P_n = 20$ angestrebt. In einer 2. Mischdüse wurde anschließend (nach $t = 0.42 \text{ s}$ bzw. 0.23 s) weiteres MMA zugegeben und die Kinetik des 2. Blocks verfolgt. Zuvor wurde von dem Precursor eine Probe genommen, um Kenntnis über den Umsatz und die Molekulargewichtsverteilung zu besitzen.

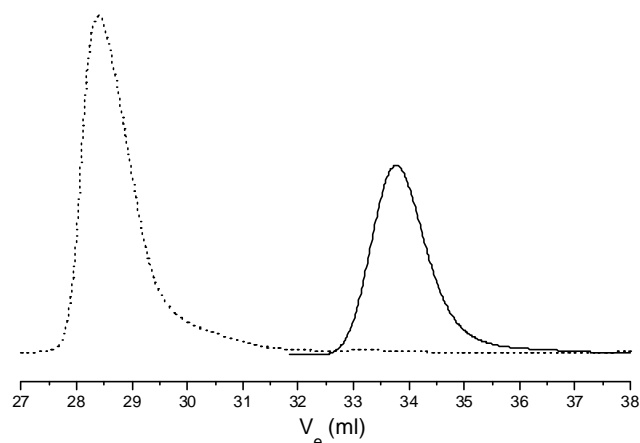


Abb. 5-36: GPC-Eluogramm eines PMMA-*b*-PMMA Blockcopolymeren. (—) Precursor $x_p = 0.77$, $M_n = 3900$, $M_w/M_n = 1.1$, $f = 0.40$; (·····) PMMA-*b*-PMMA $x_p = 0.78$, $M_n = 80200$, $M_w/M_n = 1.4$, $f > 0.90$. Reaktionsbedingungen siehe Abb. 5-37.

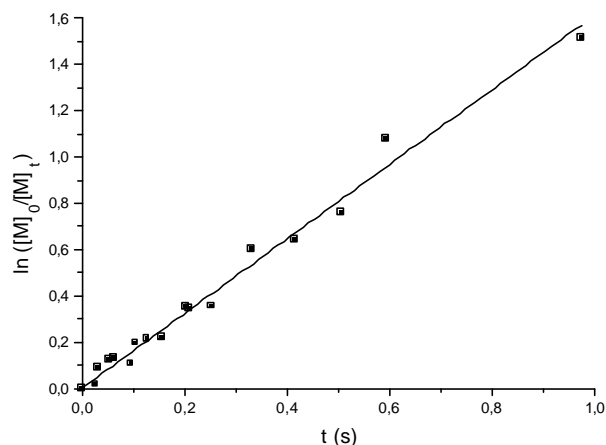


Abb. 5-37: Zeit-Umsatz-Auftragung für die Polymerisation von MMA mit $[\text{LiOEM}]/[\text{DPHLi}]_0 = 5$ in Toluol bei $T_{\text{eff}} \approx -10 \text{ °C}$, initiiert mit lebenden PMMALi. $[\text{M}]_0 = 0.2 \text{ mol/l}$, $[\text{I}]_0 = 1.8 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$

Die Kinetik des Precursors zeigt, daß nach 0.42 Sekunden fast vollständiger Umsatz erhalten wird. Es ergibt sich eine Initiatoreffektivität bezüglich des Precursors von $f = 0.41$ (vgl. Abb. 5-36), wenn nur der hochmolekulare Anteil des Precursors berücksichtigt wird. Die Kinetik des sogenannten Aufblockens ist in Abb. 5-37 dargestellt. Aus der apparenten Geschwindigkeitskonstanten $k_{\text{app}} = 1.7 \text{ s}^{-1}$ und der aus der GPC erhaltenen Konzentration der aktiven Zentren $[\text{P}^*]$ ($1.6 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$) wird eine Reaktionsgeschwindigkeit von $k_p = 10600 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ bei $T_{\text{eff}} \approx -10 \text{ °C}$ erhalten. Damit liegt der Wert für k_p des Blockexperimentes etwa im Bereich der k_p Werte für die Homopolymerisation ($k_p = 16000 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Damit ist bewiesen, daß die Bildung der Oligomere keinen Einfluß auf die Kinetik der anionischen Polymerisation von MMA in Gegenwart von Alkoxyalkoxiden ausübt. Ferner ist aus Abb. 5-36 zu entnehmen, daß die Blockeffektivität $f > 0.90$ beträgt. Erst durch starke Vergrößerung der Molekulargewichtsverteilung ist etwas Restprecursor zu erkennen, der vermutlich aufgrund von Verunreinigungen im zweiten Monomer abgebrochen ist.

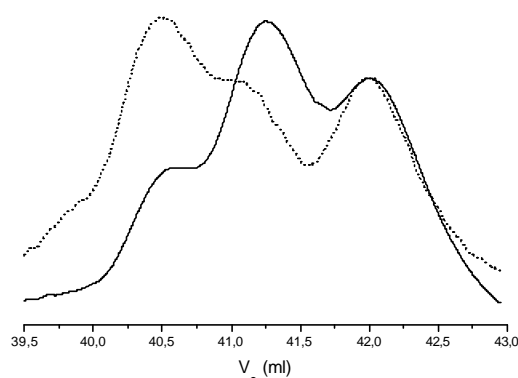


Abb. 5-38: Vergleich der Oligomerfraktion von Precursor (—) und PMMA-*b*-PMMA Blockcopolymeren (....). Normierung auf gleiche Intensitäten bezüglich Restinitiator DPH bei 42.1 ml.

Wird der Oligomerenbereich betrachtet, so ist bei dem Blockcopolymer kaum verbleibendes Oligomer zu erkennen. Dies liegt daran, daß bei der Einwaage des Polymeren für die GPC der größte Teil der Masse Polymeres mit hohem Molekulargewicht darstellt. Aufgrund der geringen Konzentration und der Grundlinienschwankungen der GPC, ist es nicht möglich, die Oligomere flächennormiert und mit dem Umsatz gewichtet darzustellen. Die Oligomere des Precursors und des Blocks können aber auf den DPH-Peak normiert werden. Es ist deutlich zu erkennen, daß die Form der Eluogramme unterschiedlich ist. Gegenüber des Precursors scheint ein Teil des Unimeren und des Dimeren Monomer addiert zu haben. Die Reaktionszeit scheint aber offenbar immer noch nicht auszureichen, um die Aggregation dieser „stabilen Oligomere“ vollständig aufzulösen.

5.2.2.5 Einfluß des polaren Lösungsmittels THF

In Kap 5.2.2.2 wurde schon erwähnt, daß nach einiger Zeit in der Additiv/Initiatorlösung eine Art von Kristall oder auch Öl mit dem stöchiometrischen Verhältnis $[\text{LiOEM}]/[\text{DPHLi}] = 3$ ausfällt. Es handelt sich dabei wohl um ein stabiles Aggregat. Die Herkunft der Oligomere, die bei allen kinetischen Experimenten gefunden werden, steht wohl mit diesen Aggregaten direkt in Verbindung. Sie addieren - wie im vorangehenden Kapitel gezeigt wurde - nur sehr langsam Monomer. Da sich Aggregate oft im polaren Medium (THF) auflösen, sollten THF-Zusätze Einfluß auf die Bildung der Oligomere haben. Um den Effekt von THF zu studieren, werden verschiedene Experimente durchgeführt, bei denen THF einmal direkt zur Additiv/Initiatorampulle zugegeben wird und einmal indirekt über die Monomerampulle, so daß es erst in der Mischdüse zu einem Kontakt zwischen polarem Medium und Additiv/Initiatorkomplex kommt. Ein anderer Versuch in reinem Toluol wurde so durchgeführt, daß das Additiv direkt an der Linie zur Initiatorlösung zugegeben wird. Die Kontakt- bzw. Vormischzeit von Additiv und Initiator konnte somit auf wenige Minuten reduziert werden.

Die Auftragung der Zeit-Umsatz-Abhängigkeit nach erster Ordnung (Abb. 5-39) zeigt, daß THF nur einen geringen Einfluß auf die apparente Reaktionsgeschwindigkeit ausübt. Aus der Auftragung des Zahlenmittels des Polymerisationsgrades gegen den Umsatz (Abb. 5-40) geht hervor, daß die Initiatoreffektivität in Gegenwart von 5 % THF auf fast 70 % der Theorie ansteigt. Dabei hat sogar die Art und Weise der Zugabe (über Monomer bzw. Initiatorampulle) einen Einfluß auf die Initiatoreffektivität. Die höchste Effektivität wird erreicht, wenn Additiv und Initiator von Beginn an

in Kontakt mit polarem Lösungsmittel sind. Aus den GPC-Eluogrammen (Abb. 5-41) ist zu erkennen, daß bei allen Versuchen so gut wie keine Oligomere mehr erhalten werden. Selbst für den Versuch in reinem Toluol wird neben einem Signal für Restinitiator lediglich ein weiterer schwacher Peak gefunden, wobei es sich vermutlich um lineares Unimer handelt (Eluotionsvolumina nur geringfügig niedriger als DPH).

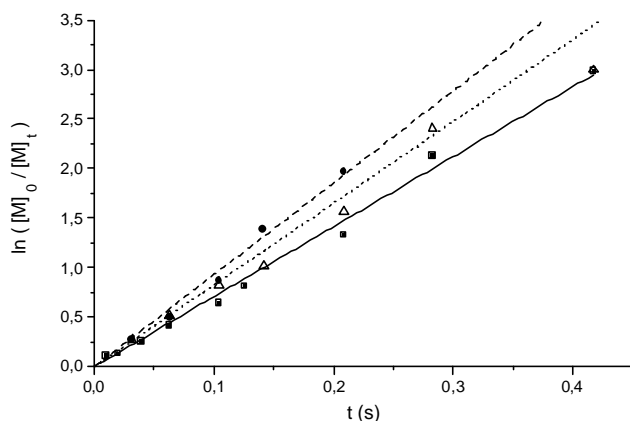


Abb. 5-39: Zeit-Umsatz-Auftragungen für die Polymerisation von MMA mit $[\text{LiOEM}]/[\text{DPHLi}]_0 = 5$. $[\text{M}]_0 = 0.2 \text{ mol/l}$, $[\text{I}]_0 = 10^{-3} \text{ mol/l}$. $T = -20 \text{ }^\circ\text{C}$. (■) Toluol $k_{\text{app}} = 7.1 \text{ s}^{-1}$, (△) 95/5 Toluol/THF (THF in Monomerampulle) $k_{\text{app}} = 8.3 \text{ s}^{-1}$, (●) 95/5 Toluol/THF (THF in Initiatorampulle) $k_{\text{app}} = 9.3 \text{ s}^{-1}$.

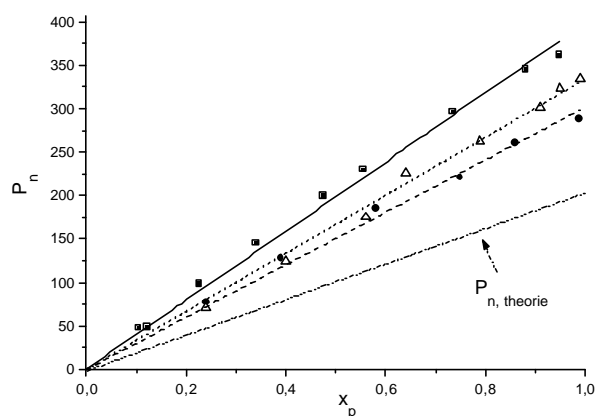


Abb. 5-40: Auftragung des Zahlenmittels des Polymerisationsgrades P_n gegen den Monomerumsatz x_p für die Polymerisation von MMA aus Abb. 5-39. (■) Toluol $f = 0.51$, (△) 95/5 Toluol/THF (THF in Monomerampulle) $f = 0.60$, (●) 95/5 Toluol/THF (THF in Initiatorampulle) $f = 0.68$.

Es ist daher festzuhalten, daß die Versuchsführung einen starken Einfluß auf die Oligomerbildung hat. Bei kurzen Kontaktzeiten zwischen Initiator und Additiv ist neben etwas Restinitiator lediglich ein weiteres Signal zu erkennen. Bei den Experimenten in Gegenwart von THF werden keine Oligomere mehr gefunden. THF kann demnach die Aggregation von Additiv und Initiator verhindern, übt aber keinen Einfluß auf die Kinetik aus, da sich der Effekt zwischen apparater Reaktionsgeschwindigkeit und Initiatoreffektivität kompensiert. Warum trotz THF keine hundertprozentige Initiatoreffektivität erreicht wird, ist unklar. Es könnte an Restlösungsmittel im Initiator liegen, wodurch sich niedrigere Konzentrationen bei der Einwaage ergeben. Allgemein sollten aber auch Einwägefehler in Erwägung gezogen werden. Ferner reagiert sicherlich ein Teil des Initiators mit Verunreinigungen im Reaktor, da die Strömungsrohr-Apparatur eine große Oberfläche besitzt und immer wieder andere Materialien miteinander verbunden sind (Glas, PEEK, PTFE-Schlauch und Edelstahl). Dadurch ist die Reinigung des Strömungsrohr-Reaktors deutlich anspruchsvoller als bei einem einfachen, gerührten Kolben.

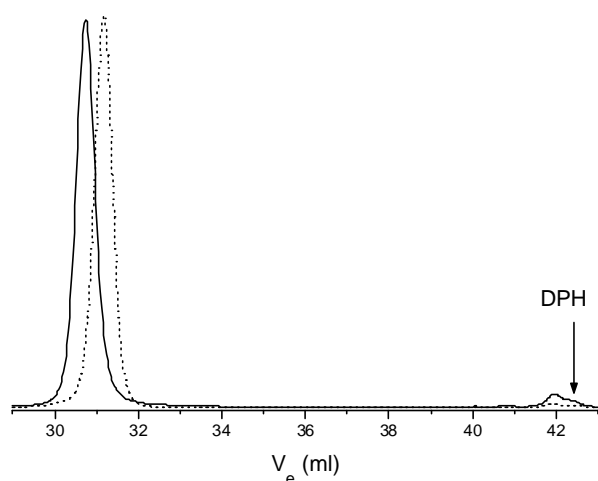


Abb. 5-41: GPC-Eluogramm der mit $[\text{LiOEM}]/[\text{DPHLi}]_0 = 5$ erhaltenen Polymethylmethacrylate. $[\text{M}]_0 = 0.2 \text{ mol/l}$, $[\text{I}]_0 = 10^{-3} \text{ mol/l}$, $T = -20 \text{ }^\circ\text{C}$. (—) in reinem Toluol: $x_p = 0.95$, $P_n = 368$, $M_w/M_n = 1.05$. (····) in Toluol/THF 95/5: $x_p = 0.99$, $P_n = 288$, $M_w/M_n = 1.03$.

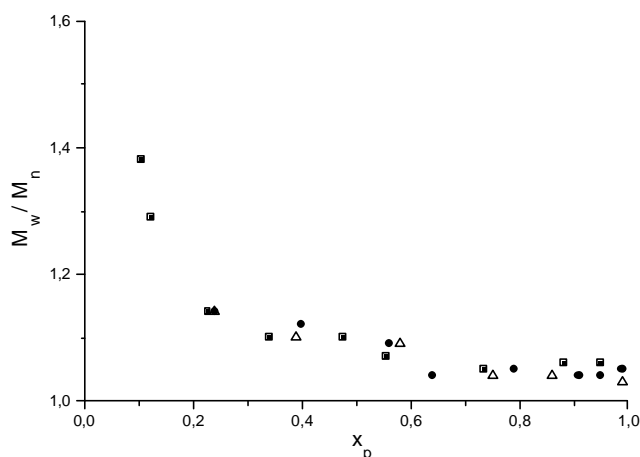


Abb. 5-42: Auftragung der Polydispersität gegen den Umsatz für Polymethylmethacrylate welche in reinem Toluol und in Toluol/THF 95/5 bei $T = -20 \text{ }^\circ\text{C}$ erhalten wurden. (Vergleiche Abb. 5-40).

Ferner wurde geprüft, ob das notwendige Additiv/Initiatorverhältnis von $r = 5$ in reinem Toluol durch den Zusatz von THF erniedrigt werden kann. Bei einem Verhältnis $[\text{LiOEM}]/[\text{DPHLi}] = 4$ in Toluol/THF 95/5 wird bei $T = -20 \text{ }^\circ\text{C}$ eine bimodale Verteilung gefunden. THF kann somit nicht die gleiche Rolle wie das Additiv übernehmen. Es scheint demnach nur die Löslichkeit des Additiv-/Initiatorkomplexes zu erhöhen, ohne aktiv an der Struktur des lebenden Kettenendes teilzunehmen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß THF eine wichtige Komponente bezüglich der Aggregation des Additivs mit Initiator darstellt und damit vorteilhaft für den Initiierungsschritt ist. Es wird in Gegenwart von THF höhere Initiatoreffektivität erhalten und gleichzeitig wird die Bildung von stabilen Aggregaten, die als Oligomere im Polymeren verbleiben, verhindert. THF übt aber keinen Einfluß auf die Kinetik und damit auf die Struktur der aktiven Spezies aus. Bezüglich der reaktiven Spezies werden Additivmoleküle benötigt, dessen Solvatationseffekt so stark ist, daß die Reaktion in Toluol schneller verläuft als in reinem THF.

5.2.2.6 Taktizitäten

Bei der anionischen Polymerisation von Methylmethacrylat in Toluol mit Lithium als Gegenion werden in Abwesenheit von Additiven überwiegend isotaktische Polymethylmethacrylate gebildet. In Gegenwart von Alkoxyalkoxiden ($[\text{LiOEM}]/[\text{DPHLi}]_0 = 5$) werden dagegen hauptsächlich syndiotaktische Polymere erhalten. Alkoxyalkoxide beeinflussen daher nicht nur die Reaktivität der aktiven Spezies, sondern regulieren ebenso die Stereoselektivität der Monomeranlagerung. Für die bei tiefen Temperaturen hergestellten Polymethylmethacrylate liegt der Anteil syndiotaktischer Triaden rr bei etwa 80 %. Mit steigender Temperatur nimmt der syndiotaktische Triadenanteil im Polymeren ab, liegt aber bei Raumtemperatur etwa noch um 73 %, was im Vergleich zu anderen Systemen noch recht hoch ist.

Selbst bei Temperaturen um $T = 90\text{ °C}$ überwiegt noch der syndiotaktische Triadenanteil (64 %). Der Wert des Persistenzverhältnisses ρ liegt dabei nahe bei eins, die Taktizitäten der Polymere gehorchen also annähernd einer Bernoulli-Statistik. Demnach wird die Stereoselektivität der Monomeranlagerung ausschließlich durch die sterische Raumbeanspruchung der lebenden Endgruppe bestimmt und nicht durch vorangehende Kettenglieder beeinflusst.

Tabelle 5-3: Taktizitäten der in Gegenwart von $[\text{LiOEM}]/[\text{DPHLi}]_0 = 5$ in Toluol bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen Polymethylmethacrylate. rr: syndio-, mr: hetero-, mm: isotaktischer Triadenanteil, r: racemischer Diadenanteil, ρ : Persistenzverhältnis. $[\text{DPHLi}]_0 = 10^{-3}\text{ mol/l}$, $[\text{M}]_0 = 0.2\text{ mol/l}$.

$T_{\text{eff}}\text{ (°C)}$	mm	mr	rr	r	ρ
-44	0,00	0,20	0,80	0,90	0,903
-37	0,00	0,20	0,80	0,90	0,897
-27	0,01	0,18	0,81	0,90	0,968
-18	0,01	0,19	0,80	0,90	0,923
-8	0,01	0,19	0,80	0,90	0,964
2	0,01	0,21	0,78	0,89	0,944
12	0,01	0,22	0,77	0,88	0,942
22	0,01	0,26	0,73	0,86	0,933
34	0,01	0,25	0,74	0,86	0,931
43	0,01	0,27	0,72	0,86	0,951
52	0,01	0,31	0,68	0,83	0,910
61	0,01	0,33	0,66	0,82	0,892
71	0,02	0,35	0,63	0,80	0,878
91	0,02	0,36	0,64	0,81	0,886

In Tabelle 5-3 sind die Taktizitäten der erhaltenen Polymethylmethacrylate in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur gegeben. Die syndiotaktischen Triadenanteile des Polymethylmethacrylats nehmen von etwa 80 % bei $T = -44\text{ °C}$ auf 64 % bei $T = 91\text{ °C}$ ab. Ferner vergrößert sich die Abweichung von einer Bernoulli-Statistik mit steigender Temperatur. Diese beiden Beobachtungen sind ein weiteres Indiz für einen Mechanismuswechsel bzw. einer Gleichgewichtsverschiebung im System in Abhängigkeit von der Temperatur.

Tabelle 5-4: Taktizitäten von Polymethylmethacrylaten, welche durch anionische Polymerisation in Gegenwart von verschiedenen Additiven (Liganden) bei $T = -78\text{ °C}$ erhalten wurden. rr: syndio-, mr: hetero-, mm: isotaktischer Triadenanteil, r: racemischer Diadenanteil, ρ : Persistenzverhältnis. $[I]_0 = 2 \cdot 10^{-3}\text{ mol/l}$, $0.2\text{ mol/l} < [M]_0 < 0.4\text{ mol/l}$. Ref. ⁶⁷.

Ligand/Initiator	Lösungsmittel	mm	mr	rr	r	ρ
DPHLi	Toluol	0.88	0.09	0.03	0.075	1.54
DPMLi	Toluol/THF 9/1	0.17	0.25	0.58	0.70	1.66
DPMLi	THF	0.01	0.21	0.78	0.885	0.97
a) LiOEM/DPHLi = 5	Toluol	0.00	0.20	0.80	0.90	0.93
b) LiOEM/DPHLi = 5	Toluol/THF 9/1	0.01	0.19	0.80	0.90	0.97
LiOEEM/DPHLi = 10	Toluol	0.01	0.16	0.83	0.91	1.02
LiOEEM/DPMLi = 10	Toluol/THF 9/1	0.01	0.16	0.83	0.91	1.02
LiOEEM/DPMLi = 10	THF	0.01	0.16	0.83	0.91	1.02
LiOtBu/DPHLi = 10	Toluol	0.87	0.09	0.04	0.085	1.73
LiOtBu/DPMLi = 10	Toluol/THF 9/1	0.57	0.11	0.32	0.37	4.24
LiOtBu/DPHLi = 10	THF	0.01	0.19	0.80	0.895	0.99
K211/DPHLi = 2.5	Toluol	0.02	0.32	0.66	0.82	0.92
K211/DPMLi = 2.5	Toluol/THF 9/1	0.02	0.32	0.66	0.82	0.92
K211/DPMLi = 2.5	THF	0.02	0.33	0.65	0.81	0.93
12-CE-4/DPHLi = 5	Toluol	0.59	0.26	0.15	0.28	1.56
12-CE-4/DPMLi = 5	Toluol/THF 9/1	0.07	0.23	0.70	0.81	1.34
12-CE-4/DPMLi = 5	THF	0.01	0.22	0.77	0.88	0.96
LiCl/DPMLi = 5	Toluol/THF 9/1	0.03	0.25	0.72	0.84	1.05
LiCl/DPMLi = 5	THF	0.01	0.20	0.79	0.89	0.98

a) $T = -40\text{ °C}$, $[I]_0 = 10^{-3}\text{ mol/l}$, b) $T = -20\text{ °C}$, $[I]_0 = 10^{-3}\text{ mol/l}$.

Teysié et al. ²⁷ erhalten mit Lithium-2-(methoxyethoxy)ethoxid (LiOEEM) als Additiv $r = 10$ bei $T = -78\text{ °C}$ syndiotaktisches Polymer unabhängig vom Lösungsmittel (vgl. Tabelle 5-4). Ohne Additiv wird in reinem Toluol als Lösungsmittel bei $T = -78\text{ °C}$ vor allem isotaktisches Polymer, in reinem THF syndiotaktisches Polymer und in einer Toluol/THF 9/1 Mischung ein eher ataktisches Polymer erhalten. Es kann die allgemeine Schlußfolgerung vollzogen werden, daß σ/μ Liganden wie etwa LiOEM und LiOEEM die Stereochemie von anionisch hergestelltem PMMA unabhängig vom Lösungsmittel beeinflussen, d.h. sie bilden Komplexe, an denen THF als Lösungsmittel nicht beteiligt ist. Im Falle des LiOEEM trifft dies zumindest für Verhältnisse von $r \geq 3$ zu (für $r = 2$ ist $rr = 0.69$ und für $r \geq 3$ folgt $rr = 0.81$).

Dagegen werden mit Alkoxiden⁶⁷ (μ -Liganden) als Additiven (Lithium- *tert*-butoxid (LiOtBuA), $r = 10$, $T = -78$ °C) in Abhängigkeit vom Lösungsmittel entweder meist syndiotaktische (in THF) oder isotaktische (in Toluol) Polymere erhalten. Die Zusammensetzung des Lösungsmittels entscheidet über die Stereochemie, d.h. hier hat THF einen Einfluß auf die Struktur des Kettenendes z. B. durch Dissoziation von Aggregaten. Mit Kryptanden (σ -Liganden, K211) ergeben sich wiederum unabhängig vom Lösungsmittel nur syndiotaktische Polymere, mit Kronenethern (12-Krone-4, 12-CE-4) ist die Stereochemie wiederum abhängig von der Zusammensetzung des Lösungsmittels. Ein Zusatz von LiCl-Salz bewirkt in einer Toluol/THF 9/1 Mischung ebenfalls die Bildung von syndiotaktischem Polymeren¹⁰.

Teyssié interpretiert die Ergebnisse bezüglich der Stereochemie in folgender Weise: In Lösung existiert ein Gleichgewicht zwischen assoziierten, nichtassoziierten und liganden-komplexierten, assoziierten und liganden-komplexierten, nichtassoziierten Spezies. Dabei wird das Gleichgewicht durch die Polarität des Lösungsmittels und durch die Fähigkeit des Liganden, effektive Komplexe zu bilden, gesteuert. So werden in polaren Lösungsmitteln stets mehr oder weniger syndiotaktische Polymere gefunden, in unpolaren Lösungsmitteln dagegen isotaktische. Die Komplexbildung des Lithiumkations mit K211 (dem zur Zeit stärksten Lithium-Kationen-Liganden überhaupt) beeinflusst die Stereochemie in dem Maße, daß unabhängig vom Lösungsmittel syndiotaktische Polymere gebildet werden. Ferner wird eine Bernoulli-Statistik ($\rho \approx 1$, ähnlich wie in reinem THF als Lösungsmittel) erhalten. Mit σ/μ -Liganden als Additiven wird ebenfalls eine Unabhängigkeit der Stereochemie vom Lösungsmittel gefunden, was für die hohe Komplexbildungsfähigkeit der Alkoxyalkoxide spricht. Allerdings ist der Anteil syndiotaktischer Diaden noch weit höher. Alkoxyalkoxide verschieben demnach das oben erwähnte Gleichgewicht auf die Seite der nichtassoziierten bzw. der liganden-komplexierten, nichtassoziierten Spezies.

5.2.2.7 UV-Messungen an Initiator-Additiv-Mischungen

DPHLi bildet mit LiOEM in reinem Toluol bei Konzentrationen wie sie für ¹³C- und ⁶Li-NMR-Untersuchungen benötigt werden einen Niederschlag aus. Aus diesem Grund war es nicht möglich, die Komplexe zwischen Additiv und DPHLi NMR-spektroskopisch zu untersuchen. Zum Studium der Komplexe wurden daher UV-Messungen durchgeführt.

Waack und Doran^{123,124} konnten in Ihren Arbeiten zeigen, daß sich das Absorptionsmaximum einer 1.1-Diphenylhexyllithiumlösung in Abhängigkeit von der Lösungsmittelpolarität verändert. So zeigt eine 10⁻² molare DPHLi-Lösung in Cyclohexan ein Absorptionsmaximum bei $\lambda = 415$ nm, in THF dagegen bei $\lambda = 496$ nm. Um Information über die Solvatationskraft des Lithium-2-methoxyethoxids zu bekommen, wurde das Spektrum einer 10⁻³ molaren DPHLi-Lösung in Toluol in Abhängigkeit von der Additivmenge untersucht. Dazu wurden zum einen Additiv und Initiator in der Glovebox gemischt und am UV-Spektrometer untersucht, zum anderen wurde die in Kapitel 3 beschriebene Strömungsrohr-UV-Kopplungstechnik benutzt. Unabhängig von der angewandten Methode werden bei Raumtemperatur etwa gleiche Abhängigkeiten erhalten. Da sich die Ergebnisse deutlich von

publizierten Arbeiten¹²⁵ unterscheiden (s.u.), wurden die UV-Messungen mehrmals durchgeführt, wobei aber stets die gleichen Ergebnisse erhalten wurden die im folgenden Abschnitt diskutiert werden.

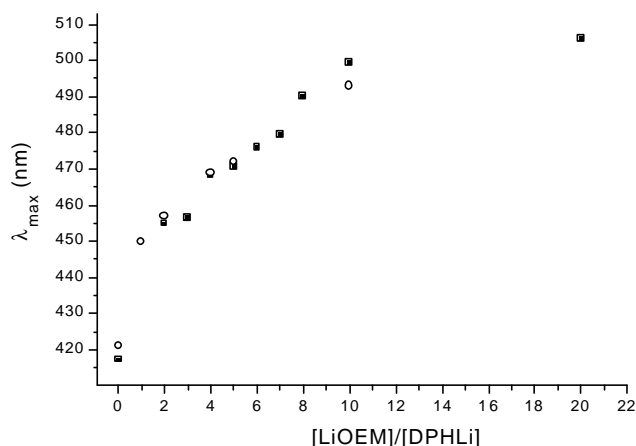


Abb. 5-43 Abhängigkeit der UV-Absorption von dem Verhältnis LiOEM zu DPHLi. (■) einfache UV- Spektrometer-Messung, (○) Strömungsrohr-Spektrometer-Kopplung (FTR-UV) für Durchflußmessungen [DPHLi] = $1.3 \cdot 10^{-3}$ mol/l.

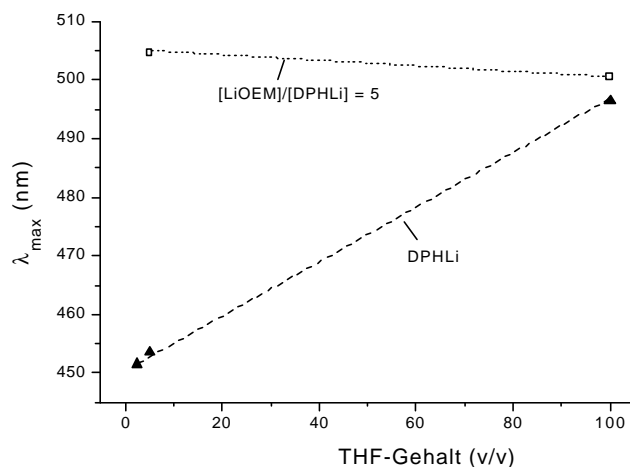


Abb. 5-44: Abhängigkeit der UV-Absorption einer DPHLi-Lösung (▲) sowie einer [LiOEM]/[DPHLi] = 5 Lösung (□) vom Toluol/THF-Gehalt bei Raumtemperatur.

In Gegenwart von geringen Mengen an Additiv ([LiOEM]/[DPHLi] = 1) zeigt sich eine starke Verschiebung des UV-Absorptionsmaximum von Diphenylhexyllithium von $\lambda = 412$ nm nach $\lambda = 450$ nm. Durch weitere Zugabe von Additiv wird das Absorptionsmaximum weiter zu größeren Wellenlängen verschoben, allerdings ist die Verschiebung nicht so stark betont wie zunächst bei Zugabe von geringen Mengen an Additiv. Bei einem Additiv/Diphenylhexyllithium-Verhältnis von [LiOEM]/[DPHLi] = 10 liegt das Absorptionsmaximum im Bereich des beobachteten Maximums von Diphenylhexyllithium in THF ($\lambda = 496.5$ nm). Eine [LiOEM]/[DPHLi] = 5 Mischung zeigt in reinem THF und überraschenderweise sogar in einer Toluol/THF 95/5 Mischung eine Absorption in diesem Bereich. Geringe Mengen von THF (5 Volumenprozent) haben demnach einen starken Einfluß auf die UV-Absorption (von $\lambda = 471$ nm in reinem Toluol auf $\lambda = 505$ nm in Gegenwart von 5 % THF). Dies könnte den großen Einfluß von THF auf die Initiatoreffektivität erklären. Desweiteren scheinen die UV-Ergebnisse die These zu unterstützen, daß die Initiierungsreaktion und die Wachstumsreaktion jeweils getrennt zu betrachten sind. So reicht ein Verhältnis von $r = 10$ zwar aus um in den maximalen Absorptionsbereich von $\lambda \approx 500$ nm zu gelangen, trotzdem sind die kinetischen Ergebnisse nicht besser als mit einem Verhältnis von $r = 5$.

Unklar bleibt, ob schon geringe Mengen an LiOEM die Aggregation von DPHLi beeinflussen und weiteres Additiv nur als polares Reagenz die Absorption weiter zu höheren Wellenlängen verschiebt. So wird der größte Einfluß auf das Absorptionsmaximum (sprunghaft) bei sehr niedrigen Verhältnissen von Additiv zu Initiator gefunden ($r \leq 1$). Weiteres Additiv verschiebt das Absorptionsmaximum nur noch linear.

Im Gegensatz zu den obigen Ergebnissen finden Narita und Tsuruta¹²⁵ bei ihren spektroskopischen Untersuchungen von DPHLi mit LiOEM in Cyclohexan eine Verschiebung des Absorptionsmaximums zu $\lambda = 495$ nm bei einem Verhältnis $[\text{LiOEM}]/[\text{DPHLi}] = 2$. Bei weiterer Additivzugabe wird ebenfalls nur noch eine geringe Verschiebung des Absorptionsmaximum beobachtet. Aufgrund ihrer Ergebnisse schließen sie auf das Vorliegen von liganden-getrennte Ionenpaare. Diese Ergebnisse können nicht nachvollzogen werden. Allerdings gibt es einen Unterschied in der Darstellung der Additiv/Diphenylhexyllithium-Mischungen. Während in der vorliegenden Arbeit die Einzelkomponenten separat hergestellt, gereinigt und anschließend in einer Glovebox genau abgewogen und gemischt wurden, wurde bei den Arbeiten von Narita und Tsuruta, einfach Diphenylethylen, 2-Methoxyethanol und n-Butyllithium in stöchiometrischen Mengen in Cyclohexan bei Raumtemperatur gemischt. Eventuell kommt es zu keinem vollständigen Umsatz des DPE oder DPE liegt noch im Überschuß vor und beeinflusst somit die Ergebnisse oder es kommt durch die Verwendung von unterschiedlichen Lösungsmitteln zu unterschiedlichen Ergebnissen. Ein weitere Unterschied könnte in dem Alter der Proben bestehen. Da die eigenen Proben meist in den ersten Minuten (bzw. Sekunden bei Verwendung des Strömungsrohr-Reaktors) nach dem Mischen vermessen wurden, vergehen bei der insitu-Herstellung der Komponenten sicher einige Stunden bis Tage. Ein Experiment mit einer $[\text{LiOEM}]/[\text{DPHLi}] = 5$ Mischung in reinem Toluol bei Raumtemperatur zeigte eine Verschiebung des UV-Absorptionsmaximum von $\lambda = 472$ nm für $t = 2$ min nach $\lambda = 485$ nm für $t = 195$ min. Diese Abhängigkeit der Mischung von der Zeit könnte ebenso das Entstehen der Oligomere und den Niederschlag erklären. Vermutlich ist das Gemisch nach dem Mischen noch nicht im thermodynamischen Gleichgewicht, sondern benötigt hierfür noch einige Zeit.

5.2.2.8 Die Natur der Oligomere

Bei der Verwendung von DPHLi bzw. bei Esterenolaten als Initiatoren wurde eine Oligomerfraktion im Polymeren gefunden, insbesondere dann, wenn das Additiv längere Zeit (1-2 Stunden) in Kontakt mit der Initiatorlösung stand. Dabei bildeten sich oft Kristalle aus (vgl. Kapitel 5.2.2.2). Später konnte gezeigt werden, daß bei kurzen Kontaktzeiten (Vormischzeiten) keine Oligomere erhalten werden, insbesondere auch dann, wenn dem Gemisch etwas THF zugegeben wird. Nun wurde mit Hilfe verschiedener Analysemethoden versucht, die Natur der Oligomere zu klären. Dabei wurden Methoden wie GPC-Diodenarray-Kopplung, GC-MS-Kopplung, MALDI-TOF-MS, FD-MS und ESI-MS benutzt. Es sollte erwähnt werden, daß jeder Methode bestimmte Grenzen gesetzt sind. Das schwierigste Problem stellt aber im Allgemeinen die Tatsache dar, daß die Oligomere nur einen geringen Massenanteil im Polymeren stellen, besonders bei Polymeren welche bei höheren Polymerisationstemperaturen hergestellt wurden (vgl. Abb. 5-33). Der begrenzende Faktor bei der MALDI-TOF-MS ist, daß niedrige Molekulargewichte ($M < 500$ g/mol) aufgrund des starken Rauschens, welches durch die Matrix hervorgerufen wird, nicht zu identifizieren sind. Mit der FD-MS-Technik können dagegen Molmassen bis zu einem Bereich von etwa 2000 g/mol dedektiert werden. Um deutliche Signale der Oligomere zu erhalten, muß eine große Menge auf den Faden der FD aufgetragen werden. Dadurch wird aber keine Monolayer-Schicht gewährleistet, so daß keine brauchbaren Ergebnisse erzielt werden. Desweiteren stellte sich heraus, daß es mit der GC-MS-

Technik nicht möglich war, Oligomere zu untersuchen, da nur ein Split/Splitlos-Injektor zur Verfügung stand. Die hergestellten Oligomere stellen aufgrund des Molekulargewichts und des DPH-Restes schwer flüchtige Substanzen da, die selbst bei hohen Temperaturen nicht auf die GC-Säule verdampften. Es wurde in der Regel nur Initiator detektiert. Bei der Verwendung eines On-Column-Injektors war es zwar möglich die Substanzen direkt auf die Säule zu injizieren, allerdings stand bei diesem Gerät kein Massendetektor zur Identifikation zur Verfügung. Die GPC-Diodenarray-Kopplung ermöglicht den Vergleich von UV-Spektren, ist aber keine Absolutmethode. Die Strategie zur Aufklärung der Oligomere bestand im wesentlichen darin, verschieden hergestellte Oligomere mit Hilfe von massenspektroskopischen Methoden zu charakterisieren und anschließend zur Eichung der GPC zu benutzen.

a) Untersuchung mittels Feld-Desorptions-Massenspektrometrie (FD-MS).

Zunächst wurden verschiedene Oligomerproben mit Hilfe der FD-MS-Technik untersucht. Abb. 5-45 zeigt die resultierenden Massen einer Polymerprobe (Probenname: Oligo), welche bei tiefen Temperaturen ($T = -30^{\circ}\text{C}$) in Gegenwart von LiOEM hergestellt wurde. Die Zuordnung der Signale ist demnach wie folgt: 237 g/mol entspricht inaktivem Initiator DPH, 338 g/mol Unimeren, 438 g/mol Dimeren. Das Signal mit der Masse 271 g/mol entspricht 1.1.3-Triphenylpropan, welches als Nebenprodukt bei der Herstellung von DPPLi in Toluol entsteht⁷⁶. Die Massen 372 g/mol und 472 g/mol entsprechen dem mit 1.1.3-Triphenylpropyllithium (TPPLi) gestarteten Unimeren bzw. Dimeren. Es werden keine weiteren Signale gefunden. Eine andere PMMA-Probe (Probenname: Tvset-2), welche von C. Tsvetanov durch Polymerisation ohne Additiv (vermutlich auch bei tiefen Temperaturen) erhalten wurde, zeigt deutlich abgebrochenen Initiator, Unimer sowie Dimeres. Ferner wird etwas cyclisches Trimer bei 505 g/mol gefunden. Die Signale mit der Masse 573.7 g/mol und 673.7 g/mol können keiner sinnvollen Struktur zugeordnet werden. Es scheint aber, als ob es sich hierbei ebenfalls um eine homologe Reihe handelt ($\Delta M = 100 \text{ g/mol}$). Dann sollte das Signal bei 573.7 g/mol Unimeres darstellen. Wird von dem Wert das Molekulargewicht einer Monomereinheit sowie 237 g/mol für DPH als Initiator subtrahiert, so bleibt eine Restmasse von 237 g/mol, was genau der Initiatormasse entspricht. Entweder handelt es sich dabei um einen Zufall, oder ein Initiatormolekül muß über die Hexylkette eines DPPLi gestarteten Unimeren gekoppelt haben. Diese Reaktion ist aber in der Literatur völlig unbekannt und zudem unlogisch, da es reaktivere Stellen bei dem Unimeren (Ester) gibt, die bevorzugt substituiert werden sollten. Die Herkunft dieser Signale bleibt daher ungeklärt. Zur Untersuchung höherer Massen wurde die MALDI-TOF-Massenspektroskopie verwendet.

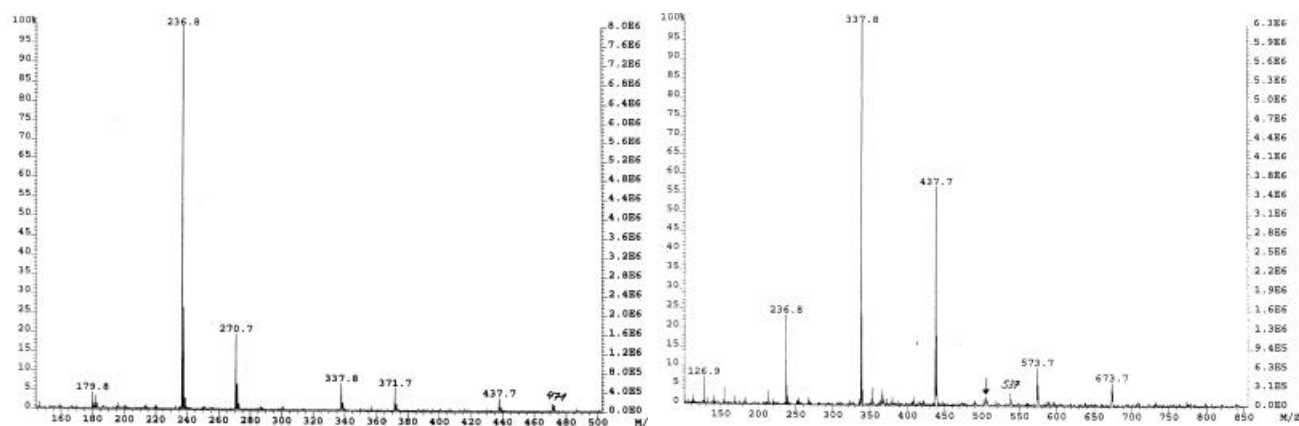


Abb. 5-45: FD-Massenspektrum von a) PMMA-Probe „Oligo“ welche bei $T = -30\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Gegenwart von Additiv hergestellt wurde und b) PMMA-Probe „Tsvet-2“ welche ohne Additiv hergestellt wurde. Zuordnung der Massen siehe Text.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß bei der Probe die bei tiefen Temperaturen in Gegenwart von Alkoxyalkoxiden synthetisiert wurde, nur lineare Polymere gefunden werden. Der größte Teil der niedermolekularen Verbindungen sind DPH und TPP. Der Anteil der Oligomere ist dagegen gering und nimmt mit steigendem Molekulargewicht ab.

b) Untersuchung mittels MALDI-TOF-Massenspektrometrie

Die MALDI-TOF-Massenspektren der Proben Oligo und Tsvet-2 sind in Abb. 5-46 dargestellt. Sie zeigen lediglich die Fortsetzung der homologen Polymerreihen aus den FD-MS-Messungen. Dabei sind in der Probe Oligo keine cyclischen Backbiting Produkte zu finden. Die weiteren Signale im Molmassenbereich $M < 800\text{ g/mol}$ müssen auf die Polymermatrix zurückgeführt werden (FD-Messungen zeigen keine Verunreinigungen). Die Polymerprobe Tsvet-2, welche ohne Additiv hergestellt wurde, zeigt dagegen auch eindeutige Signale von cyclischen Endgruppen. Dabei wird wiederum die Verunreinigung bzw. der Stoff der nicht zugeordnet werden kann sichtbar (homologe Reihe mit der Restmasse 14). Für Massen von $M > 714$ nimmt das Signal aber stark ab. Mit Hilfe der beiden Polymerproben ist es nun möglich die GPC-Säulen „Idefix“ und „Asterix“ zu eichen.

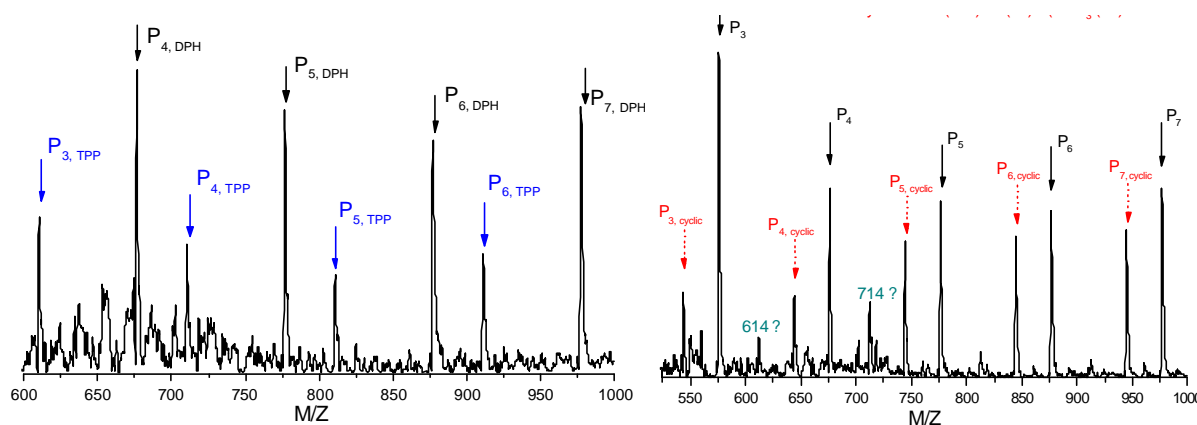


Abb. 5-46: MALDI-TOF-Massenspektren der PMMA-Proben „Oligo“ und „Tsvet-2“. Zuordnung der Massen siehe Text und vergleiche Tabelle 5-5.

Abb. 5-47 zeigt das MALDI-TOF-Massenspektrum einer PMMA-Probe, welche bei einer Temperatur von $T = 75\text{ °C}$ hergestellt wurde. Neben linearen Ketten werden nun auch Signale für cyclische PMMA-Ketten gefunden. Allerdings ist der Anteil gering und vergleichbar mit dem Signal/Rauschverhältnis. Es wurde versucht, den intensiveren Signalen im Rauschen einer sinnvollen homologen Reihe zuzuordnen (vgl. Tabelle 5-5). Dabei wurden die Massen für die Initiierung mit DPHLi, TPPLi, LiOEM (Additiv), LiOCH₃ (Methoxid welches bei Backbiting entsteht), nBuLi (Butyllithium welches bei der Herstellung von DPHLi benutzt wird), C₆H₅CH₂OLi (Benzyllithium von eventueller Übertragung auf das Lösungsmittel) berechnet. Da keine dieser sinnvollen Nebenprodukte auf die gefundenen Massen zutrifft, handelt es sich demnach entweder um Rauschen oder um Verunreinigungen aus der Polymermatrix.

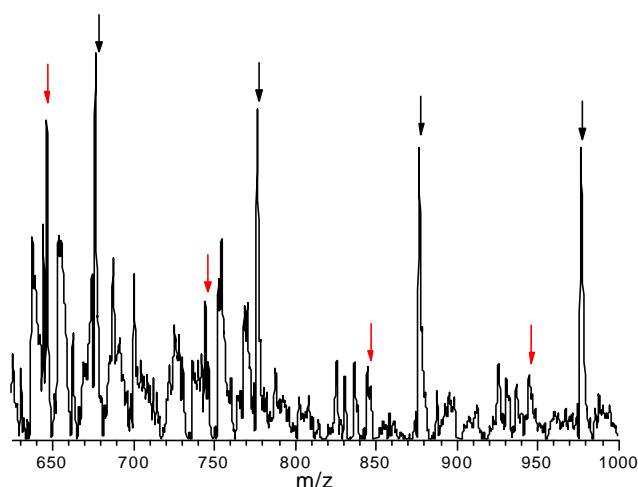


Abb. 5-47: Ausschnitt aus einem MALDI-TOF-Massenspektrum eines Polymethylmethacrylats, welches in Gegenwart von Alkoxyalkoxid mit DPHLi als Initiator ($r = 5$) bei $T = 75\text{ °C}$ erhalten wurde. Signalzuordnung siehe Text und Tabelle 5-5.

Tabelle 5-5: Berechnete Molmassen (bzw. Restmassen) für PMMA-Polymerketten welche von denkbaren Initiatoren des Polymerisationssystems initiiert werden könnten. Desweiteren Molmassen von denkbaren substituierten PMMA-Ketten (Substitution der Estergruppen).

Initiator	Masse	Na-linear	Na-cyclisch	K-linear	K-cyclisch
DPH	237	61	29	78	46
TPP	271	94	62	10	78
OEM	75	98	66	14	82
OCH ₃	31	54	22	70	38
n-Bu	57	80	48	96	64
CH ₃ C ₆ H ₅	92	15	83	31	97
OCH ₂ CH ₃	45	68	36	84	52
Ester-Substitution		Na-linear		K-linear	
OEM		05		21	
n-Bu		87		03	
DPH		68		84	

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß MALDI-TOF-Massenspektren die Ergebnisse aus den FD-MS-Untersuchungen für den höheren Molekulargewichtsbereich ergänzen. Dabei sind die cyclischen Abbruchprodukte der Probe Tvset-2 nun deutlich zu erkennen.

c) Untersuchungen mittels ESI-FT-Massenspektrometrie

Einige Proben wurden mit Hilfe der Electrospray-Ionisierungs-Technik untersucht. Das Massenspektrum einer Polymethylmethacrylat-Probe welche in Gegenwart von Alkoxyalkoxid in Toluol mit DPHLi als Initiator bei $T = 75\text{ }^{\circ}\text{C}$ hergestellt wurde, ist in Abb. 5-48 gegeben. Zunächst ist die einfach-positiv geladene, lineare Polymerreihe bei $x61\text{ g/mol}$ zu erkennen. Die Massen setzen sich aus DPH (238 g/mol), MMA ($x \cdot 100.12\text{ g/mol}$) und Gegenion Natrium (23 g/mol) zusammen. Das lineare P_5 berechnet sich demnach zu 761 g/mol und zeigt im Spektrum an dieser Stelle ein Signal. Die Vergrößerung des Bereichs zwischen $M = 1330\text{ g/mol}$ und 1365 g/mol zeigt ebenfalls nur lineare Polymerketten. Zunächst berechnet sich die Masse des P_{11}^+ zu 1362.3 g/mol . Für eine zweifach positiv geladene Polymerkette des P_{24}^{2+} berechnet sich eine Masse von 1343.4 g/mol . Zur Berechnung wird Initiator, die entsprechende Anzahl an Monomereinheiten und die Masse an positiven Gegenion ($2 \cdot \text{Na}^+ = 46\text{ g/mol}$) addiert und durch die Zahl der Ladung dividiert.

Aufgrund des Isotopeneffekts werden stets mehrere Signale erhalten. Im Falle des P_{11}^+ sind mindestens drei Signale zu erkennen, die sich aufgrund der ^{13}C -Isotopen jeweils durch 1 g/mol unterscheiden. Die Signalgruppe des P_{24}^{2+} unterscheidet sich deshalb genau durch $\Delta M = 0.5\text{ g/mol}$. Aufgrund der Differenzen der Isotopensignale ist deshalb eine schnelle Zuordnung der Ladung der entsprechenden Polymerketten möglich. Die weiteren Signale können demnach wie folgt zugeordnet werden:

Tabelle 5-6: Vergleich zwischen beobachteten und berechneten Massen der in Abb. 5-48 dargestellten Polymethylmethacrylat-Probe.

gefundene Masse	berechnete Masse	Ion
1361.8	1362.3	P_{11}^+
1343.3	1343.4	P_{24}^{5+}
1333.8	1334.0	P_{50}^{4+}
1336.8	1337.1	P_{37}^{3+}
1352.2	1352.1	P_{64}^{5+}
1358.8	1359.0	P_{51}^{4+}

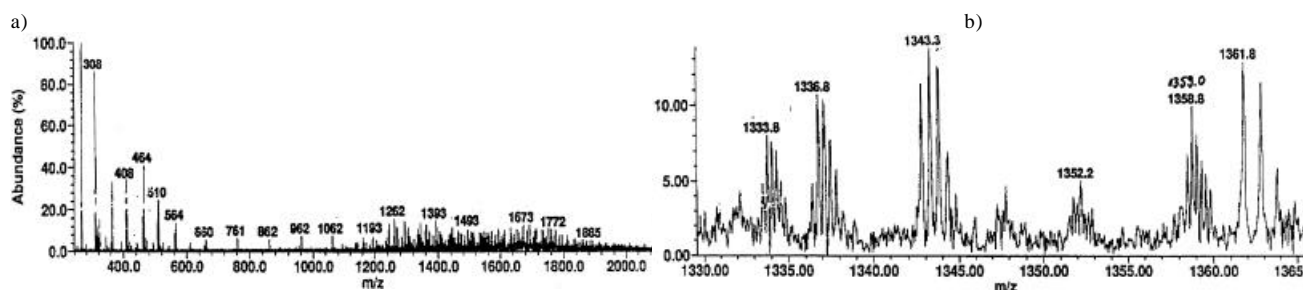


Abb. 5-48: ESI-Massenspektrum eines Polymethylmethacrylats, welches in Gegenwart von Alkoxyalkoxid in Toluol mit DPHLi als Initiator bei $T = 75\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhalten wurde. a) komplettes Spektrum b) Ausschnitt des Massenbereichs von 1330 g/mol bis 1365 g/mol . Signalzuordnung siehe Text.

Problematisch ist die Zuordnung der Signale für $M < 660$ g/mol. So ist zwar auch eine gewisse Zuordnung möglich, z.B. entspricht das Signal $M = 308$ g/mol vermutlich dem vierfach positiv geladenen P_9 (berechnete Masse: 307.8 g/mol), jedoch ist nur eine Zuordnung von Polymerketten mit einer hohen Ladung möglich. Es fehlen also die Signale der einfach und zweifach positivierten Substanzen, die am intensivsten sein sollten (z.B. $P_2 = 461$ g/mol). Ferner fehlen stets die Signale der cyclischen Polymerkette (die Probe wurde bei $T = 75$ °C hergestellt). Neueste Untersuchungen zur ESI-Technik zeigen, daß bestimmte Polymerstrukturen diskriminiert werden und daß es unter Umständen zur Fragmentierung kommt¹²⁶⁻¹²⁸. Die Oligomersignale werden aus diesen Gründen nicht näher diskutiert. Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die ESI-Methode zur Analyse der Polymethylmethacrylate dienen kann, allerdings werden keine zusätzliche Informationen gewonnen. Zur genaueren Analyse, vor allem im Oligomerbereich, ist eine GPC-ESI-Kopplung notwendig. Aufgrund von mangelndem Personal und aus Zeitgründen, konnten die Proben nicht rechtzeitig zum Schluß der Promotionsarbeit geliefert werden. Im Anhang ist eine GPC-ESI-Auswertung einer Probe welche bei $T = -20$ °C hergestellt wurde gegeben. Diese bestätigt die schon gezeigten Ergebnisse aus Massenspektroskopischen-Untersuchungen, daß es sich bei den Signalen (auch im Oligomerbereich) stets um lineare Polymere handelt.

d) GPC-FTIR-Kopplung

Die Untersuchungen mit Hilfe der GPC-FTIR-Kopplungstechnik wurden mit Unterstützung der Firma Polymer Standards Service, Mainz durchgeführt. Die erhaltenen IR-Spektren in Abhängigkeit vom Elutionsvolumen sollen Aufschluß darüber geben, ob die Oligomere sich in den charakteristischen Absorptionen von denen der Polymere unterscheiden. Wäre dies der Fall, so könnte die Oligomerfraktion durch Abbruch mit Verunreinigungen erklärt werden. Die FTIR-Spektren sind in Abb. 5-49 gezeigt. Es ist deutlich zu erkennen, daß sich die Spektren nicht voneinander unterscheiden. Die Oligomere zeigen demnach gleiche charakteristische Banden wie die Polymere; sie sollten demnach gleichen chemischen Aufbau besitzen. In der Vergrößerung des FTIR-Spektrums im Wellenzahlbereich $1800 \text{ cm}^{-1} > \nu > 1600 \text{ cm}^{-1}$ ist die Carbonylschwingung der Polymere dargestellt. Nach Literaturangaben¹²⁹ zeigt das Abbruchprodukt von PMMA, der β -Ketoester, eine Absorption bei $\nu_{\text{C=O}} = 1716 \text{ cm}^{-1}$. Leider ist der Absorptionskoeffizient der cyclischen Verbindung (β -Ketoester) vergleichbar mit dem für das lineare Polymer (Carbonyl-Streckschwingung bei $\nu_{\text{C=O}} = 1740 \text{ cm}^{-1}$). Das Verhältnis der beiden Banden kann daher bei maximalen Abbruch höchstens 0.5 werden, da das cyclische Trimer noch zwei weitere Carbonylgruppen besitzt. Für Polymere, die nur teilweise Abbruch zeigen und zusätzlich noch höheres Molekulargewicht haben, wird die Absorption des Ketoesters von der Carbonylbande überdeckt. Desweiteren kann eine Feinstruktur des Spektrums aus Abb. 5-49 mit dem verwendeten FTIR-Gerät nicht gegeben werden.

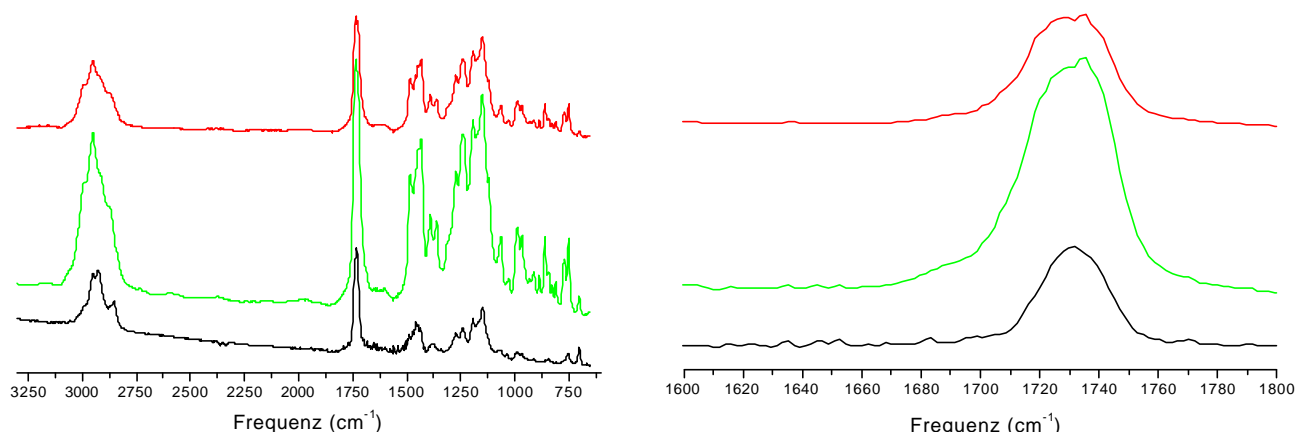
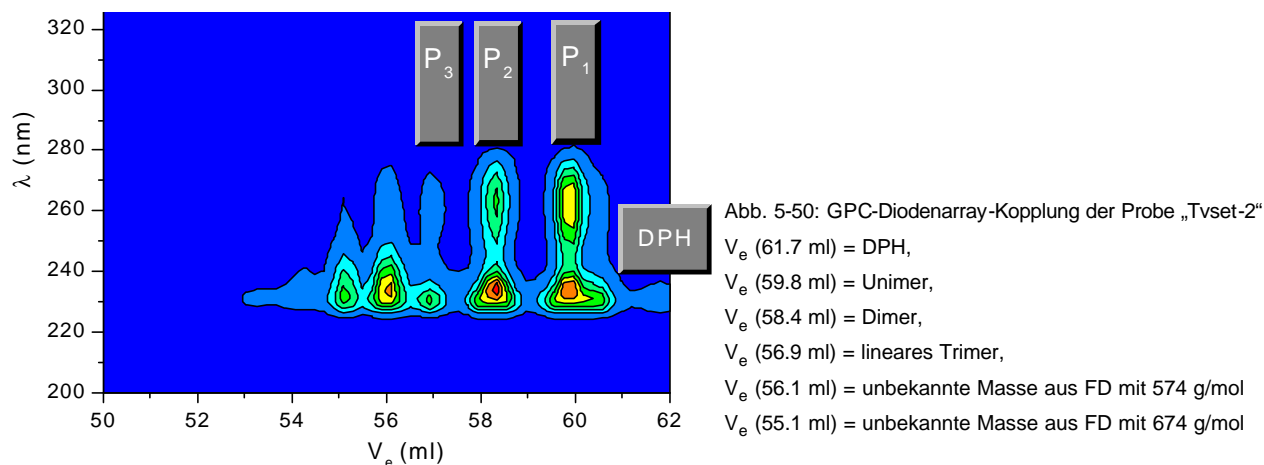


Abb. 5-49: FTIR-Spektrum von verschiedenen Oligomethylmethacrylaten nach Fraktionierung mit Hilfe der GPC. a) Spektrum für $V_e =$: 4.8 min, 5.3 min und 7.0 min (von unten nach oben). b) Vergrößerung des Wellenzahlbereichs der Carbonyl-Streckschwingung $\nu_{C=O} = 1740 \text{ cm}^{-1}$ und des β -Ketoester $\nu_{C=O} = 1716 \text{ cm}^{-1}$.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß sich die Oligomere in ihrem FTIR-Spektrum nicht von den Polymeren unterscheiden. Aufgrund des schwachen Absorptionskoeffizienten des β -Ketoesters bei $\nu_{C=O} = 1716 \text{ cm}^{-1}$ werden cyclische Abbruchprodukte von der Carbonyl-Streckschwingung bei $\nu_{C=O} = 1740 \text{ cm}^{-1}$ überlagert.

e) Untersuchung mittels hochauflösender GPC mit Diodenarray-Kopplung

Zunächst wurde eine DPH-Lösung, welche durch Abbruch von DPHLi mit entgastem Ethanol gewonnen wurde auf die Säulenkombination „Idefix“ injiziert. Das Elutionsvolumen beträgt 61.7 ml und dient als Referenz. Anschließend wurde die Probe „Tvset-2“ zur weiteren Eichung vermessen. Die Elutionsvolumina der einzelnen Komponenten können dabei mit Hilfe des DPH-Signals und der Intensitäten (vgl. Abb. 5-45) zugeordnet werden (Abb. 5-50). Das Signal bei $V_e = 56.9 \text{ ml}$ stellt vermutlich das lineare Trimer und nicht das cyclische Produkt dar. Würde es sich um das cyclische Trimer handeln, so würde das lineare Trimer erst bei $V_e = 56.1 \text{ ml}$ eluieren. Das wären 2.3 ml früher als das Dimer. Da die Säule kleinere Molekulargewichte höher auftrennen kann und das Dimer und Unimer nur 1.4 ml unterschiedlich eluieren, ist ein solch hoher Wert zwischen linearem Trimer und Dimer nicht zu rechtfertigen. Deshalb geschieht die Zuordnung der Signale gemäß Abb. 5-50.



Als zweites wird eine Probe auf der GPC Idefix vermessen, die in Gegenwart von Additiv bei $T = -10\text{ }^{\circ}\text{C}$ hergestellt wurde. Dabei werden Signale bei gleichen Elutionsvolumina erhalten wie bei der Probe „Tvset-2“ (Abb. 5-51). Allerdings ist ein weiteres Signal bei einem Elutionsvolumen von 57.4 ml zu erkennen. Da das cyclische Trimer kurz nach dem linearen eluiert sollte, handelt es sich hierbei wohl um das cyclische Abbruchprodukt. In Abb. 5-51 sind die UV-Spektren der Oligomere (jeweils im Peakmaximum des RI-Signals) aufgetragen. Dabei sind die Spektren des DPH, des Unimeren und Dimeren identisch. Das Spektrum für das Signal bei 57.4 ml unterscheidet sich von diesen, zeigt aber keine deutliche Absorption bei $\lambda_{\text{max}} = 300\text{ nm}$. Es wird aber gegenüber den anderen Spektren eine Absorption bei $\lambda_{\text{max}} = 280\text{ nm}$ gefunden. Trotzdem muß es sich (gemäß Elutionsvolumen) um das cyclischen Trimere handeln. Die Probe, welche bei $T = 75\text{ }^{\circ}\text{C}$ hergestellt wurde, (Abb. 5-52) zeigt hier ebenfalls ein Signal. MALDI-TOF-MS-Untersuchungen weisen eindeutig auf cyclische Produkte im Polymeren hin. Ein eindeutiger Beweis für die gemachte Zuordnung ist nicht möglich, ist aber auch irrelevant, da vor allem Initiator, Unimer und Dimer den größten Teil der Oligomerfraktion ausmachen.

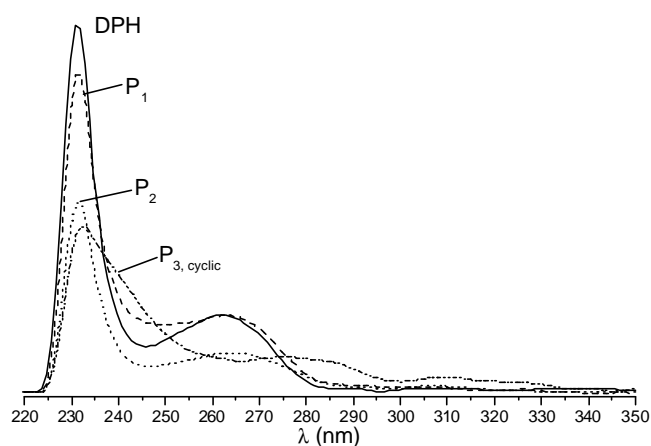


Abb. 5-51: UV-Spektren im jeweiligen Maximum des GPC-RI-Signals einer PMMA-Probe welche bei $T = -10\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Gegenwart von Additiv synthetisiert wurde.

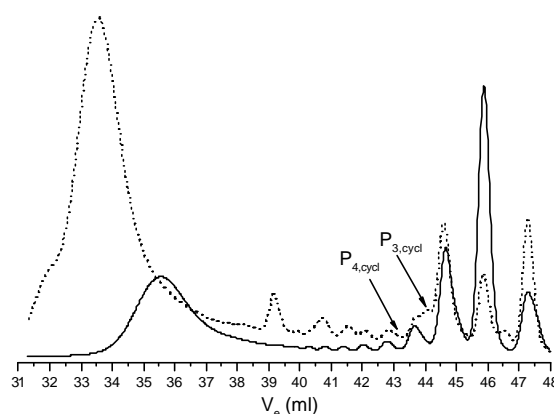


Abb. 5-52: GPC-Eluogramme von Polymethylmethacrylat-Oligomeren welche bei unterschiedlicher Temperatur hergestellt wurden. (—) $T = -35\text{ }^{\circ}\text{C}$ und (---) $T = 75\text{ }^{\circ}\text{C}$. V_e (DPH) = 47.4 ml.

Abb. 5-52 zeigt zum Vergleich noch einmal GPC-Eluogramme von Proben, welche bei tiefer und hoher Temperatur hergestellt wurden. Dabei ist eindeutig zu erkennen, daß die Probe bei hoher Temperatur ein weiteres Signal zwischen Dimer und Trimer zeigt ($V_e = 44\text{ ml}$), was dem cyclischen Abbruchprodukt zugesprochen wird. Desweiteren ist für diese Probe in Abb. 5-53 das RI- und UV-Signal (bei $\lambda = 300\text{ nm}$) gezeigt. Warum die Probe für DPH, sowie zwischen Unimer und Dimer ein starkes UV-Signal zeigt, ist unklar. Trotzdem ist im Maximum des RI-Signals für Unimer und Dimer keine UV-300 Absorption zu beobachten, wohingegen für das Signal bei 44.1 ml sowohl ein Maximum im RI- als auch im UV-Signal beobachtet wird, was eindeutig auf ein cyclische Abbruchprodukt hinweist.

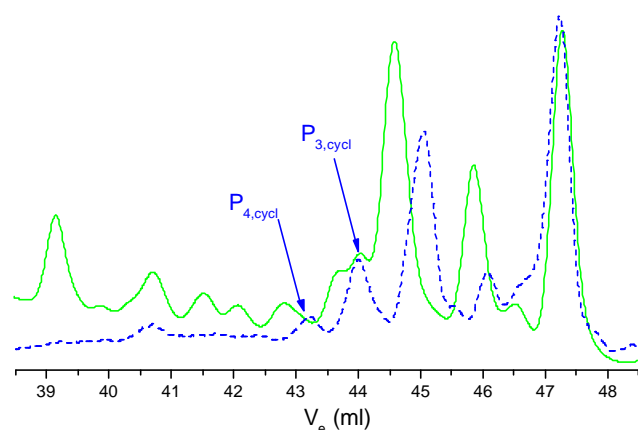


Abb. 5-53: Ausschnitt des Oligomerbereichs einer PMMA-Probe, welche bei $T = 75\text{ }^{\circ}\text{C}$ synthetisiert wurde (vgl. Abb. 5-52). (—) RI- und (---) UV-300 nm Signal.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Oligomerfraktion nur einen geringen Massenanteil im Polymeren ausmacht. Jedoch ist der Anteil bezüglich der Anzahl an Polymerketten erheblich. Es handelt sich dabei vor allem um Restinitiator, sowie um Unimer, Dimer und etwas cyclischem und linearem Trimer. Dabei nimmt die Intensität (und damit die Menge) mit zunehmenden Molekulargewicht stark ab. Warum diese linearen Ketten, die vermutlich während der Polymerisation ihren lebenden Charakter behalten, nicht in dem Maße Monomer addieren, wie es die verbleibenden Oligo- bzw. Polymere tun, kann nur auf eine hohe und stabile Aggregation zurückgeführt werden. Vermutlich existieren schon in Verbindung mit DP_{HLi} als Initiator unterschiedliche Aggregate, die sich im Laufe der Zeit bilden (vgl. Ergebnisse mit unterschiedlichen Vormischzeiten, sowie Kristallbildung). Dadurch kommt es eventuell zu unterschiedlicher Initiierung (ein Teil des Initiators initiiert nicht). Einige vermutlich hoch aggregierte Oligomere lagern Monomer mit einer sehr viel langsameren Wachstumsgeschwindigkeit an. Erst im Laufe der Polymerisation lösen sich diese Aggregate auf und komplexieren in einer unterschiedlichen Weise als zuvor. Dadurch wächst ein Teil der Oligomere in den hochmolekularen Peak hinein und der Anteil an Oligomeren nimmt mit dem Umsatz ab.

5.2.3 Trimethylsilylmethylithium als Initiator

Trimethylsilylmethylithium (TMSMLi) stellt einen alternativen Initiator zu DP_{HLi} dar. Der Vorteil von TMSMLi besteht darin, daß er mit dem Additiv LiOEM in reinem Toluol besser löslich ist, d.h. selbst bei hohen Additiv/Initiatorkonzentration wird kein Niederschlag beobachtet. Daneben besitzt eine mit TMSMLi gestartete Polymerkette keine aromatische Startgruppe, was sich positiv auf die UV-Resistenz des Materials auswirkt. Wenn DP_{HLi} als Initiator verwendet wird, kann es bei der Verarbeitung im Extruder (hohe Temperatur) zur Abspaltung von Phenylradikalen kommen, welche wiederum Nebenreaktionen initiieren (Kettenverzweigung) und somit die Materialeigenschaften verschlechtern. Zudem ist TMSMLi kommerziell als 1.0 molare Lösung in Pentan erhältlich.

TMSMLi liegt in unpolaren aromatischen Lösungsmittel wie Benzol oder Toluol vor allem als tetrameres Aggregat vor¹³⁰. Dabei ist der Initiator im Vergleich zu tert-Butyllithium in Lösung (Toluol oder Toluol/THF-Mischungen) wesentlich stabiler, wie ⁷Li-NMR-Messungen zeigen. TMSMLi als Initiator ermöglicht eine anionische Polymerisation von Vinylmonomeren wie Styrol, Butadien oder

Methylmethacrylat, es werden dabei aber niedrige Initiatoreffektivitäten gefunden ($f < 0.1$ im Falle von Styrol, $f < 0.35$ bei Butadien und $f < 0.25$ bei MMA). In den GPC-Eluogrammen ist stets verbleibender Restinitiator zu finden. TMSMLi stellt im Vergleich zu tert-Butyllithium und n-Butyllithium einen weniger reaktiven Initiator gegenüber einer Modellverbindung eines Vinylmonomeren wie 1.1-Diphenylethylen dar. Bis zum Erreichen der maximalen Absorption von 1.1-Diphenyl-TMSMLi in Toluol vergehen mehrere Tage bis Monate, dagegen benötigen Butyllithium-Komponenten (n-BuLi, tert-BuLi) meist nur einen Tag zur vollständigen Lithiierung von DPE¹³¹.

5.2.3.1 Abhängigkeit von der Alkoxyalkoxidkonzentration

Tabelle 5-7 stellt die wichtigsten Abhängigkeiten der anionischen Polymerisation von MMA mit TMSMLi als Initiator vom Additiv/Initiatorverhältnis dar. Die Zeit-Umsatz-Auftragungen nach erster Ordnung, sowie die Auftragung des mittleren Polymerisationsgrades gegen den Umsatz sind für Temperaturen um $T = -20\text{ °C}$ sämtlich linear, d.h. es handelt sich um eine lebende Polymerisation ohne Abbruch und Übertragung (Abb. 5-56 und Abb. 5-57).

Tabelle 5-7: Anionische Polymerisation von Methylmethacrylat mit Trimethylsilylmethylithium als Initiator in Toluol: Einfluß des Additiv/Initiatorverhältnis ($[\text{LiOEM}]/[\text{TMSMLi}]_0$) auf die Reaktionskinetik, die Initiatoreffektivität, und die Molekulargewichtsverteilung (MWD) der Polymere, $[\text{TMSMLi}]_0 = 10^{-3}\text{ mol/l}$, $[\text{M}]_0 = 0.2\text{ mol/l}$.

$[\text{LiOEM}]/[\text{TMSMLi}]_0$	1	2	3	4	5
Temperatur	-19 °C	-21 °C	-20 °C	-20 °C	-28 °C
MWD	Bimodal D < 12	Bimodal D < 1.25	Bimodal D < 1.25	Bimodal D < 1.2	Tailing D < 1.15
Initiatoreffektivität	0.4	0.4	0.22	0.18	0.26
$k_p \cdot 10^{-3}\text{ (l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$	0.4	7.2	9.9	9.0	8.3

Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt zunächst stark mit dem Verhältnis Additiv zu Initiator an. Ab einem Verhältnis von $[\text{LiOEM}]/[\text{TMSMLi}]_0 = 3$ bleibt dann die Reaktionsgeschwindigkeit relativ konstant. Demnach scheint von kinetischer Seite ein Verhältnis von $r = 3$ zur Bildung eines einheitlichen aktiven Zentrums ausreichend zu sein. Betrachtet man aber die Molekulargewichtsverteilungen (Abb. 5-54) so zeigt sich, daß für ein Verhältnis von $r = 3$ vor allem für hohe Umsätze noch bimodale Verteilungen erhalten werden, wohingegen die Molekulargewichtsverteilungen für ein Verhältnis von $r = 5$ (Abb. 5-55) lediglich nur noch ein Tailing zur niedermolekularen Seite aufweisen. Bei Raumtemperatur ist aber selbst das übliche Verhältnis von $r = 5$ nicht ausreichend um eine Kinetik mit nur einer aktiven Spezies zu erhalten, da bimodale Molekulargewichtsverteilungen erhalten werden (Abb. 5-55).

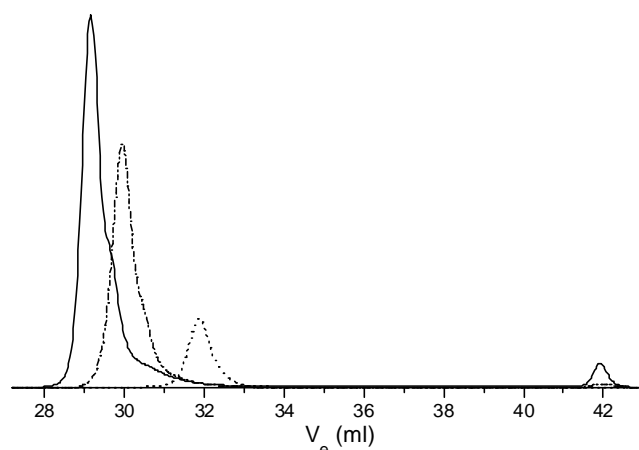


Abb. 5-54: GPC-Eluogramme von Polymethylmethacrylaten welche durch anionische Polymerisation mit $[\text{LiOEM}]/[\text{TMSMLi}]_0 = 3$ in Toluol bei $T = -20^\circ\text{C}$ erhalten wurden. $[\text{M}]_0 = 0.2 \text{ mol/l}$, $[\text{I}]_0 = 10^{-3} \text{ mol/l}$. (---) $x_p = 0.17$, (-.-) $x_p = 0.59$, (—) $x_p = 0.91$

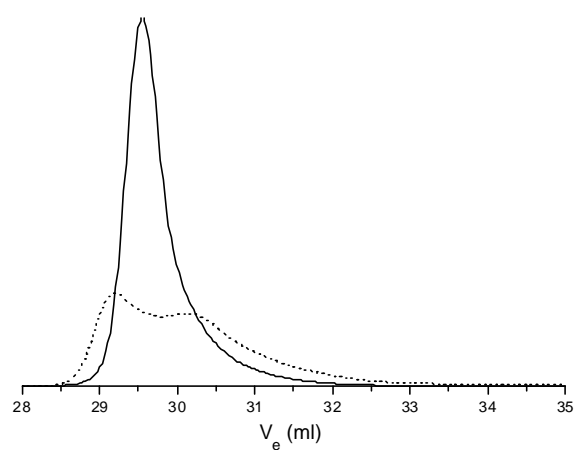


Abb. 5-55: GPC-Eluogramme von Polymethylmethacrylaten welche durch anionische Polymerisation in Toluol mit $[\text{LiOEM}]/[\text{TMSMLi}]_0 = 5$ erhalten wurden. $[\text{M}]_0 = 0.2 \text{ mol/l}$, $[\text{I}]_0 = 10^{-3} \text{ mol/l}$. (---) $T = -28^\circ\text{C}$, $x_p = 0.80$, (—) $T = 23^\circ\text{C}$, $x_p = 0.54$.

Ein entscheidender Vorteil bei der Polymerisation von MMA mit TMSMLi als Initiator liegt darin, daß für alle Verhältnisse von Additiv zu Initiator keine Oligomere im GPC-Eluogramm gefunden werden. Dies ist ein weiteres Indiz dafür, daß die Oligomerenbildung nur bei der Verwendung von DPHLi als Initiator auftritt und vermutlich im direkten Zusammenhang mit der Ausbildung von wenig aktiven Komplexen (auch Niederschlag) zwischen LiOEM und DPHLi steht. Die Oligomerenbildung ist somit kein mechanistisches Problem, sondern hängt vom verwendeten Initiator und dessen Vormischzeit mit Additiv, sowie der Zusammensetzung des Lösungsmittels ab.

5.2.3.2 Temperaturabhängigkeit

Für ein Verhältnis von $[\text{LiOEM}]/[\text{TMSMLi}] = 5$ werden bei tiefen Polymerisationstemperaturen lineare Zeit-Umsatz-Auftragungen nach erster Ordnung erhalten. Bei Raumtemperatur ist dagegen schon eine deutliche Krümmung zu erkennen, die auf Abbruchreaktionen schließen läßt.

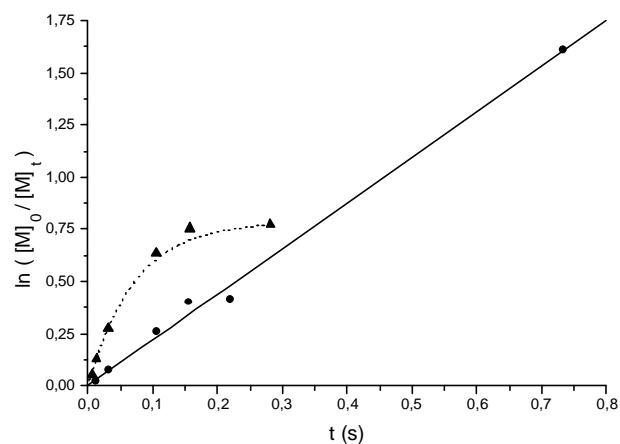


Abb. 5-56: Zeit-Umsatz-Kurven für die Polymerisation von MMA mit $[\text{LiOEM}]/[\text{TMSMLi}]_0 = 5$. $[\text{I}]_0 = 10^{-3} \text{ mol/l}$, $[\text{M}]_0 = 0.2 \text{ mol/l}$, (▲) $T_{\text{eff}} = 23^\circ\text{C}$, (●) $T_{\text{eff}} = -28^\circ\text{C}$.

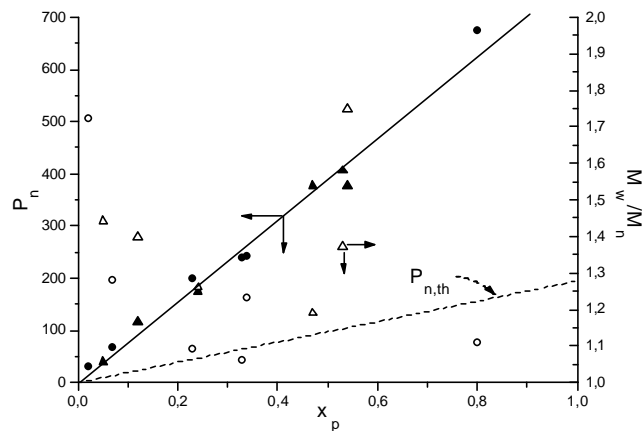


Abb. 5-57: Auftragung von P_n und M_w/M_n für die Polymerisation von MMA mit $[\text{LiOEM}]/[\text{TMSMLi}]_0 = 5$ aus Abb. 5-56. (▲) P_n und (△) M_w/M_n für $T_{\text{eff}} = 23^\circ\text{C}$, (●) P_n und (○) M_w/M_n für $T_{\text{eff}} = -28^\circ\text{C}$

Für Polymerproben, welche bei tiefen Reaktionstemperaturen ($T = -28\text{ °C}$) hergestellt wurden, werden relativ enge Molekulargewichtsverteilungen erhalten, die jedoch ein Tailing zur niedermolekularen Seite aufweisen (vgl. Abb. 5-55). Bei Raumtemperatur spreizt das Tailing zu einer bimodalen Verteilung auf. Es müssen demnach mindestens zwei verschieden schnell wachsende Spezies bei Raumtemperatur vorliegen. Damit ist die Molekulargewichtsverteilung der Polymere, welche bei Raumtemperatur mit TMSMLi als Initiator erhalten wurden, deutlich breiter, als die der Polymere, welche mit DPHLi als Initiator erhalten wurden. Daraus ist zu folgern, daß die Natur der Initiatoren starken Einfluß auf den Reaktionsmechanismus ausüben. Da nach der Initiierung das aktive Zentrum stets ein Esterenolat anion darstellt, welches mit Additivmolekülen stets in gleicher Weise komplexieren sollte (unabhängig vom verwendeten Initiator), sind keine unterschiedlichen kinetischen Ergebnisse zu erwarten. Wenn aber nun doch unterschiedliche Ergebnisse (wie in diesem Fall) erhalten werden, so kann dies nur mit einem Ungleichgewicht im System erklärt werden (siehe Kapitel 5.2.3.5).

Die GPC-Eluogramme der mit TMSMLi initiierten Polymethylmethacrylate zeigen keine Signale im Oligomerbereich, was sich Vorteilhaft auf die Eigenschaften des Produktes auswirkt. Die Initiatoreffektivität ist mit $f = 0.25$ noch geringer als mit DPHLi als Initiator. Ferner scheint die Initiatoreffektivität - anders als bei DPHLi - von der Temperatur unabhängig zu sein.

5.2.3.3 Einfluß von polarem Lösungsmittel (THF)

In Abb. 5-58 und Abb. 5-59 ist der Einfluß von 2.5 vol. % THF auf die Kinetik, sowie der Molekulargewichtsverteilung der anionischen Polymerisation von MMA mit TMSMLi als Initiator dargestellt. Die Zeit-Umsatz-Kurve zeigt zu Beginn einen deutlich steileren Anstieg als im zweiten Reaktionsabschnitt. Aus der Molekulargewichtsverteilungen ist bei niedrigen Umsätzen eine deutliche Bimodalität zu erkennen. Aus den Beobachtungen muß deshalb geschlossen werden, daß zunächst zwei verschieden reaktive Spezies vorliegen. Im weiteren Verlauf der Reaktion muß sich der Reaktionsmechanismus verändern. Dies ist sowohl aus dem Knick in der Zeit-Umsatz-Kurve zu entnehmen, als auch aus der Tatsache, daß die zunächst bimodale Molekulargewichtsverteilung „zusammenwächst“ bzw. überlagert (Abb. 5-59). Es resultiert schließlich ein Polymer mit enger Molekulargewichtsverteilung. Vermutlich erfährt die Reaktion auch in THF eine Gleichgewichtsverschiebung. Die Initiatoreffektivität verdoppelt sich in Gegenwart von nur 2.5 vol. % THF auf etwa $f = 0.55$.

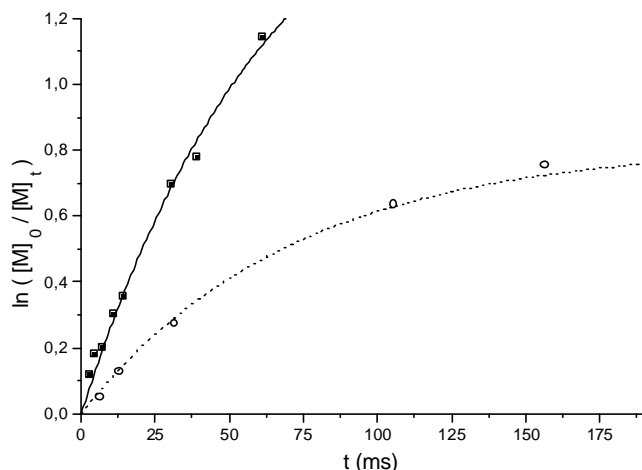


Abb. 5-58: Zeit-Umsatz-Kurven für die Polymerisation von MMA mit $[\text{LiOEM}]/[\text{TMSMLi}]_0 = 5$ bei $T = 23\text{ }^\circ\text{C}$ in (—) Toluol/THF 97,5/2,5 $k_{\text{app}} = 28,3 \pm 1,6\text{ s}^{-1}$, $k_t = 15,5 \pm 2,8\text{ s}^{-1}$ und (-----) in reinem Toluol $k_{\text{app}} = 11,4 \pm 0,7\text{ s}^{-1}$, $k_t = 14,0 \pm 1,1\text{ s}^{-1}$. $[\text{I}]_0 = 10^{-3}\text{ mol/l}$, $[\text{M}]_0 = 0,2\text{ mol/l}$,

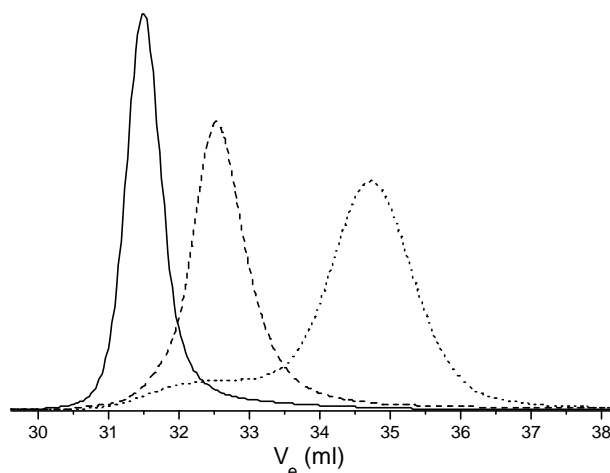


Abb. 5-59: GPC-Eluogramme der in Gegenwart von THF erhaltenen PMMA mit $[\text{LiOEM}]/[\text{TMSMLi}]_0 = 5$ aus Abb. 5-58. (.....) $x_p = 0,11$, (-----) $x_p = 0,30$, (—) $x_p = 0,54$.

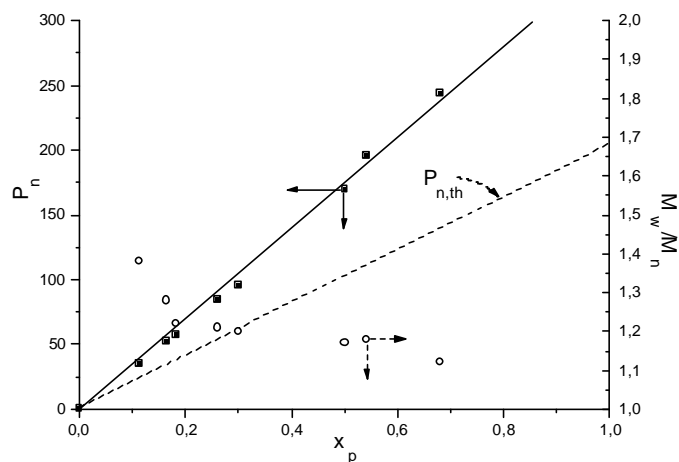


Abb. 5-60: Auftragung des mittleren Polymerisationsgrades P_n und der Polydispersität M_w/M_n für die Polymerisation von MMA mit $[\text{LiOEM}]/[\text{TMSMLi}]_0 = 5$ in Toluol/THF 97,5/2,5 aus Abb. 5-58. Die Steigung ergibt eine Initiatoreffektivität von $f = 0,55$.

Im Vergleich zur Polymerisation in reinem Toluol, wird in Gegenwart von geringen Mengen THF als polares Lösungsmittel bei Raumtemperatur deutlich weniger Abbruch erhalten. Desweiteren wird für höhere Umsätze eine unimodale Molekulargewichtsverteilung erhalten. THF dient in diesem Fall demnach nicht nur als Hilfsmittel bei der Initiierung (f verdoppelt sich), sondern es muß auch aktiv auf den Reaktionsmechanismus wirken. Entweder beeinflusst THF eine Gleichgewichtseinstellung, oder es nimmt aktiv am Komplex des lebenden Endes teil. Die Ergebnisse stehen aber auf jeden Fall in Kontrast zur Polymerisation mit DPHLi als Initiator, wo THF keinen Einfluß auf die Reaktionskinetik und damit auf den Mechanismus ausübt, sondern nur die Initiatoreffektivität erhöht. Einen Einfluß des Initiators auf die Taktizität wird nicht festgestellt.

5.2.3.4 ^{13}C -NMR-Untersuchungen

Mit Hilfe der ^{13}C -NMR-Spektroskopie wurde der Einfluß von Additiv auf TMSMLi untersucht. Dabei sollte festgestellt werden ob ein allgemeiner Trend existiert. Detaillierte Aussagen über Aggregationen sind sicherlich nicht möglich, da bezüglich Initiator nur der Einfluß auf das Carbanion beobachtet werden kann (ansonsten nur Methylgruppen im Molekül) und bezüglich der Additivsignale schon NMR-Untersuchungen mit Esterenolaten nur geringfügige Verschiebungen und Signalverbreiterungen ergaben. Ferner bestand zum Zeitpunkt der Messungen noch nicht die Möglichkeit ^6Li -NMR-Untersuchungen durchzuführen, deren Aussagen über Anzahl an verschiedenen komplexierten Li-Atomen weit interessanter gewesen wären.

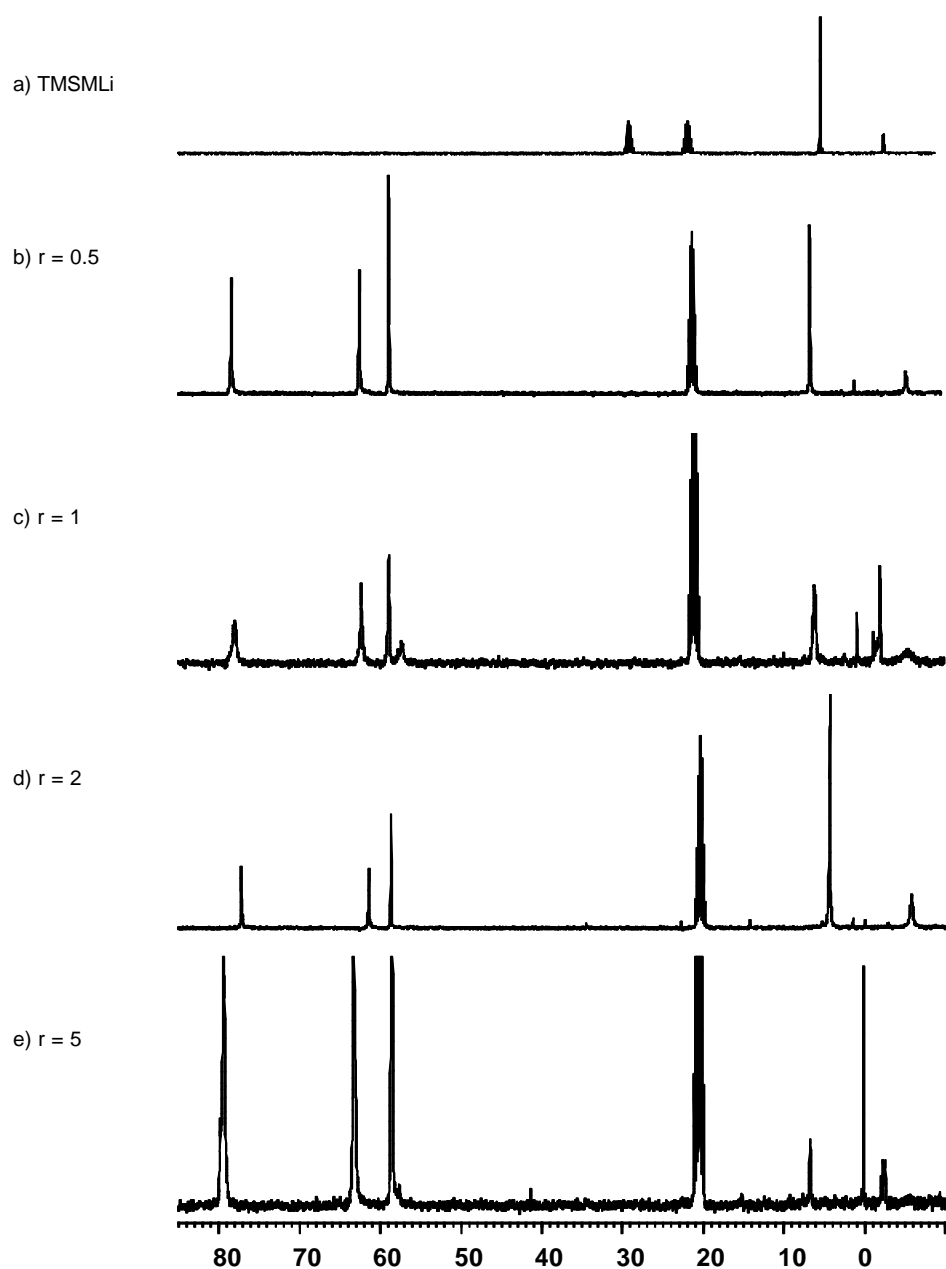


Abb. 5-61: ^{13}C -NMR-Spektren (400 MHz) für verschiedene Additiv/Initiatorverhältnisse ($[\text{LiOEM}]/[\text{TMSMLi}] = r$) in Toluol- d_8 bei Raumtemperatur. Signalzuordnung siehe Tabelle 5-8.

Tabelle 5-8: ^{13}C NMR-Verschiebungen von Additiv und Initiator sowie verschiedener Mischungsverhältnisse $r = [\text{LiOEM}]/[\text{TMSMLi}]$. Alle Spektren wurden in Toluol d_6 als Lösungsmittel bei Raumtemperatur erhalten. Signal bei $\delta = 0$ ppm entspricht hydrolysiertem Initiator Tetramethylsilan (TMS).

T = 25 °C	$[\text{LiOEM}]/[\text{TMSMLi}]_0$	CH_3	CH_2	OCH_3 (C-C)	$\text{CH}_2\text{-Oli}$ (C-A)	OCH_2 (C-B)
LiOEM	-			58.2	63.5	79.8
TMSMLi	-	3.6	- 4.5			
$[\text{LiOEM}]/[\text{TMSMLi}]$	0.5	5.5	-6.6	58.5	62.3	78.4
	1	5.3	- 2.1 - 2.5 - 6.4	58.6	62.1	78.0
	2	4.3	+ 1.5 - 2.9 - 5.8	58.7	61.4	77.2
	3	6.3	+ 1.8 - 6.0	58.5	62.7	78.9
	5	6.6	- 2.7 Triplett	58.5	63.2	79.3

Die ^{13}C -NMR-Studien zeigen, daß es bei Zugabe von geringen Mengen an Additiv zu TMSMLi ($r = 0.5$) zu einer Hochfeldverschiebung der Methylengruppe des Initiators kommt. Vermutlich ist dies auf eine Erhöhung der Ladungsdichte am Carbanion zurückzuführen, was auf die Ausbildung eines Komplexes zwischen Additiv und Initiator schließen läßt. Bei weiterer Zugabe von Additiv zu Initiator ($r = 1$) sind mehrere, teils breite Methylensignale des Initiators zu erkennen. Das bedeutet, daß im System mehrere verschieden strukturierte Komplexe vorliegen und teilweise untereinander austauschen. Das gleiche Verhalten ist für die Resonanzen des Additivs zu beobachten. Es kommt zunächst zu einer leichten Verschiebung der einzelnen ^{13}C -NMR-Resonanzen, was auf eine andere Ladungsverteilung und damit auf einen Komplex zwischen Additiv und Initiator schließen läßt. Dabei sind die Signale zunächst breit, was auf mehrerer, verschiedene Komplexe mit eventuellem langsamen Austausch hinweist. Bei einem Additiv/Initiatorverhältnis von $r = 2$ ist im allgemeinen eine maximale Tieffeldverschiebung der ^{13}C Kerne zu beobachten. Eine weitere Zugabe von Additiv zu Initiator ergibt keine weitere Tieffeldverschiebung, die Signale werden aber in der Regel wieder enger, was eventuell auf einen schnelleren Austausch der Spezies zurückzuführen ist. Zur Bildung des endgültigen Komplexes zwischen Additiv und Initiator scheint deshalb ein doppelter Überschuß von Additiv gegenüber Initiator zu genügen. Bei einem Verhältnis von $r = 5$ werden wiederum neue Resonanzen gefunden, die auf andere unterschiedliche Spezies hinweisen. Aufgrund der Multiplizität der Signale (vor allem wegen des Methylen-tripletts) kann aber kein einheitlicher Komplex vorliegen.

Mit Hilfe der ^{13}C -NMR-Untersuchungen kann gefolgert werden, daß verschiedene Komplexe in Abhängigkeit von der Additivmenge gebildet werden. Teilweise sind die Signale verbreitert, was auf einen Austausch der Spezies untereinander schließen läßt. Wie bei den Esterenolaten, zeigen die

^{13}C -NMR-Spektren bezüglich des Additivs mehrere Signale, was auf unterschiedlich komplexierte Moleküle schließen läßt. Eine weitere Interpretation ohne weitere Daten scheint nicht sinnvoll.

5.2.3.5 Zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse mit TMSMLi

Aufgrund der kinetischen Untersuchungen muß davon ausgegangen werden, daß bei der anionischen Polymerisation von MMA in Toluol mit TMSMLi als Initiator in Gegenwart von LiOEM verschiedene aktive Spezies existieren. Die Molekulargewichtsverteilungen für Additiv/Initiatorverhältnisse im Bereich $2 < r < 4$ weisen alle eine mit wachsendem Umsatz deutlicher werdende Bimodalität auf. Bei einem Additiv/Initiator Verhältnis von $r = 5$ ist die Bimodalität nur noch als ein Tailing zu erkennen. Bei Raumtemperatur werden schließlich wieder zwei deutlich voneinander getrennte Signale im GPC-Eluogramm erhalten. Dies läßt auf ein Gleichgewicht zwischen verschiedenen aggregierten Spezies vermuten, welches stark von der Temperatur abhängt.

Bei der Zugabe von THF liegen zunächst wieder zwei Spezies nebeneinander vor (bimodale MWD bei niedrigen Umsätzen). Das System muß aber dann schnell in einen anderen Gleichgewichtszustand übergehen, was sich sowohl an einem leichten Knick in der Zeit-Umsatz-Auftragung bei sehr niedrigen Umsätzen bemerkbar macht, als auch in der Molekulargewichtsverteilung, da die Signale mit dem Umsatz zu einem unimodalen Signal überlagern. THF muß also aktiv an der Komplexbildung beteiligt sein. Dies zeigt sich sowohl an der Kinetik als auch an der Initiatoreffektivität, die sich in Gegenwart von THF verdoppelt.

^{13}C -NMR Untersuchungen zeigen, daß ein Verhältnis von $r = 2$ nötig ist, um eine maximale Hochfeldverschiebung an der Methylengruppe des Initiators zu erhalten. Für verschiedene Verhältnisse werden stets neue ^{13}C -NMR-Resonanzen erhalten, wobei kein allgemeiner Trend festgestellt werden kann. Verschiedene Mengen an Additiv scheinen deshalb stets in einer unterschiedlichen Art und Weise mit Initiator zu aggregieren. Dabei liegen unterschiedliche Strukturen nebeneinander vor, wie die hohe Zahl der Resonanzen und die Signaltbreite andeutet.

Tabelle 5-9: Anionische Polymerisation von MMA mit $[\text{LiOEM}]/[\text{TMSMLi}]_0 = 5$ in Toluol. Einfluß der Temperatur und des THF-Gehalts auf die Reaktionskinetik und die Molekulargewichtsverteilung der Polymere. $[\text{MMA}]_0 = 0.2 \text{ mol/l}$, $[\text{TMSMLi}]_0 = 10^{-3} \text{ mol/l}$.

Temperatur: THF-Gehalt:	$T_{\text{eff}} = -28 \text{ }^\circ\text{C}$	$T_{\text{eff}} = 23 \text{ }^\circ\text{C}$	$T_{\text{eff}} = 23 \text{ }^\circ\text{C}$ 2.5 %
Zeit-Umsatz Auftragung nach erster Ordnung	linear Lebend	gekrümmt Abbruch	gekrümmt Abbruch
Molekulargewichts- verteilung	$D < 1.2$ unimodal	$D > 1.5$ bimodal	$D < 1.2$ unimodal
Initiatoreffektivität	$f = 0.26$	$f = 0.26$	$f = 0.55$
$k_p \cdot 10^{-3} (\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$ $k_t (\text{s}^{-1})$	8.3	43.8 14.0	51.5 15.5

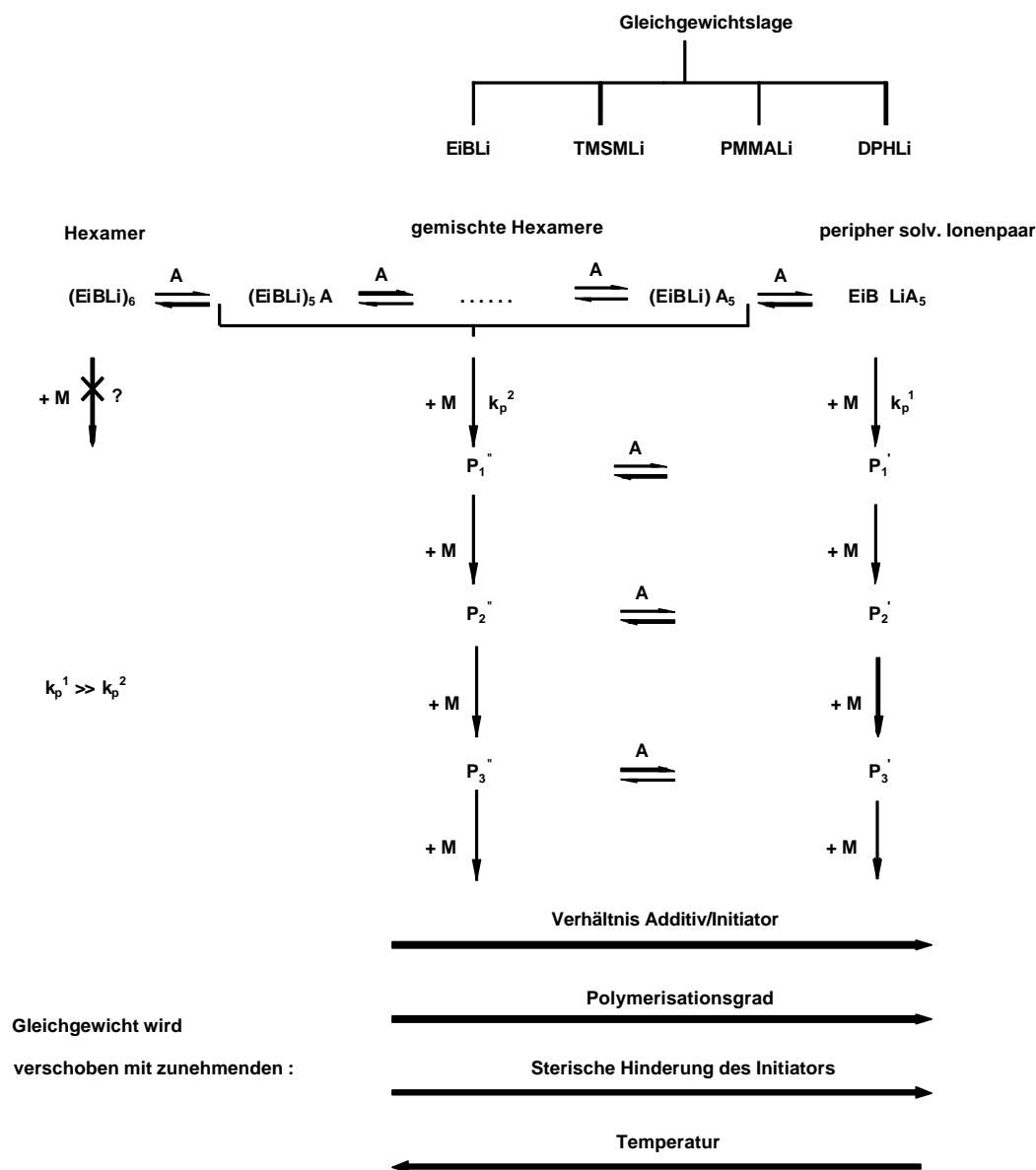
Aufgrund der bimodalen Molekulargewichtsverteilung bei Raumtemperatur müssen zwei unterschiedlich schnell wachsende aktive Zentren nebeneinander vorliegen. TMSMLi liegt in Toluol normalerweise als Tetramer vor. In Gegenwart von LiOEM sind verschiedene gemischte Aggregate denkbar (Tetramer, Hexamer). So könnte jeweils ein Initiator-molekül im Tetramerenverband durch ein Additivmolekül ersetzt werden. Die einzelnen Strukturen sollten dann nebeneinander im Gleichgewicht vorliegen. Nach dem Initiierungsschritt wird ein Esterenolat als aktives Zentrum erhalten, welches im Gegensatz zum Initiator mit LiOEM anders komplexieren könnte. Im Laufe der Polymerisation könnte das System somit eine Gleichgewichtsverschiebung sozusagen von den Initiator-komplexen zu den Esterenolat-komplexen erfahren.

5.2.4 Zusammenfassende Diskussion und kinetisches Modell

Es wurde gezeigt, daß durch geeignete Kombination von Alkoxyalkoxiden mit Initiatoren eine kontrollierte Polymerisation von Methylmethacrylat möglich ist. Dabei werden sogar in reinem Toluol bei moderaten Temperaturen hoch syndiotaktische Polymethylmethacrylate mit enger Molekulargewichtsverteilung und hoher Initiatoreffektivität erhalten.

Die Ergebnisse der vorausgegangenen Kapiteln zeigen ferner, daß dies nicht für jede Kombination von Alkoxyalkoxid mit Initiator zutrifft. Vielmehr sind die Polymerisationsergebnisse stark vom verwendeten Initiator abhängig. Der Initiator sollte aber im wesentlichen nur für den Initiierungsschritt verantwortlich sein. Anschließend entsteht ein lebendes Kettenende, welches (unabhängig vom Initiator) mit Additiv stets in gleicher Weise strukturiert sein sollte.

Wenn aber die Wahl des Initiators einen großen Einfluß auf die Polymerisation ausübt, so muß er der Polymerisation im Anfangsstadium bzw. im Initiierungsschritt eine bestimmte Struktur aufprägen. Diese Struktur liegt im Vergleich zum lebenden Kettenende unterschiedlich komplexiert vor. Die Umwandlung bzw. der Übergang zwischen der Struktur dieses Initiatorsystems zur Struktur des lebenden Kettenendes ist im Vergleich zur Polymerisationsgeschwindigkeit langsam. Man kann sagen, daß die Polymerisation langsam von einem Nichtgleichgewichtszustand in einen Gleichgewicht übergeht. Die Lage des Gleichgewichts wird dabei durch die Wahl des Initiators bestimmt. Anhand der verwendeten Initiatoren wird folgendes kinetisches Modell erstellt (Schema 5-5).



Schema 5-5:
Kinetisches Modell der anionischen Polymerisation von Methylmethacrylat in Toluol in Gegenwart von Alkoxyalkoxiden.

Mit Esterenolaten (EiBLi) als Initiatoren wurden breite multimodale Molekulargewichtsverteilungen gefunden. Die Zeit-Umsatz-Kurven weisen eine deutliche Induktionsperiode auf und die Reaktionsgeschwindigkeit ist niedriger als im Vergleich zu den Polymerisationssystemen mit anderen Initiatoren. Das Esterenolat-Anion bildet demnach mit Alkoxyalkoxiden unterschiedliche Strukturen aus, die sich in ihrer Reaktivität unterscheiden. Dies geht vor allem aus der Multimodalität der Polymerproben hervor und wird durch NMR-spektroskopische-Untersuchungen sowie durch quantenmechanische Berechnungen gestützt. Zu Beginn der Reaktion liegen diese Strukturen im Gleichgewicht vor. Es sind vermutlich gemischte, hexa- bzw. tetramere Strukturen, wobei aus dem ursprünglichen EiBLi-Tetramer bzw. Hexamer sukzessive ein Molekül durch Additiv ersetzt wird. Alle diese Strukturen sind in der Lage, Monomer zu addieren, sie unterscheiden sich aber stark in ihrer Reaktivität. Daneben existieren sehr reaktive Strukturen, die weniger stark aggregiert sind (vermutlich Dimere oder Unimere). Diese Strukturen sind in Schema 5-5 als peripher solvatisierte Moleküle berücksichtigt. Es sind hochreaktive Spezies, die sehr schnell einige Monomereinheiten addieren. Dies ist daran zu erkennen, daß mit dem Gaschromatograph kaum Umsatz festzustellen ist,

die GPC-Proben aber schon Polymere mit sehr hohem Molekulargewicht zeigen. Die anderen Strukturen haben in dieser Zeit gerade einmal Oligomere gebildet.

Mit zunehmenden Molekulargewicht, vermutlich aufgrund der zunehmenden sterischen Anforderungen, brechen die ursprünglichen, hoch aggregierten Strukturen langsam auf und addieren ebenfalls sehr schnell Monomer, d.h. das Gleichgewicht verschiebt sich mit zunehmenden Polymerisationsgrad nach rechts. Dadurch wird ein Anstieg in der Steigung der Zeit-Umsatz-Kurve beobachtet. Die Auftragungen des Zahlenmittels des Polymerisationsgrades gegen den Umsatz bezüglich des hochmolekularen Peaks sind gekrümmt, was darauf schließen läßt, daß die Anzahl der Ketten, die schnell Monomer addieren, zunimmt. Die Gleichgewichtsverschiebung ist aber im Vergleich zur Polymerisationszeit langsam.

Gestützt wird diese These durch den Versuch mit lebenden Polymerketten als Initiatoren. Lebende Polymerketten unterscheiden sich von Esterenolaten im wesentlichen nur durch die Molekülgröße, nicht aber durch die Struktur des lebenden Endes. Wird die Polymerisation aber mit lebenden Polymerketten gestartet, so werden im Vergleich zu den kleineren Modellverbindungen (Esterenolate) stark unterschiedliche Ergebnisse erhalten: Es gibt keine Induktionsperioden und es werden eng verteilte, unimodale Molekulargewichtsverteilungen erhalten. Ferner wird vollständige Initiatoreffektivität gefunden. Die Zeit-Umsatz-Kurve ist wie die Auftragung des Zahlenmittels gegen den Polymerisationsgrades linear und die berechnete Reaktionsgeschwindigkeit ist im Vergleich zu den Versuchen mit Esterenolat als Initiatoren deutlich höher. Demnach muß das Gleichgewicht auf der Seite der reaktiveren Spezies liegen. Scheinbar wird die Kinetik hauptsächlich durch eine aktive Spezies bestimmt. Mit lebenden Polymerketten befindet man sich demnach im Gleichgewicht. Mit dem kleineren Molekül EiBLi sind dagegen zunächst unterschiedlich komplexierte Strukturen mit unterschiedlichen Reaktivitäten im Gleichgewicht. Nach mehreren Monomeranlagerungsschritten brechen einige dieser Strukturen auf und das System geht langsam in ein neues Gleichgewicht über. Aufgrund der hohen Polymerisationsgeschwindigkeit wird aber schneller vollständiger Umsatz erreicht bevor sich das neue Gleichgewicht einstellen kann. *Fazit:* Die Gleichgewichtsverschiebung ist im Vergleich zur Monomeranlagerung um ein Vielfaches langsamer und es stellt sich im Laufe der Polymerisation erst ein. Dagegen ist das Gleichgewicht bei der Initiierung mit lebenden Polymerketten schon erreicht

1.1-Diphenylhexyllithium (DPHLi) ist im Vergleich zum Esterenolatanion aufgrund der zwei Phenylgruppen ein eher sterisch anspruchsvoller Initiator. Er liegt deshalb mit Alkoxyalkoxiden weniger stark aggregiert, eventuell sogar als Unimer vor (Niederschlag der Zusammensetzung $\text{DPHLi} \cdot 3\text{LiOEM}$). Nach dem Initiierungsschritt befinden sich die entstehenden lebenden Polymerketten deshalb stärker auf der rechten Seite des in Schema 5-5 angegebenen Reaktionsmechanismus, als mit lebenden Polymerketten als Initiatoren. Dafür spricht auch eine ungestörte Kinetik und die Bildung von Polymeren mit enger, unimodaler Molekulargewichtsverteilung.

Daneben sind unter bestimmten Reaktionsbedingungen Oligomere zu finden, die vermutlich wie die Esterenolate höher aggregiert vorliegen und deshalb im Vergleich zur aktiven Spezies viel langsamer Monomer addieren („stabile Aggregate“). Mit zunehmenden Polymerisationsgrad brechen diese Aggregate auf, sodaß, wie bei der Initiierung mit Esterenolaten, eine Gleichgewichtsverschiebung zur rechten Seite (weniger aggregiert) erhalten wird. Bei Zugabe von geringen Mengen THF werden keine Oligomere mehr gefunden und die Initiatoreffektivität steigt deutlich an. THF verhindert sozusagen die Aggregation einiger Additiv/Initiatormoleküle, beeinflusst nicht die Kinetik, was aus einem Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten mit und ohne THF hervorgeht. Mit DPHLi als Initiator wird ferner deutlich, daß ein Überschuß bzw. eine Mindestmenge an Additiv benötigt wird, um das Gleichgewicht auf die Seite einer reaktiven Spezies zu verschieben. Je niedriger der Additivüberschuß desto breiter und multimodaler sind die Molekulargewichtsverteilungen der erhaltenen Polymethylmethacrylate, d.h. ein Additivüberschuß wirkt einer Gleichgewichtsverschiebung zur linken Seite entgegen.

Die Temperaturabhängigkeit der Polymerisation mit DPHLi als Initiator zeigt, daß mit steigender Temperatur das Gleichgewicht auf die Seite der weniger reaktiven Spezies (höhere Aggregation) verschoben wird. Dies geht einmal aus der Form der Zeit-Umsatz-Kurven hervor, die einen Knick aufweisen und damit direkt die Gleichgewichtsverschiebung andeuten, und ferner aus der gekrümmten Arrhenius-Auftragung, die auf mindestens zwei unterschiedlich reaktive Spezies hinweist. Mit steigender Temperatur kommt es somit immer schneller zu einer Gleichgewichtsverschiebung zur Seite der weniger reaktiven Spezies. Die Geschwindigkeitskonstanten im gekrümmten Teil der Arrhenius Auftragung entsprechen nur scheinbaren Werten, da die tatsächliche Konzentration der ursprünglichen sehr reaktiven Spezies aufgrund der Gleichgewichtsverschiebung unbekannt ist. Die durch die Gleichgewichtsverschiebung hauptsächlich vorliegende Spezies muß im Vergleich zur zunächst aktiven Spezies nur sehr langsam oder gar nicht Monomer addieren, d.h. sie hat im Vergleich zur reaktiven Spezies eher schlafenden Charakter. Die Gleichgewichtslage kann mit Hilfe der Abweichung der beobachteten Geschwindigkeitskonstanten zur extrapolierten Geschwindigkeitskonstanten abgeschätzt werden.

Trimethylsilylmethylolithium (TMSMLi) ist ein weiterer Initiator, der zur Initiierung von Methylmethacrylaten benutzt wurde. Es zeigte sich, daß auch hier ein fünffacher Überschuß von Additiv zu Initiator benötigt wird, um bei tiefen Temperaturen relativ enge Molekulargewichtsverteilungen zu erhalten. Diese weisen jedoch im Vergleich zur Polymerisation mit DPHLi schon bei tiefen Temperaturen ein Tailing zur niedermolekularen Seite auf. Vermutlich liegen im Gleichgewicht mehrere aktive Spezies nebeneinander vor, die sich geringfügig in Ihrer Reaktivität unterscheiden. Mit zunehmender Temperatur wird die Molekulargewichtsverteilung deutlich bimodal, d.h. die Aktivierungsenergien der Spezies unterscheiden sich deutlich voneinander, oder die Gleichgewichtsverschiebung für die vorliegenden Spezies geht unterschiedlich schnell vonstatten. Die Gleichgewichtslage ist mit TMSMLi als Initiator besonders stark von der Temperatur abhängig, da die Reaktions-geschwindigkeit und die Geschwindigkeit der Gleichgewichtsverschiebung näher beieinander liegen als zum Beispiel im Fall von DPHLi als Initiator. Ferner zeigen verschieden

komplexierte Additiv/TMSMLi-Aggregate ähnliche Reaktivität. Die lebenden Polymerketten befinden sich demnach nach der Initiierung mit TMSMLi im Schema 5-5 zwischen der Gleichgewichtslage von EiBLi und lebenden Polymerketten als Initiatoren.

5.3 Polymerisation von MMA in Gegenwart von anderen *s/m*-Liganden

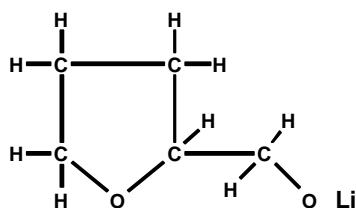
Wie sich aus NMR-spektroskopischen-Untersuchungen am Modell der lebenden Polymerkette und aus der Reaktionskinetik zeigt, ist der Mechanismus der anionischen Polymerisation von Methylmethacrylat sehr komplex und kann nur mit verschiedenen aktiven Spezies erklärt werden. Dabei ist das Polymerisationsergebnis stark von der Vorgeschichte der Reaktion abhängig. Damit ist zum einen der Initiierungsschritt gemeint, der die Lage des Gleichgewichtes zu Beginn der Reaktion prägt, als auch die Vormischzeit zwischen Initiator und Additiv. Es stellt sich nun die Frage, wie die Polymerisation weiter verbessert werden kann. Dazu muß die Struktur der aktiven Spezies verändert werden. Die Ergebnisse mit weniger anspruchsvollen Initiatoren wie TMSMLi zeigen, daß je nach Temperatur bi- bis multimodale Molekulargewichtsverteilungen erhalten werden. Dies liegt vermutlich daran, daß TMSMLi mit dem Additiv mehrere unterschiedlich komplexierte Spezies eingeht (Tetramere, Hexamere und evtl. höhere Aggregate), wohingegen DPHLi als sterisch anspruchsvolles Molekül mit dem Additiv weniger hoch aggregierte Strukturen ausbildet (Unimere, Dimere). Nach der Initiierung beginnt die Einstellung des Gleichgewichtes bezüglich des lebenden Kettenendes. Dabei verlaufen Gleichgewichtseinstellung und Wachstumsreaktion parallel. Mit DPHLi als Initiator wird bei tiefen Temperaturen schneller voller Umsatz erreicht, bevor sich das Gleichgewicht einstellen konnte. Bei höheren Polymerisationstemperaturen ist dies nicht mehr der Fall. Polymerisation und Gleichgewichtseinstellung sind demnach Konkurrenzreaktionen.

Aufgrund eines hohen Anteils an linearen Oligomeren scheint die Aggregation einiger Strukturen sehr hoch zu sein. Ferner zeigen NMR-spektroskopische Untersuchungen, daß die Austauschgeschwindigkeit bei tiefen Temperaturen langsam ist, mit steigender Temperatur aber zunimmt. Die Reaktionsverbesserung bezüglich Initiator und Vorgeschichte scheint demnach kaum zu optimieren sein. Deshalb wird in diesem Abschnitt gezeigt, wie sich die Struktur des Additivs auf die Polymerisation auswirkt.

Arbeiten von Teyssié et al. und eigene Untersuchungen (vgl. Kap. 6) lassen vermuten, daß die Reaktion mit steigender Sterik des Additivs weniger gut zu kontrollieren ist. Marcarian¹⁰⁹ findet mit Lithium-2-(2-methoxyethoxy)ethoxid als Additiv eine deutlich niedrigere Reaktionsgeschwindigkeit als mit Lithium-2-Methoxyethoxid. Die Konkurrenzreaktion Wachstum zu Gleichgewichtseinstellung wird mit längeren Polymerisationszeiten auf die Seite der Gleichgewichtsverschiebung verschoben. Mit sterisch weniger anspruchsvollen Additiven sollte die Polymerisationsgeschwindigkeit deshalb weiter ansteigen. Die Frage ist nur, wie schnell die Gleichgewichtseinstellung nach dem Initiierungsschritt gegenüber dem Wachstum vonstatten geht.

5.3.1 Lithium-Tetrahydrofurfurylat als Additiv

Schema 5-6 zeigt die chemische Struktur des Lithium-Tetrahydrofurfurylats (LiOMT). Im Prinzip sind die funktionellen Gruppen identisch angeordnet wie im Lithium-2-Methoxyethoxid. Allerdings ist die räumliche Anordnung des Moleküls stärker eingeschränkt. So ist im Lithium-2-Methoxyethoxid eine s-cis- und s-trans-Form möglich und die Methylgruppe kann frei um den Ethersauerstoff rotieren. Aufgrund der Ringstruktur im Lithium-Tetrahydrofurfurylats ist dies nicht möglich. Der Ethersauerstoff ist somit sterisch weniger abgeschirmt. Den Effekt dieses Additivs auf die Kinetik und die Molekulargewichtsverteilung wird in den beiden weiteren Kapiteln gezeigt. Hierbei wurde sowohl ein sterisch anspruchsvoller (DPHLi) als auch ein sterisch weniger anspruchsvoller Initiator (TMSMLi) benutzt.



Schema 5-6: Chemische Struktur von Lithium-Tetrahydrofurfurylat (LiOMT).

5.3.1.1 Diphenylhexyllithium als Initiator

Zunächst wurde das Additiv/Initiatorverhältnis bei $T = -20\text{ °C}$ variiert, um den Einfluß auf die Kinetik und die Molekulargewichtsverteilung zu untersuchen.

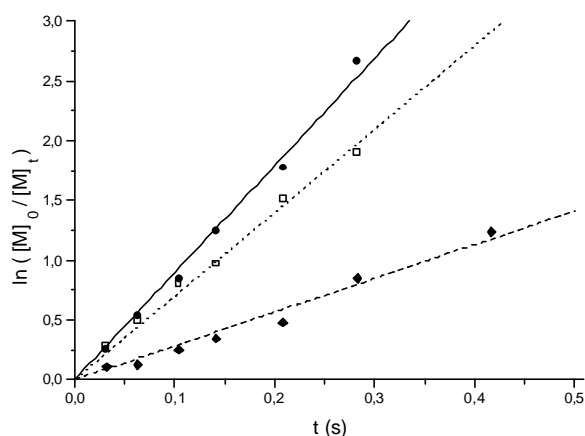


Abb. 5-62: Zeit-Umsatz-Auftragung für die Polymerisation von MMA mit DPHLi in Toluol in Gegenwart von Lithium-Tetrahydro-furfurylat. $[M]_0 = 0.2\text{ mol/l}$, $[I]_0 = 10^{-3}\text{ mol/l}$, $T = -20\text{ °C}$. (◆) $[LiOMT]/[DPHLi]_0 = 3$, $k_{app} = 2.8\text{ s}^{-1}$; (□) $[LiOMT]/[DPHLi]_0 = 4$, $k_{app} = 7.0\text{ s}^{-1}$; (●) $[LiOMT]/[DPHLi]_0 = 5$, $k_{app} = 9.0\text{ s}^{-1}$

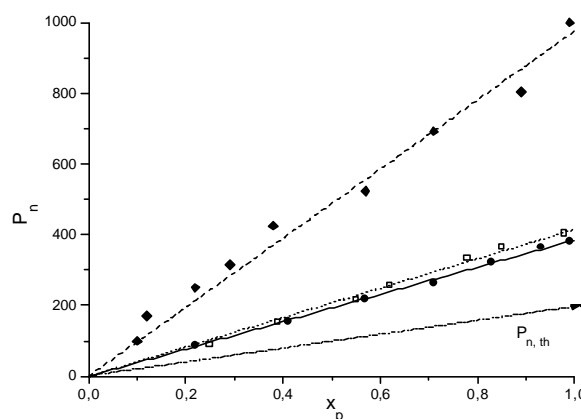


Abb. 5-63: Auftragung des Zahlenmittels des Polymerisationsgrades gegen den Umsatz für die anionische Polymerisation von MMA aus Abb. 5-62. (◆) $[LiOMT]/[DPHLi]_0 = 3$, $f = 0.20$; (□) $[LiOMT]/[DPHLi]_0 = 4$, $f = 0.52$; (●) $[LiOMT]/[DPHLi]_0 = 5$, $f = 0.53$.

Abb. 5-62 zeigt die Zeit-Umsatz-Auftragung für die anionische Polymerisation von Methylmethacrylat in Toluol in Gegenwart von LiOMT. Es ist deutlich zu erkennen, daß die apparente Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmenden Additiv/Initiatorverhältnis ansteigt. Für alle

Verhältnisse wird eine lineare Auftragung erhalten. Ferner verlaufen die Auftragungen des Zahlenmittels des Polymerisationsgrades gegen den Umsatz linear, d.h. die Polymerisation kann als lebend bezeichnet werden. Die Initiatoreffektivität liegt für die beiden Verhältnisse von $r = 4$ und $r = 5$ mit $f = 0.53$ deutlich über dem Wert für $r = 0.3$ mit $f = 0.20$.

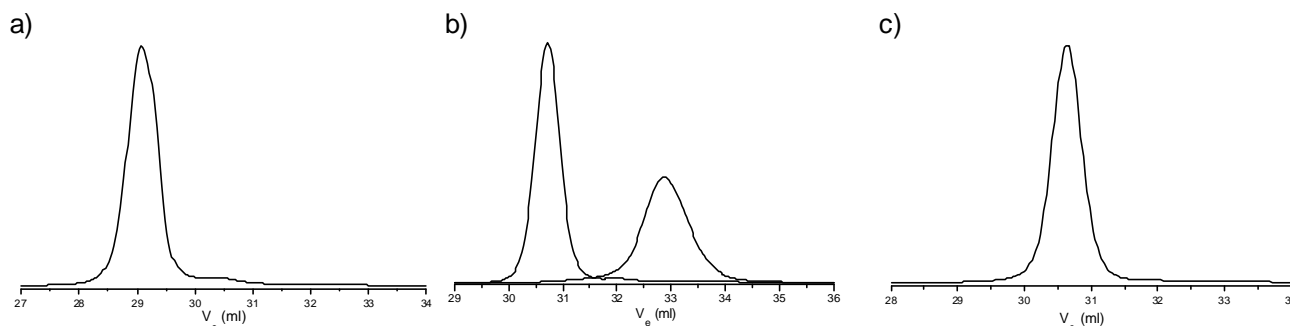


Abb. 5-64 GPC-Eluogramme von Polymethylmethacrylaten welche durch anionische Polymerisation mit DPHLi als Initiator in reinem Toluol bei $T = -20\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Gegenwart von LiOMT erhalten wurden a) $[\text{LiOMT}]/[\text{DPHLi}] = 3$, $x_p = 1$, $P_n = 1000$, $M_w/M_n = 1.13$ b) $[\text{LiOMT}]/[\text{DPHLi}] = 4$, $x_p = 0,25$, $P_n = 90$, $M_w/M_n = 1.14$ bzw. $x_p = 0.85$, $P_n = 366$, $M_w/M_n = 1.06$ und c) $[\text{LiOMT}]/[\text{DPHLi}] = 5$, $x_p = 1$, $P_n = 381$, $M_w/M_n = 1.04$.

Das GPC-Eluogramm von Polymethylmethacrylaten welche mit einem Verhältnis von $r = 3$ hergestellt wurden, zeigt eine deutliche bimodale Molekulargewichtsverteilung (vgl. Abb. 5-64). Trotzdem wird ein relativ engverteiltes Polymer mit einer Polydispersität von $M_w/M_n = 1.13$ erhalten. Dies liegt daran, daß nur ein geringer Massenanteil im zweiten Peak enthalten ist und ferner an dem hohen Molekulargewicht der Polymere. Da die Additiv/Initiatorlösung direkt an der Vakuumlinie gemischt wurde (kurze Vormischzeit), werden keine Oligomere gefunden. Bei einem Verhältnis von $r = 4$ werden für niedrige Umsätze zunächst unimodale Verteilungen gefunden. Mit zunehmenden Polymerisationsgrad separiert sich aber ein weiteres Signal - wenn auch nur sehr schwach - aus dem hochmolekularem Peak heraus. Es müssen demnach zwei ähnlich reaktive Spezies nebeneinander vorliegen. Auch für dieses Verhältnis wird eine enge Molekulargewichtsverteilung ($M_w/M_n \approx 1.1$) erhalten. Bei einem Verhältnis von $r = 5$ werden keine Anzeichen einer weiteren Spezies gefunden. Es resultiert eine unimodale Molekulargewichtsverteilung mit $D < 1.1$.

Abb. 5-70 zeigt Eluogramme von Polymethylmethacrylaten welche in einem Toluol/THF Gemisch mit DPHLi als Initiator in Gegenwart von LiOMT bei tiefen Temperaturen erhalten wurden. Alle Eluogramme weisen (bei Vergrößerung) neben einem hochmolekularen Peak ein weiteres schwaches Signal bei kleineren Eluotationsvolumina auf. Bleibt das schwächere Signal unberücksichtigt, wird eine sehr enge Molekulargewichtsverteilung erhalten. Unter Berücksichtigung des Signals resultiert ein deutlich niedrigerer Polymerisationsgrad und eine Verteilung um $M_w/M_n = 1.3$. Bei genauer Betrachtung der Vergrößerung (Abb. 5-65 b) ist noch eine deutliche Schulter im hochmolekularen Peak zu erkennen, was auf eine weitere aktive Spezies hinweist. Bezüglich des kleineren Signals kann ausgesagt werden, daß es sich hierbei um eine lebende Spezies handelt, da sich das Peakmaximum im Laufe der Polymerisation von $V_e = 36.7\text{ ml}$ nach $V_e = 34.2\text{ ml}$ verschiebt.

Die Initiatoreffektivität in Gegenwart von THF verändert sich gegenüber den Experimenten in reinem Toluol nicht ($f \approx 0.53$). Desweiteren bleibt auch die Reaktionsgeschwindigkeit in Gegenwart von THF im Rahmen der Ergebnisse welche in reinem Toluol ($k_{app} \approx 10 \text{ s}^{-1}$) erhalten wurden. Demnach hat THF keinen starken Einfluß auf die Reaktionskinetik. Lediglich die Molekulargewichtsverteilung (nun auch für $r = 5$) weist in Gegenwart von THF eine schwache Bimodalität auf, was auf mindestens eine weitere aktive Spezies hinweist.

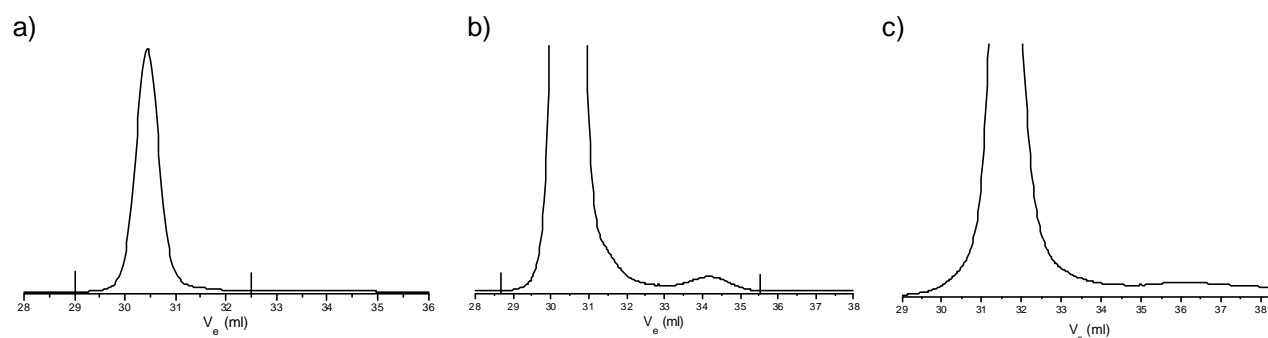


Abb. 5-65a) GPC-Eluogramm von Polymethylmethacrylaten welche durch anionische Polymerisation mit DPHLi als Initiator in Toluol/THF bei $T = -20 \text{ }^\circ\text{C}$ in Gegenwart von LiOMT erhalten wurden a) Toluol/THF 97.5/2.5, $[\text{LiOMT}]/[\text{DPHLi}] = 4$, $x_p = 1$, $P_n = 448$, $M_w/M_n = 1.05$ b) Vergrößerung von a) und Berücksichtigung des schwachen Signals bei kleineren Elutionsvolumina $P_n = 400$, $M_w/M_n = 1.26$ und c) Toluol/THF = 95/5, $[\text{LiOMT}]/[\text{DPHLi}] = 5$, $x_p = 0.80$, $P_n = 183$, $M_w/M_n = 1.19$.

Werden die Ergebnisse der anionischen Polymerisation von MMA mit DPHLi als Initiator in Gegenwart von Lithium-2-Methoxyethoxid und Lithium-Tetrahydrofurfurylat verglichen, so sind keine starken Unterschiede in den Polymerisationsergebnissen festzustellen, wenn in reinem Toluol als Lösungsmittel gearbeitet wird. Geringe Mengen von THF scheinen jedoch die Polymerisation bei Verwendung von Lithium-Tetrahydrofurfurylat als Additiv zu beeinflussen. So wird z. B. eine schwache Bimodalität gefunden, wohingegen THF keinen Einfluß auf die Molekulargewichtsverteilung ausübt, wenn LiOEM als Additiv verwendet wird. Das deutet darauf hin, daß es Unterschiede (wenn auch geringfügig) im Aggregationsverhalten der jeweiligen Additive mit Initiator gibt.

5.3.1.2 Trimethylsilylmethylithium als Initiator

Es soll auch bei der Verwendung des Lithium-Tetrahydrofurfurylats als Additiv geprüft werden, ob die Wahl des Initiators oder besser die Kombination von Initiator und Additiv einen Effekt auf die Kinetik und die Molekulargewichtsverteilung bewirkt. Hierzu wurden Experimente in Abhängigkeit von der Additivmenge und dem Lösungsmittel mit TMSMLi als Initiator durchgeführt.

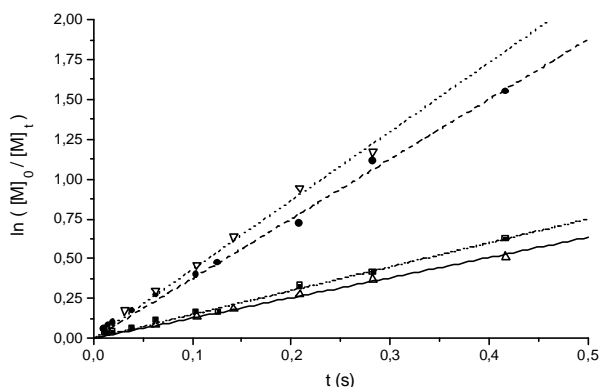


Abb. 5-66: Zeit-Umsatz-Auftragung für die Polymerisation von MMA mit TMSMLi in Gegenwart von LiOMT. $[M]_0 = 0.2 \text{ mol/l}$, $[I]_0 = 10^{-3} \text{ mol/l}$, $T = -20 \text{ °C}$. (Δ) $r = 2$, Toluol, $k_{app} = 1.3 \text{ s}^{-1}$; (∇) $r = 4$, Toluol, $k_{app} = 4.3 \text{ s}^{-1}$; (\blacksquare) $r = 4$, Toluol/THF 95/5, $k_{app} = 1.5 \text{ s}^{-1}$; (\bullet) $r = 6$, Toluol/THF 95/5, $k_{app} = 3.8 \text{ s}^{-1}$.

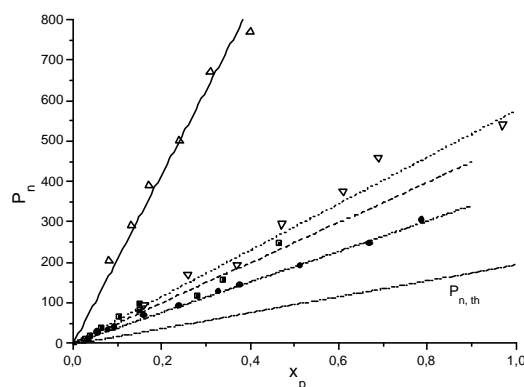


Abb. 5-67: Auftragung des Zahlenmittels des Polymerisationsgrades gegen den Umsatz für die anionische Polymerisation von MMA aus Abb. 5-66. (Δ) $r = 2$, $f = 0.10$; (∇) $r = 4$, $f = 0.35$, (\blacksquare) $r = 4$, $f = 0.40$, (\bullet) $r = 6$, $f = 0.53$.

Abb. 5-66 zeigt die Zeit-Umsatz-Auftragungen nach erster Ordnung bei Verwendung von Trimethylsilylmethylithium als Initiator in reinem Toluol und in Toluol/THF-Mischungen. Auffällig ist, daß die apparenten Geschwindigkeitskonstanten in reinem Toluol bei niedrigerem Verhältnis von Additiv zu Initiator ($r = 2$ und $r = 4$) in der gleichen Größenordnung liegen wie die in Gegenwart von THF bei höheren Additiv/Initiatorverhältnissen ($r = 4$ und $r = 6$). Zusätzlich zeigen die linearen Auftragungen des Zahlenmittels gegen den Monomerumsatz (vgl. Abb. 5-67), daß in reinem Toluol niedrigere Initiatoreffektivitäten erhalten werden. Dadurch ergibt sich in reinem Toluol eine höhere Bruttowachstumskonstante ($k_p \approx 12.5 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ für $r = 2$ und $r = 4$) als in Gegenwart von fünf Volumenprozent THF ($k_p = 4.0 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ für $r = 4$ und $k_p = 8.3 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ für $r = 6$).

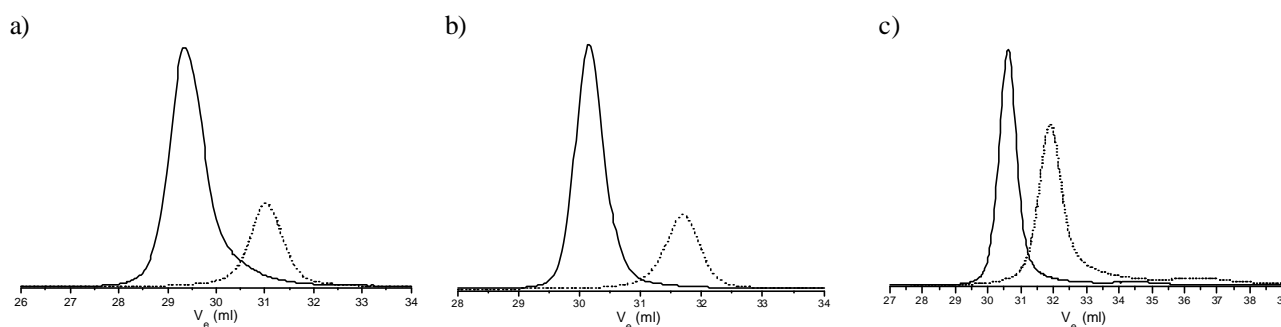


Abb. 5-68 GPC-Eluogramme von Polymethylmethacrylaten welche durch anionische Polymerisation mit TMSMLi als Initiator bei $T = -20 \text{ °C}$ in Gegenwart von LiOMT erhalten wurden a) Toluol, $r = 2$, (.....) $x_p = 0.13$, $P_n = 291$, $M_w/M_n = 1.17$ bzw. (—) $x_p = 0.40$, $P_n = 770$, $M_w/M_n = 1.19$ b) Toluol, $r = 4$, (.....) $x_p = 0.37$, $P_n = 192$, $M_w/M_n = 1.13$ bzw. (—) $x_p = 1.0$, $P_n = 530$, $M_w/M_n = 1.06$ und c) Toluol/THF = 95/5, (.....) $r = 4$, $x_p = 0.15$, $P_n = 80$, $M_w/M_n = 2.0$ bzw. (—) $r = 6$, $x_p = 0.79$, $P_n = 303$, $M_w/M_n = 1.33$.

Die Eluogramme der Polymethylmethacrylate, die in reinem Toluol erhalten wurden, zeigen stets unimodale Molekulargewichtsverteilungen. Das ist insofern sehr überraschend, als dies selbst für sehr niedrige Additiv/Initiatorverhältnisse ($r = 2$) gilt. Für Lithium-2-Methoxyethoxid wird eine unimodale Molekulargewichtsverteilung erst für Verhältnisse $r \geq 5$ gefunden.

Ferner ist festzustellen, daß in Gegenwart von geringen Mengen an THF mit Lithium-Tetrahydrofurfurylat bi- bis trimodale Verteilungen erhalten werden (vgl. Abb. 5-68), wohingegen die Verteilungen mit Lithium-2-Methoxyethoxid bei diesen Verhältnissen ($r = 6$) unimodal sind.

Eine Erklärung für die unterschiedlichen Beobachtungen ist nur mit unterschiedlicher Aggregation bzw. unterschiedlichen Gleichgewichten zwischen verschiedenen Spezies möglich. So ist z.B. denkbar, daß mit Trimethylsilylmethylithium als Initiator und Lithium-2-Methoxyethoxid als Additiv 3:3-, 4:2- und 5:1-Komplexe nebeneinander vorliegen, die mit zunehmenden Additivgehalt höhere Reaktivität zeigen. Bei niedrigen Additiv/Initiatorverhältnissen wachsen demnach verschiedene Spezies nebeneinander, so daß keine unimodalen Molekulargewichtsverteilungen resultieren. Mit zunehmenden Additivgehalt verschiebt sich das Gleichgewicht in Richtung der reaktiveren Spezies, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht und die Molekulargewichtsverteilung enger wird. Diese Überlegungen würden zumindest die experimentellen Befunde erklären. Mit Lithium-Tetrahydrofurfurylat als Additiv könnten die Gleichgewichte von Beginn an, z.B. aufgrund der Sterik, mehr auf der Seite der reaktiven 5:1-Spezies liegen. Dann würde selbst für niedrige Additiv-/Initiatorverhältnisse eine unimodale Molekulargewichtsverteilung resultieren.



Zunehmender Additivgehalt sollte keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausüben, lediglich die Anzahl der 5:1 Aggregate sollte sich erhöhen. Genau dies wird auch im Experiment beobachtet. Eine weitere Erklärung wäre, daß die Reaktivität zwischen unterschiedlich aggregierten Spezies im Falle des Lithium-Tetrahydrofurfurylat als Additiv vergleichbar ist, wohingegen sie sich im Falle des Lithium-2-Methoxyethoxids stark unterscheiden. Beiden Erklärungen liegt aber eine unterschiedliche Aggregation der jeweiligen Additive mit dem lebenden Ende zu Grunde.

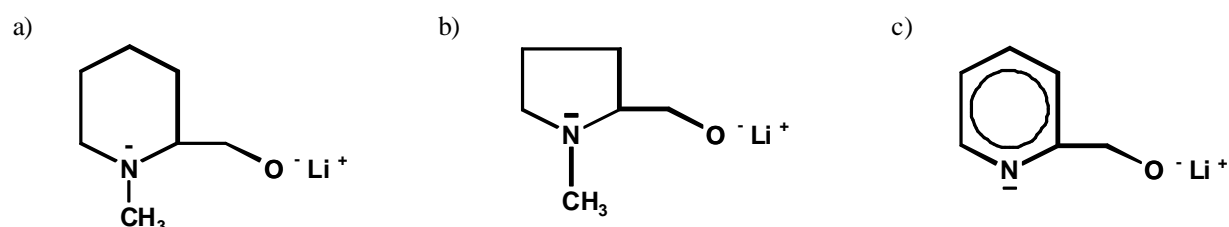
Der Effekt von THF auf die Polymerisation vom MMA mit TMSMLi als Initiator in Gegenwart von LiOEM oder LiOMT kann nicht direkt verglichen werden, da die Experimente bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt wurden. In beiden Fällen ist aber ein deutlicher Einfluß der Lösungsmittelpolarität zu erkennen. Mit LiOMT als Additiv zeigen die Molekulargewichtsverteilungen der erhaltenen Polymere in Gegenwart von fünf Volumenprozent THF bi- bis trimodale Verteilungen (selbst bei Verhältnissen von $r = 6$), wohingegen die Verteilungen in reinem Toluol unimodal sind. Mit LiOEM als Additiv werden dagegen bei Raumtemperatur in reinem Toluol bimodale Molekulargewichtsverteilungen erhalten. Erst ein Zusatz von THF bewirkt eine unimodale Verteilung. Es muß demnach festgestellt werden, daß THF einen deutlichen Einfluß auf die Struktur und das Gleichgewicht der aktiven Spezies ausübt.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Struktur des Additivs ebenfalls einen Effekt auf die Kinetik und die Molekulargewichtsverteilung ausübt. Bezüglich der Verwendung von Lithium-

Terahydrofurfurylat als Additiv kann gesagt werden, daß es in Kombination mit TMSMLi als Initiator für industrielle Zwecke Vorteile zeigt. So können niedrigere Additiv-/Initiatorverhältnisse zur Darstellung enger Molekulargewichtsverteilungen benutzt werden, wodurch weniger Lithium im Produkt verbleibt. Dadurch wird eine bessere Transparenz erreicht. Ferner wird durch diese Kombination ein Polymer erhalten, welches keine aromatischen Gruppen beinhaltet. Das hat sowohl Vorteile bezüglich der UV-Stabilität als auch bei der Verarbeitung im Extruder bei höheren Temperaturen. Es kann nicht zur Abspaltung von Diphenylmethyl-Radikalen kommen, welche anschließend Nebenreaktionen eingehen, die die Materialeigenschaften verschlechtern. Eine Verwendung von LiOEM in Kombination mit TMSMLi würde zwar die gleichen Vorteile bringen, allerdings wurde gezeigt, daß in diesem Fall bimodale Verteilungen erhalten werden. Erst ein Zusatz von THF ergibt eine unimodale Molekulargewichtsverteilung. THF wiederum wird von der Industrie aus Sicherheitsgründen gemieden. Die Verwendung von TMSMLi und LiOMT ist deshalb für die Industrie eine ideale Kombination zur kommerziellen Produktion von engverteilten, hochsyndiotaktischen Polymethylmethacrylaten (die Taktizität wird von dem verwendeten Alkoxyalkoxid nicht beeinflusst).

5.3.2 Aminoalkoxide als Additive

Zur Untersuchung der anionischen Polymerisation mit Aminoalkoxiden wurden folgende cyclische Verbindungen (siehe Schema 5-7) durch Reaktion von n-Butyllithium mit dem entsprechenden Alkohol in Toluol bei $T = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ synthetisiert. Zunächst wurden erste orientierende Experimente im Rührkesselreaktor durchgeführt.



Schema 5-7: Chemische Strukturen der verwendeten Aminoalkoxide: a) 2-(Lithium-oxethyl)-N-methylpyrrolidin, b) 2-(Lithium-oxymethyl)-N-methylpiperidin und c) 2-(Lithium-oxymethyl)-pyridin

5.3.2.1 Polymerisation in Gegenwart von Piperidinalkoxiden

Bei der anionischen Polymerisation von Methylmethacrylat in Toluol bei $T = -78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 1.1-Diphenylhexyllithium als Initiator in Gegenwart eines zehnfachen Überschusses an 2-(Lithium-oxymethyl)-N-methylpiperidin, werden nach zwanzig Minuten etwa fünfzig Prozent Umsatz erhalten. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist somit nicht viel höher als bei der Polymerisation ohne Additive. Dabei wird eine schnelle Initiierung erhalten, da sich die rote Additiv/Initiatorlösung bei Zugabe von Monomer sofort entfärbt.

Die Molekulargewichtsverteilung der erhaltenen Polymethylmethacrylate ist multimodal (vgl. Abb. 5-69) und mit einer Polydispersität von $M_w/M_n = 54$ sehr breit verteilt. Eine kontrollierte

Polymerisation von MMA mit Piperidinalkoxiden unter den gewählten Bedingungen ist daher nicht möglich. Die Initiatoreffektivität berechnet sich zu $f = 2.6$. Es muß also entweder eine Übertragungsreaktion stattfinden oder es kommt zur Initiierung durch Additiv.

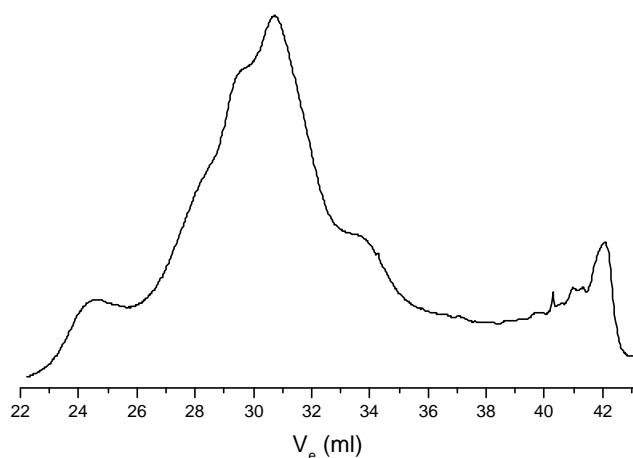


Abb. 5-69: GPC-Eluogramm von Polymethylmethacrylaten, welche mit [2-(Lithium-oxymethyl)-N-methylpiperidin]/[DPHLi]₀ = 10 in Toluol bei T = -78 °C erhalten wurden. [M]₀ = 0.2 mol/l, [I]₀ = 10⁻³ mol/l, x_p = 0.5, M_n = 3800, M_w/M_n = 54.

5.3.2.2 Polymerisation in Gegenwart von Pyrrolidinalkoxiden

Bei der anionischen Polymerisation von Methylmethacrylat in einer Toluol/THF 90/10 Mischung mit 1,1-Diphenylhexyllithium als Initiator in Gegenwart eines zehnfachen Überschusses an 2-(Lithium-oxymethyl)-N-methylpyrrolidin, wird nach einer Minute bei T = -30 °C etwa zehn Prozent Umsatz erhalten. Die Molekulargewichtsverteilung der Probe zeigt, daß die Reaktion stark durch Abbruch geprägt ist, aufgrund des intensiven UV-Signals bei $\lambda = 300$ nm. Die Initiatoreffektivität beträgt etwa hundert Prozent. Das Pyrrolidinalkoxid ist demnach wie das strukturverwandte Piperidinalkoxid nicht in der Lage die Polymerisation von Methylmethacrylat zu kontrollieren.

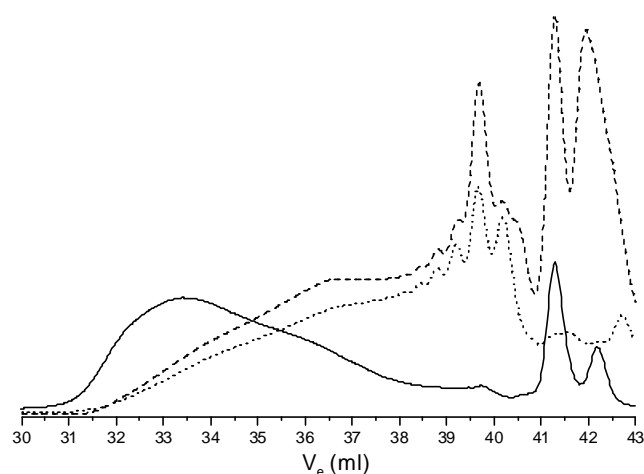


Abb. 5-70: GPC-Eluogramm von Polymethylmethacrylaten, welche mit [2-(Lithium-oxymethyl)-N-methylpyrrolidin]/[DPHLi]₀ = 10 in Toluol/THF 90/10 bei T = -30 °C erhalten wurden. [M]₀ = 0.2 mol/l, [I]₀ = 10⁻³ mol/l, x_p = 0.1, M_n = 2200, M_w/M_n = 3.2. (—) RI, (····) UV-300 nm, (---) UV 260 nm.

5.3.2.3 Polymerisation in Gegenwart von Pyridinalkoxiden

Die anionische Polymerisation von Methylmethacrylat in Gegenwart von 2-(Lithium-oxymethyl)-pyridin (LiOMP) verläuft dagegen sehr schnell. Im Batch-Reaktor wird für die Polymerisation mit

$[\text{LiOMP}]/[\text{DPHLi}]_0 = 10$ in Toluol/THF 90/10 bei $T = -30\text{ °C}$ nach einer Minute vollständiger Umsatz erhalten. Die Reaktion wurde aufgrund der hohen Polymerisationsgeschwindigkeit im Strömungsrohr-Reaktor genauer untersucht.

Tabelle 5-10: Anionische Polymerisation von Methylmethacrylat (MMA) initiiert mit 1.1-Diphenylhexyllithium (DPHLi) in Gegenwart von 2-(Lithium-oxymethyl)pyridin (LiOMP) als Additiv bei verschiedenen Temperaturen. $[\text{M}]_0 = 0.2\text{ mol/l}$, $[\text{I}]_0 = 10^{-3}\text{ mol/l}$.

$[\text{LiOMP}]/[\text{DPHLi}]_0$	Toluol/THF (vol.%)	T_{mix} (°C)	Reaktionszeit (s)	x_p
3	100	-30 °C	2,18	0,28
5	100	-30 °C	1,80	0,10*
6	95/5	-30 °C	2,62	0,08
10	95/5	-30 °C	2,62	0,18
10	95/5	0 °C	2,62	0,24
15	95/5	0 °C	0,62	0,26
			1,25	0,48
			2,62	0,92

* starker Niederschlag von Additiv/Initiator

Tabelle 5-10 zeigt die Reaktionsbedingungen für Experimente mit Pyridinalkoxiden, welche im Strömungsrohr-Reaktor durchgeführt wurden. Für Additiv/Initiatorverhältnisse von $r \geq 5$ werden in Toluol starke Niederschläge einer dunkelrot bis schwarzen Masse erhalten. Bei Zugabe von fünf Volumenprozent THF geht dieser wieder in Lösung. Die Geschwindigkeit der Polymerisation wurde leider überschätzt, da keines der Experimente unter den Bedingungen des Strömungsrohr-Reaktors vollständigen Umsatz ergab. Erst bei einem Verhältnis von $[\text{LiOMP}]/[\text{DPHLi}]_0 = 15$ bei $T = 0\text{ °C}$ war eine kinetische Verfolgung der Reaktion bis zu hohen Umsätzen möglich. Die Zeit-Umsatz-Kurve (vgl. Abb. 5-71) zeigt einen gekrümmten Verlauf, was entweder auf eine langsame Initiierung schließen läßt, oder auf Temperaturunterschiede zwischen einzelnen Proben zurückzuführen ist. Der Temperaturunterschied ergibt sich aufgrund der freiwerdenden Reaktionswärme, der Verwendung von sehr langen Strömungsrohren ohne Isolierung und niedrigen Flußraten. Trotzdem kann eine langsame Initiierung nicht der einzige Grund für die breite Molekulargewichtsverteilung mit $M_w/M_n = 1.8$ sein, da eine Reaktion mit langsamen Start höchstens eine Polydispersität von $M_w/M_n = 1.33$ erreichen kann¹³².

Eine Bimodalität ist aber in keiner der gezeigten Molekulargewichtsverteilungen zu erkennen. Weiterhin ist kein UV-Signal bei 300 nm zu finden, womit auch Abbruch ausgeschlossen werden kann. Ferner gibt es keine Signale im Oligomerbereich, bis auf ein Signal von Restinitiator bei

42.3 ml. Die Auftragung des Zahlenmittels des Polymerisationsgrades gegen den Umsatz scheint linear, wird aber aufgrund von nur drei Datenpunkten nicht gezeigt. Die Initiatoreffektivität berechnet sich zu $f = 0.40$. Die anionische Polymerisation von Methylmethacrylat ist damit im wesentlichen zu kontrollieren, es werden jedoch relativ breite Molekulargewichtsverteilungen erhalten, was vermutlich auf mehrere aktive Spezies zurückzuführen ist.

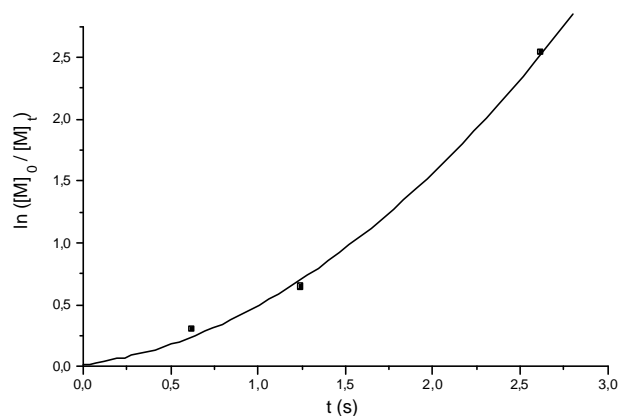


Abb. 5-71: Zeit-Umsatz-Auftragung für die Polymerisation von MMA mit $[\text{LiOMP}]/[\text{DPHLi}]_0 = 15$ in Toluol/THF 95/5 bei $T_{\text{mix}} = 0 \text{ }^\circ\text{C}$. $[\text{I}]_0 = 10^{-3} \text{ mol/l}$, $[\text{M}]_0 = 0.2 \text{ mol/l}$.

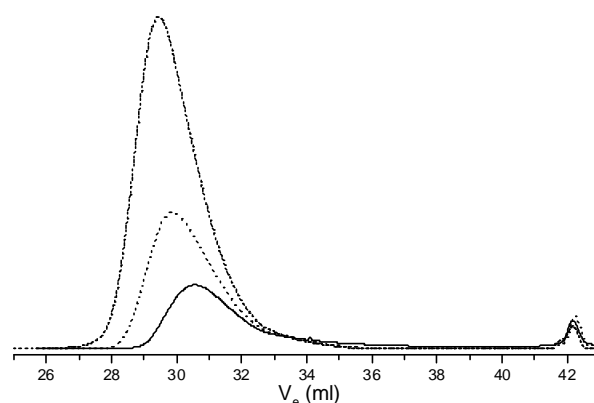


Abb. 5-72: GPC-Eluogramm für Polymere aus Abb. 5-71. (—) $x_p = 0.27$, $P_n = 100$, $M_w/M_n = 3.8$; (····) $x_p = 0.48$, $P_n = 309$, $M_w/M_n = 1.9$; (-----) $x_p = 0.92$, $P_n = 451$, $M_w/M_n = 1.8$.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß eine kontrollierte Polymerisation von Methylmethacrylat mit Aminoalkoxiden als Additive unter den gegebenen Bedingungen nicht möglich ist. Es wurden mit Pyridinalkoxid als Additiv zwar gute Ansätze gefunden, doch vermutlich wird ein weit größerer Additivüberschuß benötigt, als in den Versuchen zugesetzt wurde. Damit ist klar, daß der Amid-Stickstoff nicht die gleiche Koordinationsfähigkeit besitzt wie der Ether-Sauerstoff der Alkoxyalkoxide. Die Unterschiede zwischen den Polymerisationen mit Aminoalkoxiden und Alkoxyalkoxiden zeigen ferner, daß nicht nur die Alkoxygruppe an der Struktur der lebenden Spezies beteiligt ist, ebenso wichtig ist die zweite funktionelle Gruppe.

6 Kinetische Untersuchungen zur Polymerisation von Acrylaten

6.1 Polymerisation von *tert*-Butylacrylat (tBuA)

Die Synthese von Poly(*tert*-butylacrylat) (PtBuA) ist von großem Interesse, da die Estergruppe einfach zu verseifen ist und somit die Polyacrylsäure gewonnen werden kann.

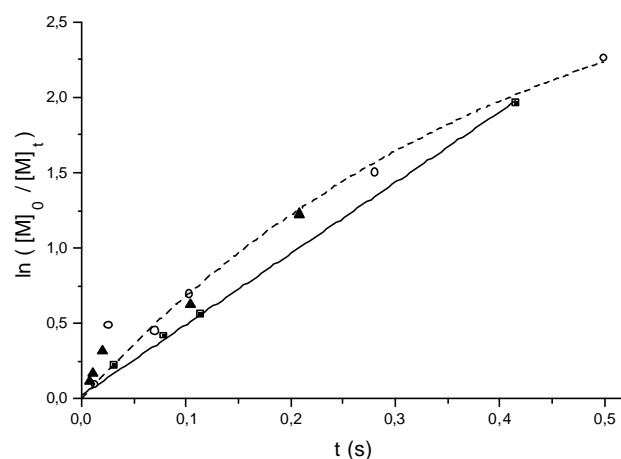


Abb. 6-1: Zeit-Umsatz-Kurven für die Polymerisation von tBuA mit $[\text{LiOEM}]/[\text{TMSMLi}]_0 = 5$ in Toluol/THF 97.5/2.5. $[\text{M}]_0 = 0.2 \text{ mol/l}$, $[\text{I}]_0 = 10^{-3} \text{ mol/l}$, (■) $T_{\text{eff}} = -21 \text{ }^\circ\text{C}$, (○) $T_{\text{eff}} = 3 \text{ }^\circ\text{C}$, (▲) $T_{\text{eff}} = 27 \text{ }^\circ\text{C}$.

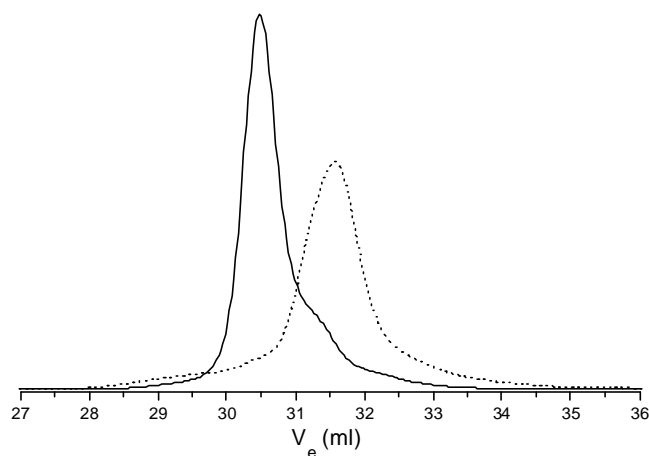


Abb. 6-2: GPC-Eluogramme von Poly(*tert*-butylacrylaten) welche unter den Reaktionsbedingungen aus Abb. 6-1 bei $T_{\text{eff}} = -21 \text{ }^\circ\text{C}$ erhalten wurden. (·····) $x_p = 0.34$, $M_n = 18900$, $M_w/M_n = 1.45$; (—) $x_p = 0.86$, $M_n = 34500$, $M_w/M_n = 1.15$.

Die Zeit-Umsatz-Kurven der anionischen Polymerisation von *tert*-Butylacrylat verlaufen bei tiefen Temperaturen ($T < 0 \text{ }^\circ\text{C}$) linear, d.h. es liegt eine lebende Polymerisation vor. Auch die Auftragung des Zahlenmittels des Polymerisationsgrades gegen den Umsatz verläuft linear (vgl. Abb. 6-3). In Gegenwart von Lithium-2-Methoxyethoxid ist es somit möglich, auch Acrylate lebend zu polymerisieren. Trotzdem weisen die GPC-Eluogramme keine symmetrischen Molekulargewichtsverteilungen auf. Bei niedrigen Umsätzen wächst zunächst eine Spezies voraus, da die Molekulargewichtsverteilung ein Tailing zur hochmolekularen Seite aufweist. Mit steigendem Umsatz wächst das zweite Signal über diese schnelle Spezies hinweg. Schließlich, nach längeren Polymerisationszeiten, liegt das Tailing auf der niedermolekularen Seite. Die Existenz mehrerer aktiver Spezies, oder eine Gleichgewichtsverschiebung ähnlich der Polymerisation von Methylmethacrylat, wird nicht nur durch die Molekulargewichtsverteilung der Poly(*tert*-butylacrylate) angedeutet, sondern auch durch die Kinetik bei höheren Temperaturen. So nimmt die Geschwindigkeitskonstante der Polymerisation bei $T_{\text{eff}} = 3 \text{ }^\circ\text{C}$ und $T_{\text{eff}} = 27 \text{ }^\circ\text{C}$ im Vergleich zur Polymerisation bei $T_{\text{eff}} = -21 \text{ }^\circ\text{C}$ kaum zu (vgl. Tabelle 6-1). Möglicherweise befindet man sich bei diesen Temperaturen wie bei der Polymerisation von Methylmethacrylat am Scheitelpunkt der Arrheniusauftragung. Eine weitere Temperaturerhöhung hätte dann eine Verlangsamung der Reaktion zu Folge.

Tabelle 6-1: Vergleich der kinetischen Daten für die Polymerisation von Methylmethacrylat und *tert*-Butylacrylat mit TMSMLi als Initiator in Gegenwart von LiOEM. Reaktionsbedingungen: $[M]_0 = 0.2 \text{ mol/l}$, $[I]_0 = 10^{-3} \text{ mol/l}$, $[\text{LiOEM}]/[\text{TMSMLi}]_0 = 5$.

Monomer	T_{eff} (°C)	$k_p \cdot 10^{-3}$ ($l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	f	Toluol/THF
<i>tert</i> -BuA	-21	7.7	0.61	97.5/2.5
<i>tert</i> -BuA	3	17.5	0.44	97.5/2.5
<i>tert</i> -BuA	27	20.5	0.44	97.5/2.5
MMA	22	76.4	0.55	97.5/2.5
MMA	-28	8.3	0.26	100
MMA	25	43.8	0.26	100

Leider steht für den Vergleich der kinetischen Daten für die Polymerisation von Methylmethacrylat und *tert*-Butylacrylat nur ein Experiment zur Verfügung, welches bei etwa gleicher Temperatur durchgeführt wurde. Die Bruttowachstumskonstante von MMA und von *tert*-Butylacrylat liegen etwa in der gleichen Größenordnung. Vermutlich existieren aber auch bei der Polymerisation von *tert*-Butylacrylat lebende und schlafende Spezies, so daß lediglich ein Vergleich zwischen apparenten Geschwindigkeitskonstanten möglich ist.

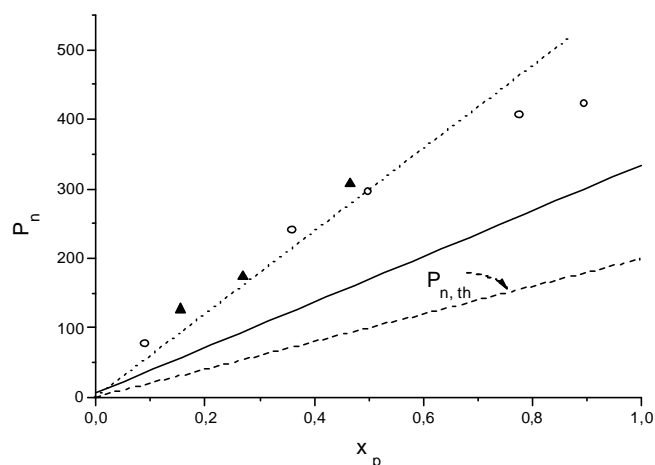


Abb. 6-3: Auftragung des Zahlenmittels des Polymerisationsgrades gegen den Umsatz für die Polymerisation von tBuA mit $[\text{LiOEM}]/[\text{TMSMLi}]_0 = 5$ in Toluol/THF 97.5/2.5. $[I]_0 = 10^{-3} \text{ mol/l}$, $[M]_0 = 0.2 \text{ mol/l}$, (■) $T_{\text{eff}} = -21 \text{ °C}$, $f = 0.61$, (○) $T_{\text{eff}} = 3 \text{ °C}$, $f = 0.44$, (▲) $T_{\text{eff}} = 27 \text{ °C}$, $f = 0.44$.

Die Auftragung des Zahlenmittels des Polymerisationsgrades gegen den Umsatz verläuft linear, d.h. es finden keine Übertragungsreaktionen statt. Für das Experiment bei $T_{\text{eff}} = -21 \text{ °C}$ wird eine Initiatoreffektivität von $f = 0.61$ erhalten. Nach diesem Experiment mußte die Versuchsserie aufgrund einer defekten Bürette am Strömungsrohr-Reaktor unterbrochen werden. Die verbleibende Additiv/Initiatorlösung wurde über Nacht bei $T = -18 \text{ °C}$ aufbewahrt und für die beiden Experimente bei $T_{\text{eff}} = 3 \text{ °C}$ und $T_{\text{eff}} = 27 \text{ °C}$ am nächsten Tag benutzt. Möglicherweise ist TMSMLi in Gegenwart von polaren Lösungsmitteln nicht sehr stabil, sodaß für die nachfolgenden Versuche eine niedrigere Initiatoreffektivität resultiert.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Polymerisation von *tert*-Butylacrylat bei tiefen Temperaturen in Gegenwart von Lithium-2-Methoxyethoxid bis zu hohen Molekulargewichten kontrolliert werden kann. Dabei werden in der Regel Polymere mit enger Molekulargewichtsverteilungen erhaltenen ($M_w/M_n < 1.2$). Es gibt allerdings kleinere Hinweise, die auf mehrere aktive Spezies im Polymerisationssystem schließen lassen.

6.2 Polymerisation von n-Butylacrylat (nBuA)

6.2.1 Polymerisation in Gegenwart von LiOEEM

Bei der Polymerisation von Methylmethacrylat konnte gezeigt werden, daß die Reaktion in Gegenwart von LiOEEM als Additiv etwas langsamer verläuft als in Gegenwart von LiOEM¹⁰⁹. Aufgrund der im allgemeinen höheren Reaktionsgeschwindigkeit von primären Acrylaten und zur besseren Kontrolle der Reaktion wurde daher LiOEEM als Additiv verwendet.

Zunächst wurden orientierende Experimente durchgeführt, um das notwendige Mindestverhältnis von Additiv zu Initiator zu bestimmen. Bei niedrigen Additiv/Initiatorverhältnissen fällt aus der Lösung ein Niederschlag aus. Für $[LiOEEM]/[DPHLi]_0 = 3$, war der Niederschlag so stark, daß die darüberstehende Lösung fast farblos war. Bei einem Verhältnis von $[LiOEEM]/[DPHLi]_0 = 5$ war der Niederschlag geringer. Demnach bildet DPHLi mit LiOEEM ebenfalls Strukturen aus, die in unpolaren Lösungen zum Ausfallen neigen. Es wird weiteres Additiv benötigt, um diese Strukturen wieder zu lösen. Entweder dient dieses weitere Additiv nur als polares Reagenz zur Solvation, oder es werden im Überschuß von Additiv andere, lösliche Strukturen ausgebildet. In Abb. 6-4 sind die Zeit-Umsatz-Kurven der Polymerisation von n-Butylacrylat in Toluol bei $T \approx -26 \text{ °C}$ mit 1.1-Diphenylhexyllithium als Initiator in Gegenwart von verschiedenen Mengen an Additiv dargestellt. Alle Zeit-Umsatz-Kurven weisen sowohl einen schnellen Start, als auch eine deutliche Krümmung im weiteren Verlauf auf, die vermutlich auf Abbruch zurückzuführen ist. MALDI-TOF-MS-Untersuchungen zeigen, daß es sich bei den Polymeren fast ausschließlich um cyclisierte Abbruchprodukte handelt. Die Zeit-Umsatz-Kurven können aufgrund des Niederschlages bei niedrigen Additiv/Initiatorverhältnissen nur als apparent gewertet werden.

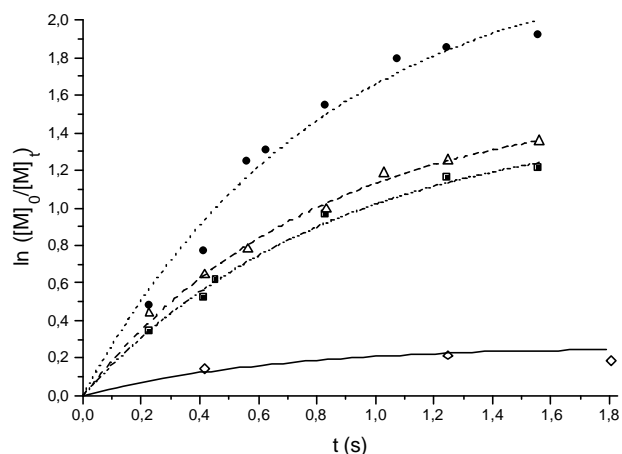


Abb. 6-4: Zeit-Umsatz-Kurven für die Polymerisation von nBuA in Toluol mit LiOEEM als Additiv. $[M]_0 = 0.2 \text{ mol/l}$, $[DPHLi]_0 = 10^{-3} \text{ mol/l}$, $T_{\text{eff}} \approx -26 \text{ °C}$. (\diamond) $r = 3$, $k_{\text{app}} = 0.1 \text{ s}^{-1}$, $k_t = 0.1 \text{ s}^{-1}$ (\triangle) $r = 5$, $k_{\text{app}} = 2.0 \text{ s}^{-1}$, $k_t = 1.3 \text{ s}^{-1}$, (\bullet) $r = 7$, $k_{\text{app}} = 2.9 \text{ s}^{-1}$, $k_t = 1.2 \text{ s}^{-1}$, (\blacksquare) $r = 10$, $k_{\text{app}} = 1.7 \text{ s}^{-1}$, $k_t = 1.2 \text{ s}^{-1}$.

Alle erhaltenen Poly(*n*-butylacrylate) zeigen eine leicht bimodale Molekulargewichtsverteilung (vgl. Abb. 6-5). Die engsten Verteilungen werden für $[\text{LiOEEM}]/[\text{DPHLi}]_0 = 7$ erhalten, wofür auch das beste Verhältnis von apparierter Wachstumsgeschwindigkeit zu Abbruchgeschwindigkeit gefunden wird (vgl. Abb. 6-4). Da die Bimodalität unabhängig vom Umsatz zu sein scheint, müssen im System von Beginn an zwei lebende Spezies existieren, die beide Monomer anlagern. Daneben sind im Oligomerbereich deutlich weitere Signale zu erkennen. Vermutlich handelt es sich hierbei wiederum um stabile Aggregate, die nur sehr langsam Monomer addieren.

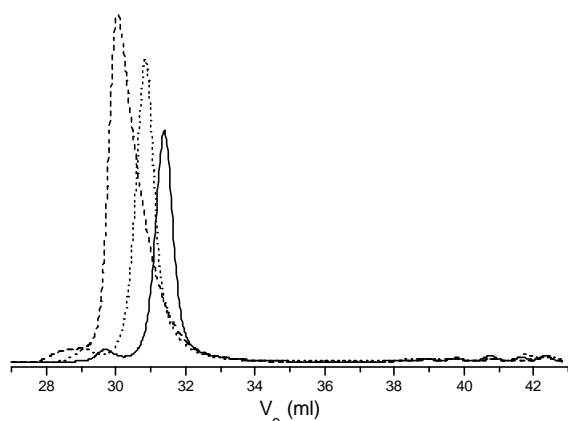


Abb. 6-5: GPC-Eluogramme der mit $[\text{LiOEEM}]/[\text{DPHLi}]_0 = 7$ erhaltenen PnBuA aus Abb. 6-4. (—) $x_p = 0.38$ $M_n = 14000$, $M_w/M_n = 1.2$, (·····) $x_p = 0.54$, $M_n = 21400$, $M_w/M_n = 1.2$, (---) $x_p = 0.83$, $M_n = 27300$, $M_w/M_n = 1.3$. Auswertung nur unter Berücksichtigung des hochmolekularen Signals ($V_e < 35$ ml).

Die Auftragung des Zahlenmittels des Polymerisationsgrades gegen den Umsatz zeigt einen linearen Verlauf, was auf die Abwesenheit von Übertragungsreaktionen schließen läßt. Für ein Verhältnis von $[\text{LiOEEM}]/[\text{DPHLi}]_0 = 7$ wird die höchste Initiatoreffektivität gefunden. Auffallend ist, daß für die Versuche mit $r = 5$ und $r = 10$ etwa gleiche Initiatoreffektivitäten gefunden werden, obwohl bei $r = 5$ ein Niederschlag ausfällt, der die Anfangskonzentration an Initiator verringert. Die Auftragung der Polydispersität gegen den Umsatz zeigt einen leichten Anstieg, was ebenfalls wie die gekrümmten Zeit-Umsatz-Auftragungen auf die Existenz von Abbruchreaktionen hindeutet.

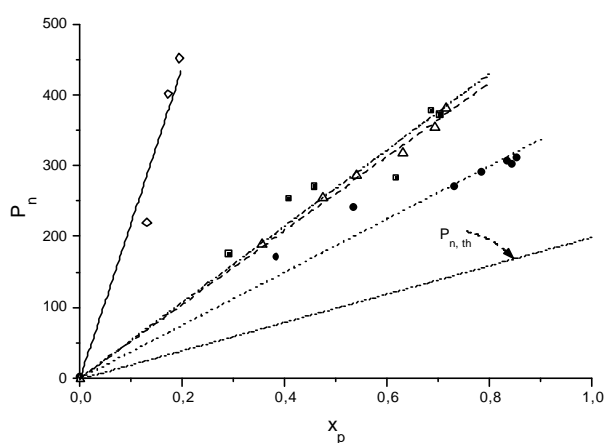


Abb. 6-6: Auftragung des Zahlenmittels des Polymerisationsgrades P_n gegen den Umsatz x_p für die Polymerisation von nBuA in Toluol mit LiOEEM als Additiv. $[\text{DPHLi}]_0 = 10^{-3}$ mol/l, $[\text{M}]_0 = 0.2$ mol/l; (\diamond) $r = 3$, (—) $f = 0.13$; (\triangle) $r = 5$, (---) $f = 0.55$; (\bullet) $r = 7$, (·····) $f = 0.76$; (\blacksquare) $r = 10$, (---) $f = 0.53$. Auswertung nur unter Berücksichtigung des hochmolekularen Signals.

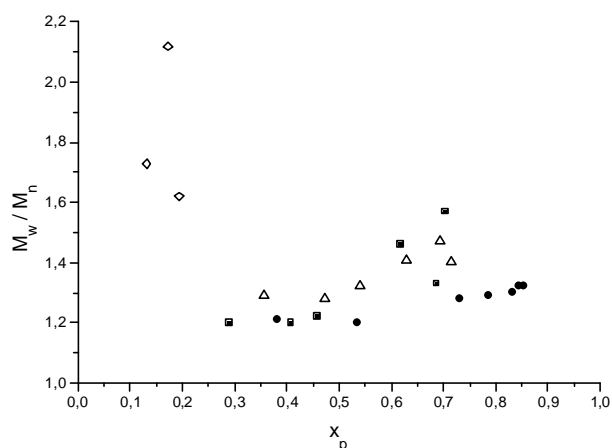


Abb. 6-7: Auftragung der Polydispersität M_w/M_n gegen den Umsatz x_p für die Polymerisation von nBuA in Toluol mit LiOEEM als Additiv. $[\text{DPHLi}]_0 = 10^{-3}$ mol/l, $[\text{M}]_0 = 0.2$ mol/l, (\diamond) $r = 3$, (\triangle) $r = 5$, (\bullet) $r = 7$, (\blacksquare) $r = 10$, Auswertung nur unter Berücksichtigung des hochmolekularen Signals.

Die kinetischen Untersuchungen bezüglich der anionischen Polymerisation von *n*-Butylacrylat mit Lithium-2-Methoxyethoxyethoxid als Additiv zeigen, daß es mit 1.1-Diphenylhexyllithium als Initiator in Toluol zur Ausbildung von mehreren aktiven Spezies kommt. Bei niedrigen Additiv-/Initiatorverhältnissen fällt ein Niederschlag aus, der bei einem größeren Additivüberschuß wieder in Lösung übergeht. Ferner werden für alle Verhältnisse leicht bimodale Verteilungen erhalten. Es existieren somit mindestens zwei Spezies, die unterschiedlich schnell Monomer addieren. Neben einem hochmolekularen Peak sind Oligomere zu erkennen. Bei diesen Oligomeren handelt es sich vermutlich sowohl um cyclische Abbruchprodukte aufgrund von Back-biting, als auch um „lineare“ (protonierte) Abbruchprodukte aufgrund der Abspaltung eines weiteren aciden Protons an einer cyclischen Polymerkette (vgl. Kapitel 1.2.1).

Auch die Zeit-Umsatz-Kurven zeigen eine Krümmung, d.h. sie deuten auf Abbruch hin. Im Allgemeinen ist bekannt, daß Abbruchreaktionen bei Acrylaten (im Vergleich zu den Methacrylaten) verstärkt auftreten. Dies wird auf das Fehlen der α -Methylgruppe zurückgeführt, die bei den Methacrylaten die Cyclisierung sterisch hindert.

Die Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten gegen das Additiv/Initiatorverhältnis ist in Abb. 6-8 gegeben. Die Daten können für Verhältnisse $[\text{LiOEEM}]/[\text{DPH-Li}]_0 \leq 5$ nur als apparente Werte betrachtet werden, da ein Niederschlag aus der Lösung ausfällt. Demnach nimmt die Initiatoreffektivität f zu niedrig bestimmt. Demnach nimmt die Geschwindigkeitskonstante mit zunehmenden Additivüberschuß (von $r = 5$ nach $r = 10$) leicht ab. Dies kann nur so interpretiert werden, daß je nach Additivgehalt verschieden komplexierte aktive Spezies vorliegen. Ein Additivüberschuß bevorzugt die Bildung oder die Gleichgewichtsverschiebung zu einer Spezies, die im Vergleich dazu etwas langsamer Monomer addiert. Es könnte auch eine Isomerisierung zu einer schlafenden Spezies vorliegen (vgl. Kap. 5), wobei die Isomerisierungsgeschwindigkeit mit zunehmenden Additivgehalt ansteigen sollte. Wie auch immer muß das kinetische Modell für die anionische Polymerisation von *n*-Butylacrylat aufgrund von bimodalen Molekulargewichtsverteilungen von verschiedenen unterschiedlich reaktiven Spezies geprägt sein.

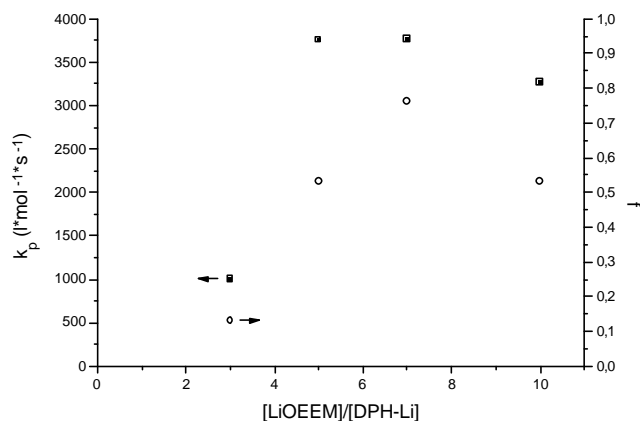


Abb. 6-8: Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten k_p (■) und der Initiatoreffektivität f (○) gegen das Additiv/Initiatorverhältnis für die anionische Polymerisation von *n*-Butylacrylat in Toluol bei $T_{\text{eff}} \approx -26$ °C. $[M]_0 = 0.2$ mol/l, $[I]_0 = 10^{-3}$ mol/l.

6.2.2 Polymerisation in Gegenwart von LiOEM

6.2.2.1 Initiierung mit Diphenylhexyllithium

Die Zeit-Umsatz-Kurven für die anionische Polymerisation von *n*-Butylacrylat in Toluol bei $T \approx -26 \text{ }^\circ\text{C}$ mit 1.1-Diphenylhexyllithium als Initiator in Gegenwart von verschiedenen Mengen Lithium-2-Methoxyethoxid als Additiv sind in Abb. 6-9 dargestellt. Es ist klar zu erkennen, daß die apparente Reaktionsgeschwindigkeit mit steigendem Überschuß an Additiv abnimmt.

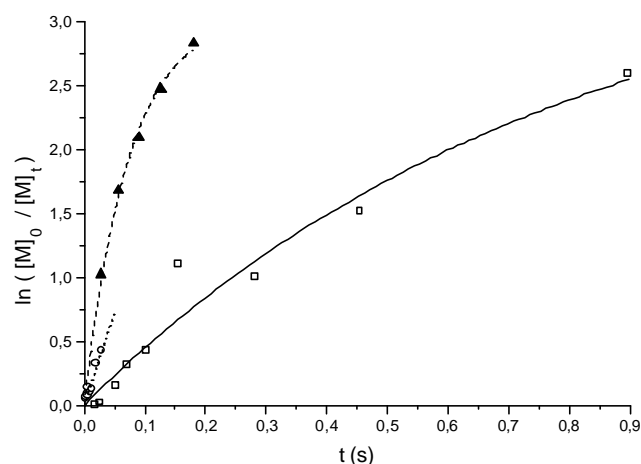


Abb. 6-9: Zeit-Umsatz-Kurven für die Polymerisation von *n*BuA in Toluol mit LiOEM als Additiv. $[M]_0 = 0.2 \text{ mol/l}$, $[\text{DPHLi}]_0 = 10^{-3} \text{ mol/l}$, $T_{\text{eff}} \approx -26 \text{ }^\circ\text{C}$. (▲) $r = 5$, $k_{\text{app}} = 46 \text{ s}^{-1}$, $k_t = 16 \text{ s}^{-1}$, (○) $r = 7$, $k_{\text{app}} = 15 \text{ s}^{-1}$, (■) $r = 10$, $k_{\text{app}} = 4 \text{ s}^{-1}$, $k_t = 0.8 \text{ s}^{-1}$.

Alle erhaltenen Poly(*n*-butylacrylate) zeigen neben einem hochmolekularen Peak mehrere Signale im Oligomerbereich (Abb. 6-10). Aufgrund von MALDI-TOF-MS-Untersuchungen (s.u.) und eines starken UV-Signals bei $\lambda = 260 \text{ nm}$ (Abb. 6-11) stellen diese Oligomere sowohl lineare Polymere als auch cyclische Abbruchprodukte dar.

Die GPC-Eluogramme zeigen für niedrige Umsätze bimodale Molekulargewichtsverteilungen, die aber mit dem Umsatz - ähnlich wie bei den Experimenten mit MMA - „zusammenwachsen“. Es muß damit auch bei der Polymerisation von *n*BuA mit DPHLi als Initiator in Gegenwart von LiOEM von verschiedenen komplexierten Spezies ausgegangen werden. Die engsten Molekulargewichtsverteilungen werden für die Verhältnisse $r = 5$ und $r = 7$ gefunden ($M_w/M_n < 1.3$). Die Polydispersität für $r = 10$ ist mit $M_w/M_n > 1.5$ deutlich größer. Die Auftragungen des Zahlenmittels des Polymerisationsgrades gegen den Umsatz sind sämtlich linear und ergeben Initiatoreffektivitäten von $f = 0.59$ für $r = 5$, $f = 0.31$ für $r = 7$ und $f = 0.35$ für $r = 10$.

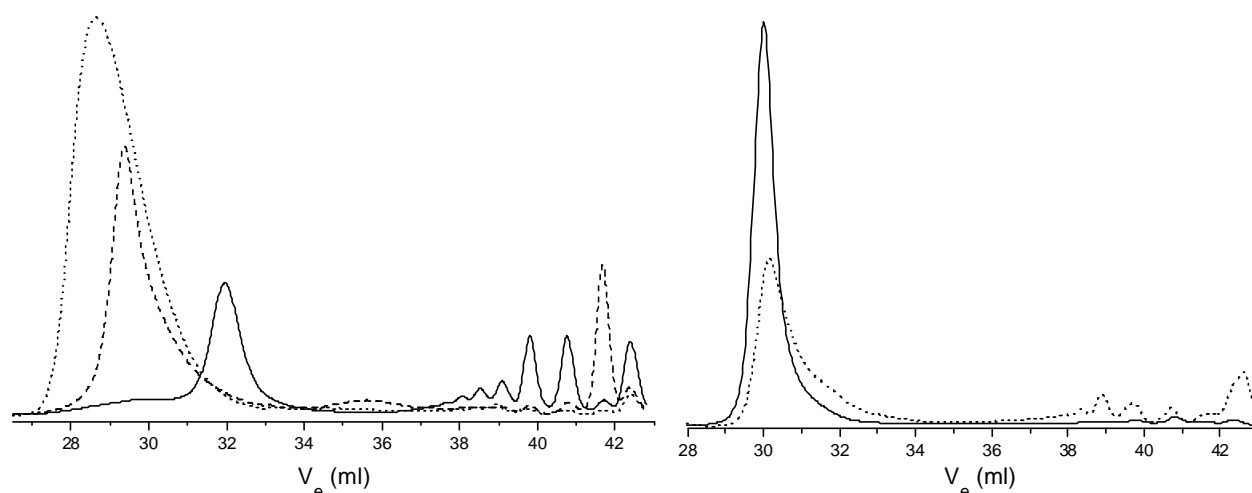


Abb. 6-10: GPC-Eluogramme der mit $[\text{LiOEM}]/[\text{DPHLi}]_0 = 10$ erhaltenen PnBuA aus Abb. 6-9. (—) $x_p = 0.01$, $M_n = 11000$, $M_w/M_n = 1.3$, (-----) $x_p = 0.27$, $M_n = 31300$, $M_w/M_n = 1.7$, (·····) $x_p = 0.93$, $M_n = 54400$, $M_w/M_n = 1.5$. Auswertung nur unter Berücksichtigung des hochmolekularen Signals ($V_e < 37$ ml).

Abb. 6-11: GPC-Eluogramme der mit $[\text{LiOEM}]/[\text{DPHLi}]_0 = 5$ erhaltenen PnBuA aus Abb. 6-4. $x_p = 0.81$, $M_n = 33300$, $M_w/M_n = 1.2$, (—) RI-Signal, (-----) UV 260 nm. Auswertung nur unter Berücksichtigung des hochmolekularen Signals ($V_e < 37$ ml).

Abb. 6-12 zeigt ein MALDI-TOF-Massenspektrum eines Poly(*n*-butylacrylats), welches in Gegenwart von LiOEM ($r = 7$) bei $T_{\text{eff}} = -26$ °C in Toluol mit DPHLi als Initiator erhalten wurden. Dabei sind vor allem Signale von linearen Polymerketten zu finden. Die Masse einer Polymerkette setzt sich dabei aus Initiator (DPH = 238.2 g/mol), Gegenion (Rubidium, Rb = 85.5 g/mol) und Anzahl der Monomerbausteine (*n*BuA = 128.18 g/mol) zusammen. Das lineare P_6 sollte daher ein Signal bei 1093 g/mol zeigen, gefunden wird eine Masse von 1094.7 g/mol. Unter Berücksichtigung des ^{13}C -Isotopeneffekts und eventueller Eichungsfehler ist damit die Zuordnung eindeutig. Ansonsten zeigen die weiteren Signale jeweils eine um eine Monomereinheit höhere Masse. Cyclische Polymere sollten eine um 74 g/mol niedrigere Masse zeigen, aufgrund der Abspaltung einer HOC_4H_9 -Gruppe. Es sind schwache Signale in diesem Bereich zu erkennen, die auf Abbruch hindeuten könnten, allerdings fehlt die genaue Masse. Ein MALDI-TOF-Massenspektrum von Poly(*n*-butylacrylat) welches in Gegenwart von LiOEEM bei einem Verhältnis von $r = 3$ in Toluol bei $T_{\text{eff}} = -26$ °C hergestellt wurde, zeigt mehrere homologe Reihen mit einem Massenunterschied von 128.2 g/mol. Dabei stellen die weniger intensiven Signale die linearen Polymere dar, wie ein Vergleich der Intensitäten von linearen P_6 (1094.8 g/mol) und cyclischem P_7 (berechnet zu 1148 g/mol) zeigt. Der Großteil der Ketten ist demnach durch Cyclisierung abgebrochen. Eine weitere (von der Signalintensität vergleichbar mit den linearen Polymeren) homologe Reihe wird z.B. bei 1587.8 g/mol gefunden. Diese Reihe ist vermutlich auf doppelten Abbruch zurückzuführen, da ein cyclisiertes Polymer ein acides Proton besitzt, welches von anderen Nucleophilen (lebendes Polymer) abgespalten werden kann (Kapitel 1.2.1). Dabei entsteht eine stabilisierte Keto-Enolstruktur, welche wiederum Monomer anlagern könnte. Dadurch besteht wiederum die Möglichkeit zum Abbruch durch Cyclisierung (doppelter Abbruch., vgl. auch Schema 1.1). Das Signal mit der Masse 1587.8 g/mol stellt demnach ein doppelt cyclisiertes P_{11} dar (berechnete Masse: 1587.7 g/mol). Es wurde desweiteren überprüft, ob es sich hierbei um eine homologe Reihe handelt, die von einem anderen

Initiator gestartet wurde, wie z.B. mit Additiv (119 g/mol) bzw. mit *n*-Butoxid (73 g/mol), beides trifft jedoch nicht zu. Eine doppelte Abbruchreaktion wird zur Zeit auch von anderen Personen in unserer Arbeitsgruppe diskutiert, es liegen jedoch noch keine weitere Beweise vor.

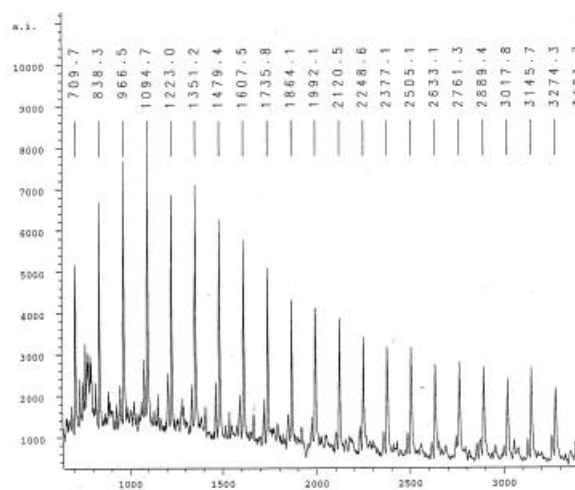


Abb. 6-12: Ausschnitt aus einem MALDI-TOF-Massenspektrum von Poly(*n*-butylacrylat) welches mit DPHLi in Gegenwart von LiOEM ($r = 7$) in Toluol bei $T_{\text{eff}} = -26^\circ\text{C}$ initiiert wurde. Signalzuordnung siehe Text, Gegenion Rubidium.

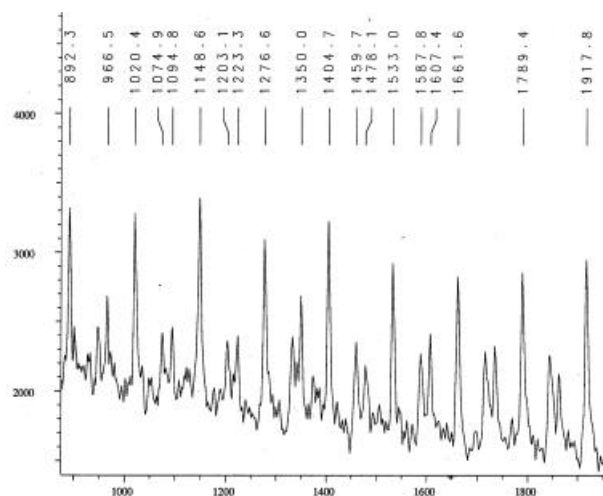


Abb. 6-13: Ausschnitt aus einem MALDI-TOF-Massenspektrum von Poly(*n*-butylacrylat) welches mit DPHLi in Gegenwart von LiOEM ($r = 3$) in Toluol bei $T_{\text{eff}} = -26^\circ\text{C}$ initiiert wurde. Signalzuordnung siehe Text, Gegenion Rubidium.

6.2.2.2 Zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse und Vergleich mit LiOEM

Eine lebende Polymerisation von *n*-Butylacrylat ist mit $[\text{LiOEM}]/[\text{DPHLi}]_0 = 5$ in Toluol bei tiefen Temperaturen möglich. Trotz leichtem Abbruch, der sich aus der Krümmung der Zeit-Umsatz-Kurven und aus MALDI-TOF-Massenspektren ergibt, werden Molekulargewichtsverteilungen um $M_w/M_n = 1.2$ (bezüglich des hochmolekularen Signals) gefunden. Es ist damit eines der wenigen Systeme mit denen Acrylate in unpolaren Lösungen kontrolliert polymerisiert werden können. Leider werden neben einem hochmolekularen Peak auch Oligomere gefunden. Werden diese Oligomere bei der Berechnung der Polydispersität berücksichtigt, so erhöht sich M_w/M_n auf Werte größer zwei. Bei genauerer Betrachtung der Molekulargewichtsverteilungen als Funktion des Umsatzes, kann festgestellt werden, daß wieder einmal zunächst eine bimodale Verteilung vorliegt, die mit steigendem Umsatz zusammenwächst. Es liegen bei diesem Polymerisationsmechanismus somit auch verschieden komplexierte Spezies nebeneinander vor, die im Laufe der Polymerisation eine Umwandlung oder eine Gleichgewichtsverschiebung erfahren. Mit zunehmenden Additivüberschuß verlangsamt die Reaktion, ähnlich den Untersuchungen mit LiOEM als Additiv. Die Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit ist allerdings mit LiOEM als Additiv stärker betont. Die Molekulargewichtsverteilungen mit $r = 7$ und $r = 10$ sind etwas breiter und zeigen eine niedrigere Initiatoreffektivität.

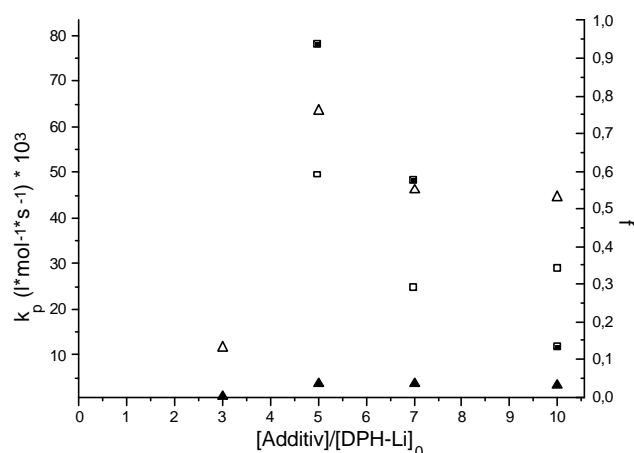


Abb. 6-14: Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten k_p (■ für LiOEM, ▲ für LiOEEM) und der Initiatoreffektivität f (□ für LiOEM, △ für LiOEEM) gegen das Additiv/Initiatorverhältnis für die anionische Polymerisation von *n*-Butylacrylat in Toluol bei $T_{\text{eff}} \approx -26$ °C.

Werden die Ergebnisse mit LiOEEM und LiOEM als Additiv verglichen, so ergeben sich deutliche Vorteile, wenn das kürzere Additiv (LiOEM) verwendet wird. Zunächst zeigt es mit 1.1-Diphenyl-hexyllithium als Initiator eine bessere Löslichkeit in Toluol. Ferner sind alle Molekulargewichtsverteilungen nach etwa der Hälfte des Umsatzes unimodal, wogegen mit LiOEEM von Beginn an mindestens zwei lebende Spezies existieren. Daraus ergibt sich eine bleibende bimodale Molekulargewichtsverteilung. Die GPC-Eluogramme der erhaltenen Poly(*n*-butylacrylate) zeigen neben einem hochmolekularen Peak Signale im Oligomerbereich. Diese Oligomere zeigen ein starkes UV-Signal bei $\lambda = 260$ nm. Ferner werden für beide Additive gekrümmte Zeit-Umsatz-Kurven erhalten, die auf Abbruch hinweisen. MALDI-TOF-Massenspektren können dies ebenfalls bestätigen. Mit zunehmenden Additivgehalt verringern sich in beiden Fällen die Reaktionsgeschwindigkeiten (mit LiOEM allerdings viel ausgeprägter). Die Reaktionsgeschwindigkeit mit LiOEM als Additiv ist bei gleichen Bedingungen etwa zwanzig Mal größer als mit LiOEEM.

Teysié et al.⁷² und Nugay⁷⁴ erhielten im Gegensatz dazu die besseren Polymerisationsergebnisse bei Verwendung von LiOEEM als Additiv. Beide untersuchten die Polymerisation unter ähnlichen Bedingungen, führten die Reaktion aber in einem Kolben durch Zutropfen der Monomerlösung durch. Dabei wurde die Lösung bei $T \leq -78$ °C gerührt. Obige Ergebnisse zeigen nun aber, daß die Reaktionsgeschwindigkeit (besonders bei Verwendung von LiOEM als Additiv) so hoch ist, daß die Mischzeit nicht ausreicht um die Polymerisation zu kontrollieren. Unter optimalen Mischungsbedingungen, wie sie etwa im Strömungsrohr-Reaktor gegeben sind, werden eindeutig bessere Ergebnisse erzielt (vor allem mit LiOEM als Additiv) insbesondere auch bei höheren Temperaturen.

6.2.2.3 Untersuchungen mit TMSMLi als Initiator

Bei der anionischen Polymerisation von Methylmethacrylat mit Trimethylsilylmethylolithium als Initiator wurden keine Oligomere in der Molekulargewichtsverteilung gefunden (vgl. 5.2.3). Die Bildung der Oligomere findet bevorzugt bei Verwendung von 1.1-Diphenylhexyllithium als Initiator statt. Desweiteren wurde bei der Polymerisation von Methylmethacrylat eine Abhängigkeit der Polymerisationsergebnisse vom verwendeten Initiator festgestellt. Es wurde deshalb der Einfluß von TMSMLi als Initiator auf die Polymerisation von *n*BuA untersucht.

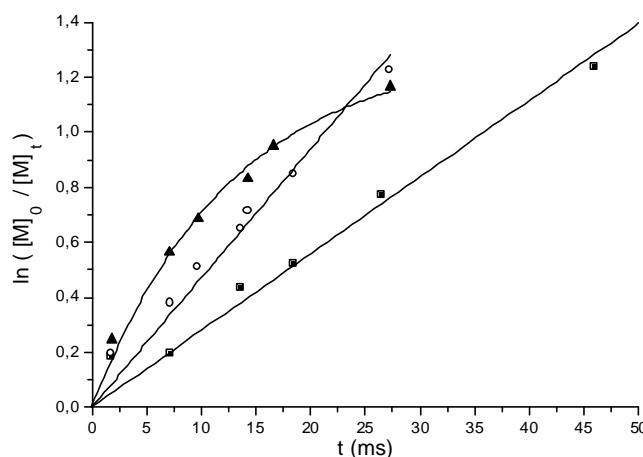


Abb. 6-15: Zeit-Umsatz-Kurven für die Polymerisation von *n*BuA in Toluol mit $[\text{LiOEM}]/[\text{TMSMLi}]_0 = 5$. $[\text{M}]_0 = 0.2 \text{ mol/l}$, $[\text{I}]_0 = 10^{-3} \text{ mol/l}$. (■) $T_{\text{eff}} = -26^\circ\text{C}$, (○) $T_{\text{eff}} = -16^\circ\text{C}$, (▲) $T_{\text{eff}} = 0^\circ\text{C}$

Die Zeit-Umsatz-Kurven nach erster Ordnung für die Polymerisation von *n*BuA mit TMSMLi als Initiator in Gegenwart von LiOEM (Abb. 6-15) zeigen, daß die Polymerisation bei tiefen Temperaturen nach einem lebenden Polymerisationsmechanismus verläuft. Die Reaktion ist mit Halbwertszeiten von $t_{1/2} < 20 \text{ ms}$ für Temperaturen $T \geq -26^\circ\text{C}$ extrem schnell. Bei einer Temperatur von $T = 0^\circ\text{C}$ ist eine Krümmung festzustellen, die auf das Einsetzen von Abbruch hindeutet. Das RI-Signal der GPC-Eluogramme zeigt mit steigender Temperatur ein Tailing zu niedermolekularen Seite. Da das UV-Detektorsignal für $\lambda = 260 \text{ nm}$ relativ zum RI-Signal zunimmt, muß auf Abbruch durch Backbiting geschlossen werden. Dadurch wird mit zunehmender Temperatur eine verbreiterte Molekulargewichtsverteilung erhalten (vgl. Abb. 6-16). Weiterhin ist zu erkennen, daß das Molekulargewicht bei gleichem Umsatz mit der Temperatur abnimmt. Dies bedeutet, daß die Initiatoreffektivität mit der Temperatur ansteigt (vgl. Abb. 6-17).

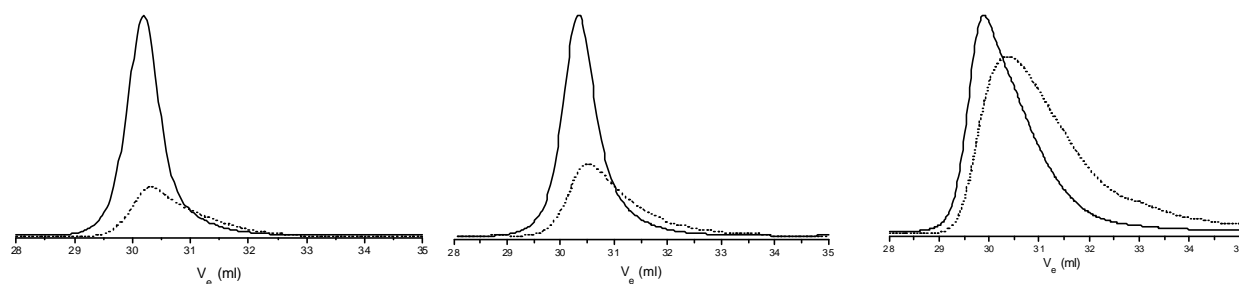


Abb. 6-16 a) GPC-Eluogramme für Poly(*n*-butylacrylate) welche mit TMSMLi als Initiator in Gegenwart von LiOEM in Toluol erhalten wurden. $[\text{M}]_0 = 0.2 \text{ mol/l}$, $[\text{I}]_0 = 10^{-3} \text{ mol/l}$, $[\text{LiOEM}]/[\text{TMSMLi}] = 5$. a) $T_{\text{eff}} = -26^\circ\text{C}$, $x_p = 0.71$, $M_n = 33000$, $M_w/M_n = 1.09$. b) $T_{\text{eff}} = -15^\circ\text{C}$, $x_p = 0.71$, $M_n = 28100$, $M_w/M_n = 1.14$ und c) $T_{\text{eff}} = 0^\circ\text{C}$, $x_p = 0.69$, $M_n = 26300$, $M_w/M_n = 1.35$. (—) RI-Signal, (·····) UV-Signal $\lambda = 260 \text{ nm}$.

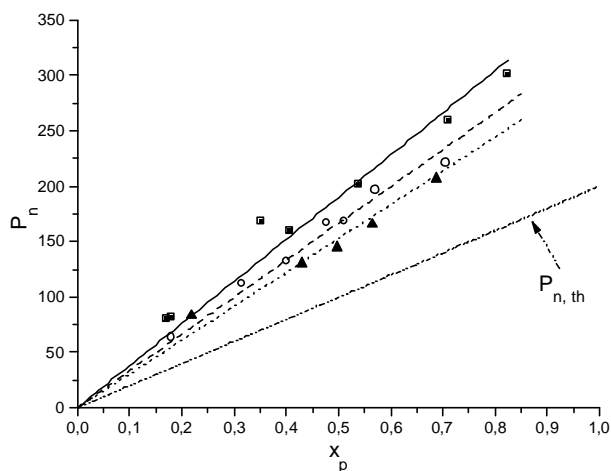


Abb. 6-17: Auftragung des Zahlenmittels des Polymerisationsgrades P_n gegen den Umsatz x_p für die Polymerisation von nBuA mit $[\text{LiOEM}]/[\text{TMSMLi}]_0 = 5$ in Toluol. $[M]_0 = 0.2 \text{ mol/l}$, $[I]_0 = 10^{-3} \text{ mol/l}$, (■) $T_{\text{eff}} = -26 \text{ °C}$, (—) $f = 0.45$, (○) $T_{\text{eff}} = -16 \text{ °C}$, (---) $f = 0.51$, (▲) $T_{\text{eff}} = 0 \text{ °C}$, (····) $f = 0.54$.

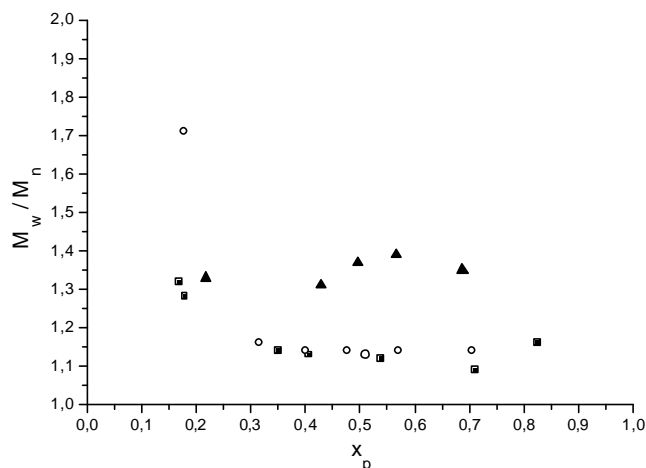


Abb. 6-18: Auftragung der Polydispersität M_w/M_n gegen den Umsatz x_p für die Polymerisation von nBuA in Toluol mit $[\text{LiOEM}]/[\text{TMSMLi}]_0 = 5$ aus Abb. 6-17.

Da die Initiatoreffektivität von Trimethylsilylmethylithium bei der Polymerisation von Methylmethacrylat mit LiOEM als Additiv in Gegenwart von THF gesteigert werden konnte, wurde der Einfluß von polarem Lösungsmittel untersucht.

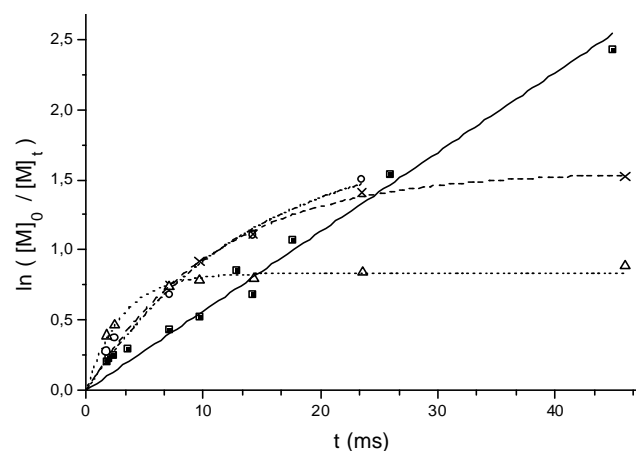


Abb. 6-19: Zeit-Umsatz-Kurven nach erster Ordnung für die Polymerisation von nBuA in Toluol/THF 97.5/2.5 mit $[\text{LiOEM}]/[\text{TMSMLi}]_0 = 5$. $[M]_0 = 0.2 \text{ mol/l}$, $[I]_0 = 10^{-3} \text{ mol/l}$. (■) $T_{\text{eff}} = -28 \text{ °C}$, (○) $T_{\text{eff}} = -11 \text{ °C}$, (×) $T_{\text{eff}} = 1 \text{ °C}$, (Δ) $T_{\text{eff}} = 10 \text{ °C}$.

Die Zeit-Umsatz-Kurven nach erster Ordnung für die anionische Polymerisation von nBuA in Toluol/THF 97.5/2.5 mit $[\text{LiOEM}]/[\text{TMSMLi}]_0 = 5$ sind in Abb. 6-19 dargestellt. Im Vergleich zur Polymerisation in reinem Toluol werden deutlich höhere apparente Reaktionsgeschwindigkeiten erhalten (vgl. Tabelle 6-2). Ferner ist aber auch verstärkter Abbruch zu erkennen (deutliche Krümmung für $T \geq -11 \text{ °C}$), sodaß eine breitere Molekulargewichtsverteilung als in reinem Toluol erhalten wird (vgl. Abb. 6-21). Die Reaktionsgeschwindigkeit ist so groß, daß die untere Geschwindigkeitsgrenze des Strömungsrohr-Reaktors ($\tau = 2 \text{ ms}$) erreicht wird. Für sehr kurze Reaktionszeiten werden schon so hohe Umsätze erhalten, sodaß die Ermittlung der wahren Geschwindigkeitskonstanten bei den Reaktionen mit Abbruch durch das Fehlen der Punkte im linearen Bereich ungenau wird. Die Auftragung des Zahlenmittels des Polymerisationsgrades gegen den Umsatz ist linear. Die Initiatoreffektivität wird zu $f = 0.71$ berechnet und ist im Gegensatz zur Polymerisation in reinem Toluol von der Temperatur unabhängig. Die Polydispersitäten lassen sich

nur dann anpassen, wenn ein kinetisches Modell mit einem Austausch zwischen zwei Spezies zu Grunde gelegt wird (Abb. 6-21 vergleiche hierzu auch Abb. 5-35).

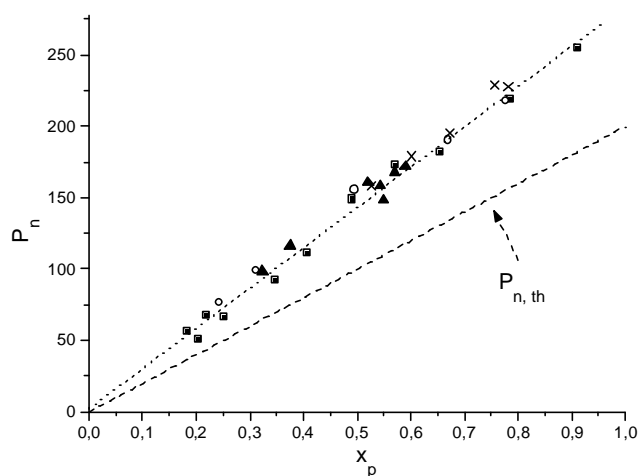


Abb. 6-20: Auftragung des Zahlenmittels des Polymerisationsgrades P_n gegen den Umsatz x_p für die Polymerisation von *n*BuA aus Abb. 6-19. Aus der Steigung berechnet sich eine Initiatoreffektivität von $f = 0.71$.

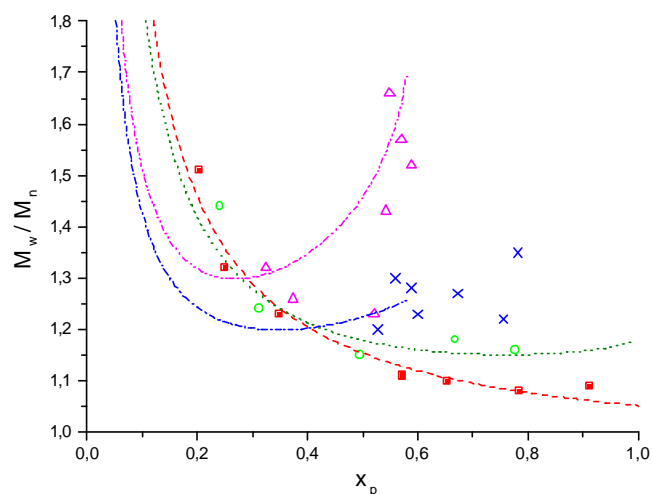


Abb. 6-21: Auftragung der Polydispersität M_w/M_n gegen den Umsatz x_p für Poly(*n*-butylacrylate) welche mit $[\text{LiOEM}]/[\text{TMSMLi}]_0 = 5$ in Toluol/THF 97.5/2.5 erhalten wurden. Reaktionsbedingungen vergleiche Abb. 6-19.

Tabelle 6-2: Vergleich zwischen der anionischen Polymerisation von *n*-Butylacrylat in Gegenwart von LiOEM in reinem Toluol und in Toluol/THF 97.5/2.5. $[M]_0 = 0.2 \text{ mol/l}$, $[I]_0 = 10^{-3} \text{ mol/l}$.

$[\text{LiOEM}]/[\text{TMSMLi}]_0 = 5$	T_{eff} (°C)	$k_p \cdot 10^{-3}$ ($\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	k_t	f
97.5/2.5	-28	92.6	-	0.72
97.5/2.5	-11	211.8	72	0.72
97.5/2.5	1	234.8	92	0.72
97.5/2.5	11	453.9	331	0.72
100	-25	67.4	-	0.45
100	-16	99.8	-	0.51
100	0	222.0	79	0.54

Die Ergebnisse zeigen, daß die anionische Polymerisation von *n*-Butylacrylat, wie die Polymerisation von Methylmethacrylat stark vom verwendeten Initiator abhängig ist. Daraus muß gefolgert werden, daß der verwendete Initiator bestimmt, wie weit das System bei $t = \infty$ vom Gleichgewicht entfernt ist (vgl. Kapitel 5.2.4). Die Polymerisation von *n*-Butylacrylat scheint also ähnlich wie die Polymerisation von Methylmethacrylat in einem Nichtgleichgewichtszustand zu sein. Mit DPHLi als Initiator werden neben einem hochmolekularen, leicht bimodalen GPC-Signal Oligomere gefunden. Mit TMSMLi als Initiator können diese Oligomere wie bei der Polymerisation von Methylmethacrylat vermieden werden. Ferner werden mit DPHLi als Initiator für Temperaturen von $T_{\text{eff}} = -26 \text{ °C}$ schon gekrümmte Zeit-Umsatz-Kurven erhalten, was auf Abbruch zurückgeführt wird. Mit TMSMLi als Initiator werden dagegen noch bei $T_{\text{eff}} = -16 \text{ °C}$ lineare Zeit-Umsatz-Auftragungen erhalten. Erst durch Zusatz von THF tritt auch hier verstärkt Abbruch auf. Die

Initiatoreffektivitäten für TMSMLi steigen in reinem Toluol mit der Temperatur an, in einem Toluol/THF-Gemisch von 97.5/2.5 v/v wird ein konstanter Wert von $f = 0.71$ gefunden. Die Molekulargewichtsverteilungen sind mit TMSMLi als Initiator bei tiefen Temperaturen sehr eng ($D < 1.1$). Mit diesem System wurden Poly(*n*-butylacrylat)-Standards hergestellt und die absoluten Molekulargewichte mit Hilfe der Lichtstreuung bestimmt. Anschließend wurde eine GPC-Eichkurve erstellt. Dabei stellte sich heraus, daß die erhaltenen Molekulargewichte um etwa 20 Prozent zu hoch bestimmt wurden, wenn man zur Auswertung der GPC-Daten eine PMMA-Eichkurve benutzte.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß es mit TMSMLi als Initiator und einem fünffachem Überschuß an LiOEM möglich ist *n*-Butylacrylat in Toluol bei einer Temperatur von $T \approx -20\text{ °C}$ lebend zu polymerisieren. Dabei werden Polymere mit enger Molekulargewichtsverteilung erhalten. Ein Zusatz von 2.5 Volumenprozent THF bewirkt eine weitere Steigerung der Initiatoreffektivität, allerdings auf Kosten von erhöhtem Abbruch.

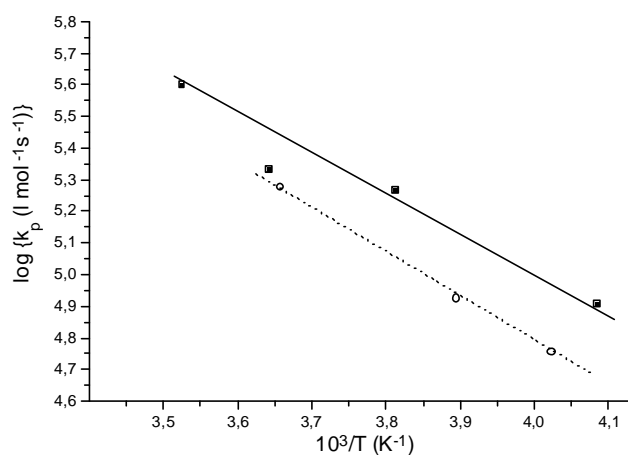


Abb. 6-22: Arrhenius-Auftragung der Bruttowachstumskonstanten k_p für die Polymerisation von nBuA mit $[\text{LiOEM}]/[\text{TMSMLi}]_0 = 5$ in Toluol (■) und in Toluol/THF 97,5/2,5 (○). (■) $E_a = 23.1\text{ kJ/mol}$, $\log A = 10.3$; (○) $E_a = 27.1\text{ kJ/mol}$, $\log A = 10.6$

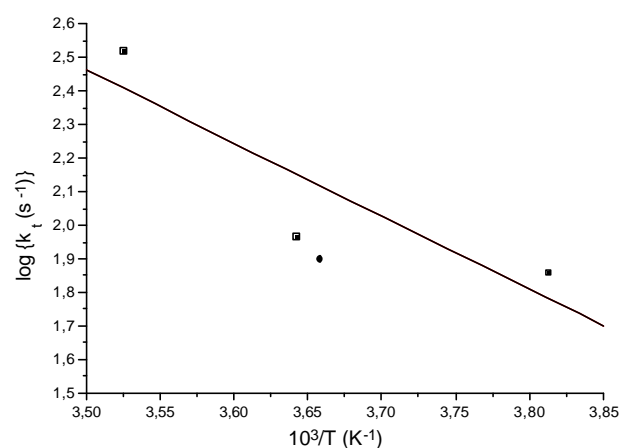


Abb. 6-23: Arrhenius-Auftragung der Abbruchkonstanten k_t für die Polymerisation von nBuA mit $[\text{LiOEM}]/[\text{TMSMLi}]_0 = 5$ in Toluol (■) und in Toluol/THF 97,5/2,5 (●). (■) $E_a = 41.7\text{ kJ/mol}$, $\log A = 10.1$. (●) keine Angabe möglich.

Aus der Arrhenius-Auftragung der Bruttowachstumskonstanten k_p gegen die reziproke Temperatur werden sowohl für die Polymerisation in reinem Toluol, als auch in einem Toluol/THF-Gemisch ähnliche Aktivierungsenergien erhalten (vgl. Abb. 6-22). Die Werte liegen ferner in der gleichen Größenordnung wie für die anionische Polymerisation von MMA. Auch der Häufigkeitsexponent liegt wie bei der Polymerisation von MMA um $\log A = 10$. Damit haben beide Systeme etwa gleichen sterischen Anspruch. Dagegen ist die Aktivierungsenergie bezüglich des Abbruchs für n-BuA deutlich geringer als bei der Polymerisation von MMA. In Toluol/THF wird ein Wert von $E_a = 41.7\text{ kJ/mol}$ erhalten (MMA: $E_a = 70\text{ kJ/mol}$). Die Aktivierungsenergie für Abbruch ist demnach etwa doppelt so hoch wie die Aktivierungsenergie des Wachstums. Bezüglich des MMA wird eine etwa dreimal so hohe Aktivierungsenergie des Abbruchs gegenüber des Kettenwachstums gefunden. Die Abbruchreaktion findet daher bei Acrylaten im Vergleich zu den Methacrylaten verstärkt statt.

7 Synthese und Charakterisierung von Blockcopolymeren

Die Blockcopolymerisation von *n*-Butylacrylat und Methylmethacrylat findet ebenfalls technisches Interesse, da durch die Blockcopolymerisation Hart- und Weich-Segmente verknüpft werden können. Als hartes Segment dient dabei das Polymethylmethacrylat mit einer Glasübergangstemperatur von etwa $T_g \approx 130 \text{ °C}$. Poly(*n*-butylacrylat) stellt dagegen mit einer Glasübergangstemperatur von etwa $T_g \approx -45 \text{ °C}$ das weiche Kettensegment dar. Durch Triblockcopolymeren der Art PMMA-*b*-PnBuA-*b*-PMMA ist die Gruppe der thermoplastischen Elastomere zugänglich. Allerdings kann vorweggenommen werden, daß eine Initiierung von Methacrylaten mit lebenden Polyacrylaten im Strömungsrohr-Reaktor nicht möglich war. Vermutlich handelt es sich bei der Initiierung um einen langsamen Start, so daß die Reaktionszeit im Strömungsrohr nicht ausreicht um Methacrylat zu initiieren. Die Initiierung von Acrylaten mit lebenden Polymethylmethacrylaten war dagegen möglich. Hierzu werden alle vier Büretten des Strömungsrohr-Reaktors benutzt. In der ersten Mischdüse wird zunächst die Additiv-/Initiatorlösung mit Methylmethacrylat in jeweils gleichen Mengen gemischt. In der anschließenden Kapillare wird der erste Block (Precursor) gebildet. Zur Untersuchung des Precursors werden zunächst einige Milliliter entnommen. Anschließend wird das Strömungsrohr mit der zweiten Mischdüse verbunden, in der zweites Monomer (*n*-Butylacrylat, Mischungsverhältnis: 2/3 Precursor zu 1/3 Monomer) zugegeben wird. Nach einigen Zentimetern wird die Abbruchdüse angeschlossen und das gebildete Blockcopolymer mit angesäuerter Essigsäure abgebrochen.

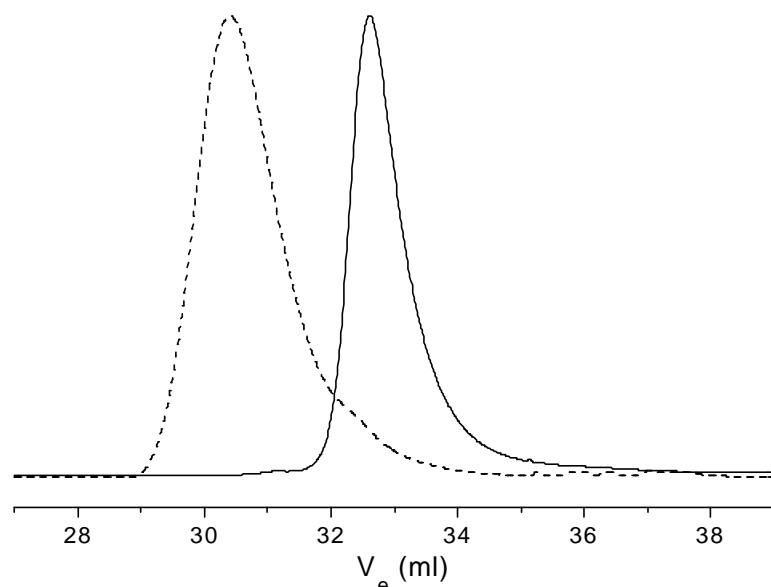


Abb. 7-1: GPC-Eluogramm des PMMA-Precursors und PMMA-*b*-PnBuA-Blockcopolymeren, welches durch anionische Polymerisation im Strömungsrohr-Reaktor mit DPHLi als Initiator in Gegenwart von Lithium-2-Methoxyethoxid ($[LiOEM]/[DPHLi]_0 = 10$) bei $T = -10 \text{ °C}$ hergestellt wurden. Precursor: $[I]_0 = 10^{-3} \text{ mol/l}$, $[MMA]_0 = 0.05 \text{ mol/l}$, $x_p = 1$, $P_{n,theorie} = 50$, $P_{n,exp} = 75$, $M_w/M_n = 1.25$, $f = 0.67$. Block: $[PMMALi]_0 = 4.5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$, $[nBuA]_0 = 0.067 \text{ mol/l}$, $x_p = 1$, $M_n = 27000 \text{ g/mol}$, $M_w/M_n = 1.35$, $f > 0.99$.

Das Eluogramm des Blockcopolymeren (vgl. Abb. 7-1) zeigt fast keinen Precursor mehr. Die Blockeffektivität kann als vollständig bezeichnet werden, wenn berücksichtigt wird, daß die anionische Polymerisation bezüglich Verunreinigungen (durch Zugabe des zweiten Monomeren) sehr empfindlich reagiert. Schließlich wurden die erhaltenen Blöcke mit Hilfe der 2-dimensionalen Chromatographie untersucht. Zunächst wird der Block mit Hilfe der HPLC bezüglich des Poly(*n*-butylacrylat)-Anteils getrennt. Hierzu werden die kritischen Bedingungen für PMMA eingestellt.

Anschließend werden mit Hilfe einer Schleife verschiedene HPLC-Fractionen auf eine GPC-Säule injiziert und die getrennten Blockcopolymerer detektiert.

Die 2-dimensionale Chromatographie läßt erst bei logarithmischer Auftragung der Intensitäten etwas Precursor erkennen. Der Integration der Flächen von Precursor (1) und Blockcopolymer (2) ergibt eine Blockeffektivität von $f \approx 0.99$. Die Blockcopolymerisation von Methacrylaten und Acrylaten ist damit mit einer hohen Blockeffektivität in unpolaren Lösungsmittel bei moderaten Temperaturen ($T = -10\text{ °C}$) durchführbar. Unter Verwendung des Strömungsrohr-Reaktors ist es möglich die Polymerisation zu kontrollieren. Dabei werden Blöcke mit enger Molekulargewichtsverteilung erhalten.

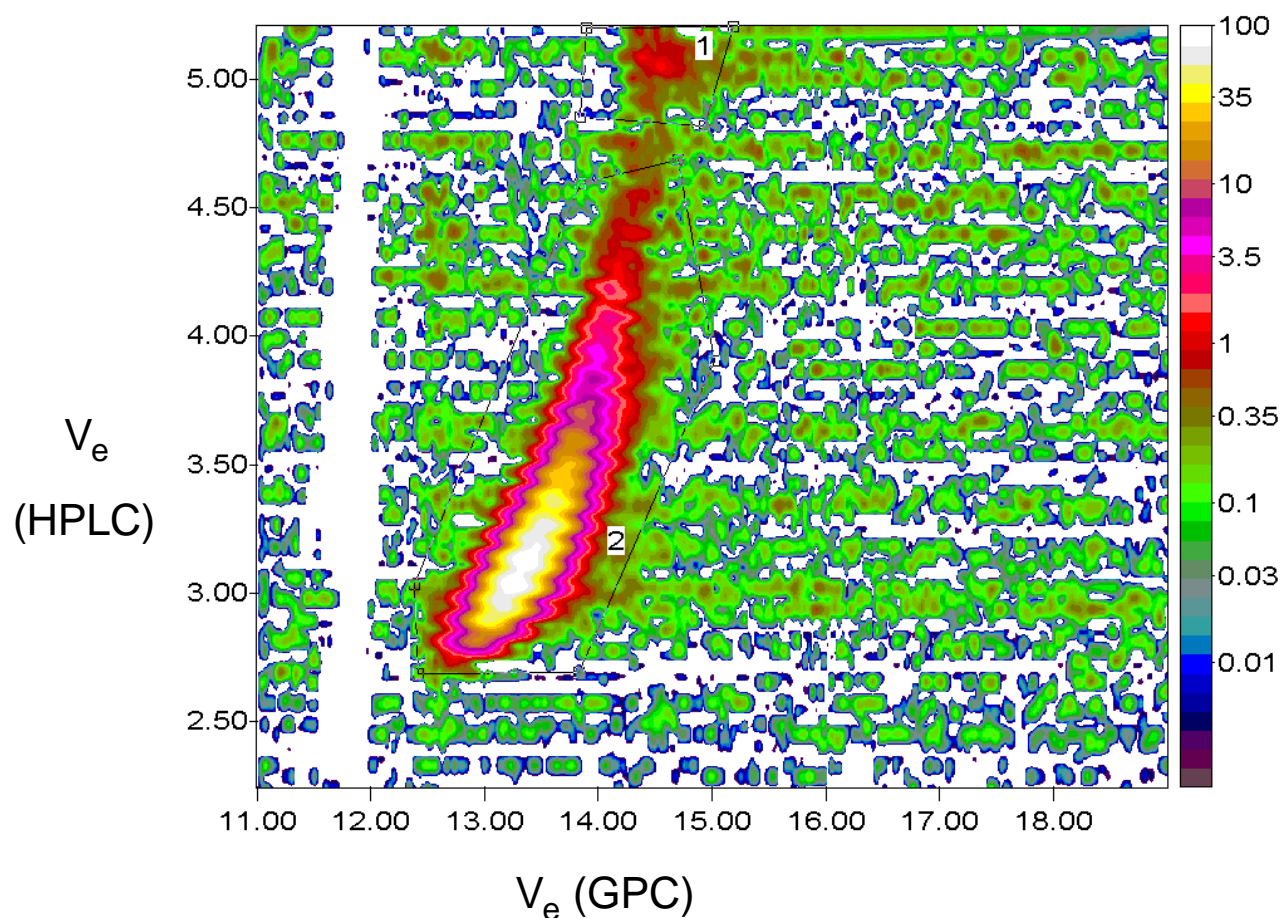


Abb. 7-2: 2D-Chromatogramm des Polymethylmethacrylat-*b*-Poly-n-butylacrylat Blockcopolymeren aus Abb. 7-1. Die Intensitäten sind logarithmisch Aufgetragen. Bereich (1) stellt etwa 0.7 % verbleibenden Precursor da. Bereich (2) entspricht 99.3 % Blockcopolymer.

8 Anhang

a) Zum Kapitel Quantenmechanische Berechnungen:

Am Ende der Arbeit konnte die Berechnung einer weiteren Struktur nach der MNDO-Methode abgeschlossen werden. Im Kapitel 4.2 „Quantenmechanische Berechnungen“ wurde gezeigt, daß nach der ab initio-Methode die hexamere Mischaggregate von MiBLi und LiOEM [5:1] stabiler sind als die reinen hexameren LiOEM- sowie MiBLi-Aggregate. Desweiteren sind die hexamere Strukturen stets stabiler als die tetramere Strukturen. Leider kann mit keiner Struktur die hohe Reaktivität des Polymerisationssystems erklärt werden.

Aus diesem Grund wurde eine weitere hexamere Struktur der Zusammensetzung $[\text{LiOEM}]_5[\text{MiBLi}]_1$ berechnet (Abb. 8-1). Bei diesem Komplex bilden die Sauerstoff- und Lithiumatome wiederum eine prismatische Struktur aus, auf einer Ebene fehlt aber eine Lithium-Sauerstoffbindung, so daß sich die Struktur aufweitet. Ein solcher unsymmetrischer 5:1 Komplex ist laut MNDO-Berechnungen in Toluol als Lösungsmittel nur 3.6 kcal/mol instabiler als die entsprechende symmetrische Struktur (im Vakuum 6 kcal/mol instabiler; im Vergleich sind die kubischen (tetramere) Strukturen mindestens 10 kcal/mol instabiler als die symmetrische 5:1 Struktur). Die Ladung beträgt dagegen $z = -0.44$ für den unsymmetrischen und $z = 0.40$ für den symmetrischen Komplex. Aufgrund der nur sehr geringen Unterschiede in den Bildungsenergien, ist es durchaus denkbar, daß der unsymmetrische Komplex in geringen Konzentrationen vorliegt und mit der doch deutlich höheren Ladung die Reaktivität des Systems erklärt.

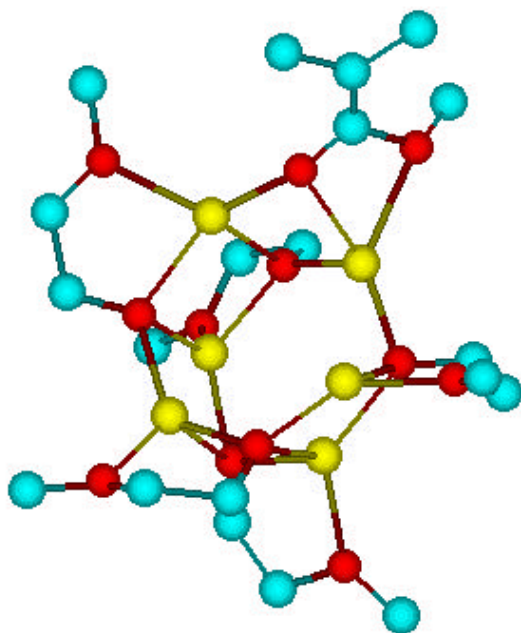


Abb. 8-1: Hexamere Struktur eines unsymmetrischen 5:1 Komplexes $([\text{LiOEM}]_5[\text{MiBLi}]_1)$ mit einer fehlenden Li-O-Bindung. $E = -138.4$ kcal/mol, $z = -0.44$ (zum Vergleich: Symmetrischer 5:1 Komplex: $E = -144.4$ kcal/mol, $z = -0.40$).

b) ESI-Daten

In Kapitel 5.2.2.8 (Die Natur der Oligomere) wurde erwähnt, daß die GPC-Electrospray-Methode zur Untersuchung der erhaltenen PMMA eingesetzt wurde. Dabei wurde gesagt, daß eine Probe, welche bei einer Temperatur von $T = -20$ °C hergestellt wurde, nur Signale bzw. Massen von

linearen Polymerketten zeigt. Im folgenden Abschnitt wird sowohl ein Ausschnitt aus dem zugehörigen GPC-Eluogramm (im Oligomerbereich) als auch aus dem dem ESI-Massenspektrum gegeben.

9 Literaturverzeichnis

- 1) M. Szwarc, *Nature (London)* **178**, 1168 (1956)
- 2) M. Szwarc, A. Rembaum, *J. Polym. Sci.* **22**, 189 (1956)
- 3) P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 1561 (1940)
- 4) L. Lochmann, M. Nálevková, J. Petránek, D. Lím, *Prepr., IUPAC Intl. Symp. on Macromol., Helsinki, Vol. I*, p., 151 (1972)
- 5) L. M. Jackman, N. M. Szeverenyi, *J. Amer. Chem. Soc.* **99**, 4954 (1977)
- 6) L. Vancea, S. Bywater, *Macromolecules* **14**, 1321 (1981)
- 7) L. Lochmann, J. Trekoval, *Makromol. Chem.* **183**, 1361 (1982)
- 8) D. Seebach, *Angew. Chem.* **100**, 1685 (1988)
- 9) P. Schade, Dissertation 1989
- 10) J.-S. Wang, R. Jérôme, R. Warin, P. Teyssié, *Macromolecules* **26**, 5984 (1993)
- 11) H. Weiss, A. V. Yakimansky, A. H. E. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 8897 (1996)
- 12) T. E. Hogen-Esch, J. Smid, "Recent advances in anionic polymerization" 1987
- 13) A. H. E. Müller, T. E. Hogen-Esch, *Macromolecules* **21**, 2336 (1988)
- 14) V. Warzelhan, H. Höcker, G. V. Schulz, *Makromol. Chem.* **179**, 2221 (1978)
- 15) C. Johann, A. H. E. Müller, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **2**, 687 (1981)
- 16) H. Jeuck, A. H. E. Müller, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **3**, 121 (1982)
- 17) W. K. R. Barnikol, G. V. Schulz, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main)* **47**, 89 (1965)
- 18) T. Shimomura, K. J. Tölle, J. Smid, M. Szwarc, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 796 (1967)
- 19) A. H. E. Müller, "Kinetics and mechanisms in the anionic polymerization of methacrylic esters", in: Recent Advances in Anionic Polymerization, T. Hogen-Esch and J. Smid, Eds., Elsevier, New York (1987)
- 20) S. K. Varshney, J. P. Hautekeer, R. Fayt, R. Jérôme, Teyssié, P., *Macromolecules* **23**, 2618 (1990)
- 21) D. Baskaran, A. H. E. Müller, *Macromolecules* **30**, 1869 (1997)
- 22) L. Lochmann, A. H. E. Müller, *Makromol. Chem.* **191**, 1657 (1990)
- 23) H. Ozaki, A. Hirao, S. Nakahama, *Macromol. Chem. Phys.* **196**, 2099 (1995)
- 24) D. Kunkel, A. H. E. Müller, M. Janata, L. Lochmann, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **32(1)**, 301 (1991)
- 25) R. Jérôme, R. Forte, S. K. Varshney, R. Fayt, P. Teyssié, "The anionic polymerization of alkyl acrylates: A challenge", in: Recent Advances in Mechanistic and Synthetic Aspects of Polymerization, M. Fontanille and A. Guyot, Eds., D. Reidel, Dordrecht, Netherlands (1987)
- 26) H.-B. Gia, J. E. McGrath, "Pyridine-mediated anionic homo- and copolymerization of alkylmethacrylate", in: Recent Advances in Anionic Polymerization, T. Hogen-Esch and J. Smid, Eds., Elsevier, New York (1987)
- 27) J. S. Wang, R. Jérôme, R. Warin, H. Zhang, Teyssié, *Macromolecules* **27**, 3376 (1994)
- 28) J.-S. Wang, R. Jérôme, P. Bayard, M. Patin, P. Teyssié, *Macromolecules* **27**, 4635 (1994)
- 29) M. T. Reetz, R. Ostarek, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 213 (1988)
- 30) M. T. Reetz, S. Hütte, H. M. Herzog, R. Goddard, *Macromol. Symp.* **107**, 209 (1996)
- 31) A. P. Zagala, T. E. Hogen-Esch, *Macromolecules* **29**, 3038 (1996)
- 32) D. Baskaran, A. H. E. Müller, H. Kolshorn, A. P. Zagala, T. E. Hogen-Esch, *Macromolecules* **30**, 6695 (1997)
- 33) F. Bandermann, D. Broska, A. Fieberg, C. Heibel, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **Vol. 38 No. 1**, 471-472 (1997)
- 34) D. M. Wiles, S. Bywater, *Trans. Faraday Soc.* **61**, 150 (1965)
- 35) K. E. Piejko, Dissertation 1982
- 36) D. L. Glusker, E. Stiles, B. Yonkoskie, *J. Polym. Sci.* **49**, 297 (1961)
- 37) C. P. Novakov, C. B. Tsvetanov, *Macromol. Rapid Commun.* **16**, 741 (1995)
- 38) K. Hatada, K. Ute, K. Tanaka, Y. Okamoto, T. Kitayama, *Polym. J.* **18**, 1037 (1986)
- 39) T. Kitayama, T. Shinozaki, T. Sakamoto, M. Yamamoto, K. Hatada, *Makromol. Chem., Supplement* **15**, 167 (1989)
- 40) H. Schlaad, Diplomarbeit, Mainz 1993
- 41) H. Schlaad, A. H. E. Müller, *Macromol. Rapid Commun.* **16**, 399 (1995)

- 42) T. Kitayama, Y. Zhang, K. Hatada, *Polym. J.* **26**, 868 (1994)
- 43) H. Schlaad, A. H. E. Müller, *Macromol. Symp.* **107**, 163 (1996)
- 44) D. M. Haddleton, K. H. Hunt, P. M. Lloyd, M. C. Crossman, *PMSE*, 418 (1995)
- 45) D. G. H. Ballard, R. J. Bowles, D. M. Haddleton, S. N. Richards, R. Sellens, D. L. Twose, *Macromolecules* **25**, 5907 (1992)
- 46) J.-S. Wang, R. Jérôme, P. Teyssié, *Macromolecules* **28**, 2990 (1995)
- 47) C. B. Tsvetanov, D. T. Petrova, P. H. Li, I. M. Panayotov, *Eur. Polym. J.* **14**, 25 (1978)
- 48) H. Schlaad, H. Kolshorn, A. H. E. Müller, *Macromol. Rapid Commun.* **15**, 517 (1994)
- 49) H. Schlaad, Dissertation, Mainz 1997
- 50) H. Schlaad, B. Schmitt, A. H. E. Müller, *Angew. Chem.*, submitted (1998)
- 51) H. Schlaad, B. Schmitt, A. H. E. Müller, S. Jüngling, H. Weiss, *Macromol. Symp.*, submitted (1998)
- 52) L. Lochmann, M. Rodová, J. Petránek, D. Lím, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **12**, 2295 (1974)
- 53) L. Lochmann, J. Kolarik, D. Doskocilova, S. Vozka, J. Trekoval, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **17**, 1727 (1979)
- 54) M. Janata, L. Lochmann, A. H. E. Müller, *Makromol. Chem.* **194**, 625 (1993)
- 55) D. Kunkel, A. H. E. Müller, M. Janata, L. Lochmann, *Abstracts, IUPAC Symposium on Mechanism and Kinetics of Polymerization Reactions, Paris*, 93 (1990)
- 56) M. Janata, L. Lochmann, P. Vlcek, J. Dybal, A. H. E. Müller, *Makromol. Chem.* **193**, 101 (1992)
- 57) L. Lochmann, M. Janata, L. Machová, P. Vlcek, J. Mitera, A. H. E. Müller, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **29(2)**, 29 (1988)
- 58) P. Vlcek, L. Lochmann, J. Otoupalova, *Macromol. Chem., Rapid Commun.* **13**, 163 (1992)
- 59) P. Vlcek, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **28**, 2917 (1990)
- 60) P. Vlcek, L. Dvoranek, J. Otoupalova, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **35**, 601 (1994)
- 61) L. Dvoranek, P. Vlcek, *Macromolecules* **27**, 4881-4885 (1994)
- 62) J. S. Wang, R. Jérôme, P. Teyssié, *Macromolecules* **27**, 3376 (1994)
- 63) S. Alev, A. Collet, M. Viguier, F. Schué, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **18**, 1155 (1980)
- 64) S. Boileau, B. Kaempf, S. Raynal, J. Lacoste, F. Schué, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* **12**, 211 (1974)
- 65) J. P. Pascault, F. Chastrette, Q. T. Pham, *Eur. Polym. J.* **12**, 273 (1976)
- 66) M. Viguier, M. Abadie, F. Schué, B. Kaempf, *Eur. Polym. J.* **13**, 213 (1977)
- 67) J. S. Wang, R. Jérôme, P. Teyssié, *Macromolecules* **27**, 4902 (1994)
- 68) J. Wang, Dissertation, Liège 1994
- 69) J. S. Wang, R. Jérôme, P. Teyssié, *Macromolecules* **27**, 4615 (1994)
- 70) P. Bayard, R. Jerome, P. Teyssié, S. K. Varshney, J. S. Wang, *Polym. Bull.* **32**, 381-385 (1994)
- 71) Brevet Francais N° 2679237 (1991) invs. P. Bayard, R. Fayt, P. Teyssié, S. K. Varshney
- 72) J. S. Wang, R. Jérôme, P. Bayard, P. Teyssié, *Macromolecules* **27**, 4908 (1994)
- 73) J.-S. Wang, R. Jérôme, P. Teyssié, *Macromolecules* **27**, 4896 (1994)
- 74) N. Nugay, T. Nugay, R. Jérôme, P. Teyssié, "Synthesis of Acrylates", IP 97, Paris (1997)
- 75) X. Marcarian, "Rapport Final d'activites VSN Mainz" Mainz (1994)
- 76) A. Maurer, Diplomarbeit, Mainz 1995
- 77) J. Marchal, M. Fontanille, Y. Gnanou, "Effect of aminoalkoxides on the anionic polymerization of Methylmethacrylates", IP 97, Paris (1997)
- 78) O. W. Webster, W. R. Hertler, D. Y. Sogah, W. B. Farnham, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 5706 (1983)
- 79) O. W. Webster, *Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.* **27(1)**, 161 (1986)
- 80) O. W. Webster, D. Y. Sogah, "Recent advances in the controlled synthesis of polymethacrylates by group transfer polymerization", in: Recent Advances in Mechanistic and Synthetic Aspects of Polymerization, M. Fontanille and A. Guyot, Eds., D. Reidel, Dordrecht, Netherlands (1987)
- 81) D. Y. Sogah, W. B. Farnham, "Group transfer polymerization. Mechanistic studies", in: Organosilicon and Bioorganosilicon Chemistry, H. Sakurai, Ed., Wiley, New York (1986)
- 82) R. P. Quirk, J. Ren, *Macromolecules* **25**, 6612-6620 (1992)
- 83) R. Zhuang, A. H. E. Müller, *Macromol. Symp.* **85**, 379 (1994)
- 84) R. Zhuang, A. H. E. Müller, *Macromolecules* **28**, 8035 (1995)
- 85) R. Zhuang, A. H. E. Müller, *Macromolecules* **28**, 8043 (1995)
- 86) P. M. Mai, A. H. E. Müller, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **8**, 247 (1987)

- 87) P. M. Mai, A. H. E. Müller, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **8**, 99 (1987)
- 88) U. S. Pat. US 4,732,955 (1988), E.I. Du Pont de Nemours & Co., inv. I. B. Dicker, *Chem. Abstr.* 109:038426a
- 89) O. W. Webster, *EPF workshop on anionic polymerization and related processes* (1992)
- 90) H. Yasuda, H. Yamamoto, K. Yokota, S. Miyake, A. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 4908-4910 (1992)
- 91) H. Yasuda, H. Yamamoto, M. Yamashita, K. Yokota, A. Nakamura, S. Miyake, Y. Kai, N. Kanehisa, *Macromolecules* **26**, 7134 (1993)
- 92) H. Yasuda, H. Yamamoto, Y. Takemoto, M. Yamashita, K. Yokota, S. Miyake, A. Nakamura, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **67**, 187 (1993)
- 93) S. Inoue, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **29(2)**, 42 (1988)
- 94) H. Yasuda, E. Ihara, M. Morimoto, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **35**, 532 (1994)
- 95) T. Aida, M. Kuroki, H. Sugimoto, T. Watanabe, T. Adachi, C. Kawamura, S. Inoue, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **67**, 125 (1993)
- 96) S. Inoue, T. Aida, H. Sugimoto, C. Kawamura, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **88**, 117 (1994)
- 97) T. Otsu, M. Yoshida, T. Tazaki, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **3**, 133 (1982)
- 98) R. P. N. Veregin, M. K. Georges, G. K. Hamer, P. M. Kazmaier, *Macromolecules* **28**, 4391 (1995)
- 99) M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Macromolecules* **28**, 1721 (1995)
- 100) J. S. Wang, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 5614 (1995)
- 101) J. S. Wang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **28**, 7572 (1995)
- 102) J. Wang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **28**, 7901 (1995)
- 103) C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, R. B. Grubbs, J. Dao, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 10763-10764 (1995)
- 104) C. J. Hawker, *Angew. Chem.* **107**, 1623 (1995)
- 105) Y. Gnanou, *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.* **C36**, 77 (1996)
- 106) L. Lochmann, D. Lím, *J. Organomet. Chem.* **50**, 9 (1973)
- 107) H. Hartridge, F. J. W. Roughton, *Proc. R. Soc., London, Ser. A* **104**, 376 (1923)
- 108) G. Löhr, B. J. Schmitt, G. V. Schulz, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main)* **78**, 177 (1972)
- 109) X. Marcarian, Dissertation, Nancy 1997
- 110) J. Brandrup, E. H. Immergut, "Polymer Handbook" 1966
- 111) J. C. Moore, *J. Polym. Sci., Part A* **2**, 835 (1964)
- 112) J. V. Dawkins, "Size Exclusion Chromatography", in: *Comprehensive Polymer Science*, Allen and Bevington, Eds., Pergamon, Oxford (1988)
- 113) H. Schlaad, Dissertation 1997
- 114) F. A. Bovey, "High resolution NMR of macromolecules" 1972
- 115) M. Suchoparek, J. Spevacek, B. Masar, *Polymer* **35**, 3389 (1994)
- 116) R. Zhuang, Dissertation 1994
- 117) U. Bahr, A. Deppe, M. Karas, F. Hillenkamp, U. Giessmann, *Anal. Chem.* (**64**), 2866 (1992)
- 118) J. Spickermann, K. Martin, H. J. Räder, K. Müllen, H. Schlaad, A. H. E. Müller, R.-P. Krüger, *Eur. Mass Spectrom.* **2**, 161 (1996)
- 119) V. Halaska, L. Lochmann, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **38**, 1780 (1973)
- 120) D. Seebach, R. Amstutz, T. Laube, W. B. Schweizer, J. D. Dunitz, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 5403 (1985)
- 121) D. Kunkel, Diplomarbeit 1988
- 122) V. Warzelhan, Dissertation 1976
- 123) R. Waack, M. A. Doran, *J. Phys. Chem.* **67**, 148 (1963)
- 124) R. Waack, M. A. Doran, P. E. Stevenson, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 2109 (1966)
- 125) T. Narita, T. Tsuruta, *J. Organometal. Chem.* **30**, 289-293 (1971)
- 126) C. N. McEwen, W. J. Simonsick, K. Hatada, K. Ute, *J. Am. Soc. Mass Spectrom* **6**, **1995**, 906-911 (1995)
- 127) W. J. Simonsick, D. J. Aasuerud, M. C. Grady, *Advances in Chemistry Dallas*, 52 (1998)
- 128) W. J. Simonsick, L. Prokai, *Advances in Chemistry Series No.* **247**, 41-55 (1995)
- 129) W. J. Brittain, I. B. Dicker, *Macromolecules* **22**, 1054 (1989)
- 130) S. Boileau, T. Zundel, D. Teyssié, *Makromol. Symp.* **88**, 177-189 (1994)
- 131) T. Zundel, Dissertation, Paris 1993
- 132) L. Gold, *J. Chem. Phys.* **28**, 91 (1958)