

**Kinetische Untersuchungen zur Synthese von
Blockcopolymeren mit Methacrylatsegmenten durch
neue anionische Polymerisationssysteme**

Dissertation

zur Erlangung des Grades

"Doktor der Naturwissenschaften"

am Fachbereich Chemie und Pharmazie
der Johannes Gutenberg-Universität
in Mainz

vorgelegt von

Herbert Königsmann

geboren in Dernbach / WW

Mainz 2001

Dekan:

1. Berichterstatter:

2. Berichterstatter:

Tag der mündlichen Prüfung: 2001

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom
01.12.1996 bis 30.09.2000
im Institut für Physikalische Chemie
unter der Betreuung von
Prof. Dr. Axel H.E. Müller
ausgeführt.

Inhaltsverzeichnis

1. ZUSAMMENFASSUNG	1
2. EINLEITUNG	2
2.1. CHARAKTERISTIKA DER LEBENDEN POLYMERISATION.....	2
2.2. KINETIK DER LEBENDEN POLYMERISATION	3
2.3. SYNTHESE VON BLOCKCOPOLYMEREN	5
2.3.1. <i>Methoden zur Synthese von SBM-Triblockcopolymeren</i>	7
2.4. ANIONISCHE POLYMERISATION VON (METH)ACRYLATEN MIT METALLFREIEN INITIATOREN.....	8
2.4.1. <i>Metallfreie Initiatorsysteme</i>	8
2.4.1.1. Metallfreie Initiatoren aus Tetraalkylammoniumsalzen.....	9
2.4.1.2. Polymerisation von (Meth)acrylaten mit Phosphoniumsalz-Initiatoren.....	10
2.5. POLYMERISATION VON (METH)ACRYLATEN IN UNPOLAREN LÖSUNGSMITTELN MIT ALKOXYALKOXIDEN	14
3. EXPERIMENTELLE METHODEN	18
3.1. REAGENZIEN	18
3.1.1. <i>Lösungsmittel, Abbruchmittel, Standards und Schutzgas</i>	18
3.1.2. <i>Initiatoren</i>	18
3.1.3. <i>Additive</i>	19
3.1.4. <i>Monomere</i>	20
3.2. POLYMERISATIONSREAKTOREN	21
3.2.1. <i>Strömungsrohr-Reaktor (Flow Tube Reactor, FTR)</i>	21
3.2.1.1. Die Mischdüse	23
3.2.1.2. Die Abbruchdüse	25
3.2.1.3. Thermoelemente	26
3.2.1.4. Bestimmung der mittleren effektiven Temperatur	27
3.2.1.5. Temperaturmeßfehler	29
3.2.1.6. Bestimmung der Reaktionszeit τ	29
3.2.1.7. Kriterien für die turbulente Strömung von Polymerlösungen	30
3.2.1.8. Versuchsablauf	32
3.2.2. <i>Rührreaktoren</i>	33
3.2.2.1. Kinetischer Rührreaktor.....	33
3.2.2.2. Präparativer Rührreaktor (Büchi-Reaktor).....	34
3.2.3. <i>Bestimmung des Monomerumsatzes</i>	35
3.2.4. <i>Ermittlung der Konzentration aktiver Zentren</i>	36
3.2.5. <i>Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten</i>	36
3.3. POLYMERCHARAKTERISIERUNG.....	37
3.3.1. <i>Chromatographische Analysenmethoden</i>	37
3.3.1.1. Gelpermeationschromatographie	37
3.3.1.2. Gelpermeationschromatographie gekoppelt mit molmassensensitiven Detektoren	40
3.3.2. <i>Spektroskopische Verfahren</i>	42
3.3.2.1. UV-Spektroskopie	42
3.3.2.2. NMR-Spektroskopie.....	42
3.3.2.3. MALDI-TOF-Massenspektroskopie.....	44
3.3.2.4. Electrospray-Ionisations-Massenspektroskopie	45

4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION	47
4.1. ANIONISCHE POLYMERISATION VON (METH)ACRYLATEN MIT METALLFREIEN INITIATOREN	47
4.1.1. <i>Polymerisation von Methylmethacrylat (MMA)</i>	47
4.1.1.1. Kinetik der Polymerisation von MMA mit Trityl-K / PNP in THF	47
4.1.1.2. Einfluß der Metallgegenionen auf die Polymerisation von MMA mit Trityl / PNP in THF	56
4.1.1.3. Vergleich der Polymerisation von MMA mit Trityl-K bzw. -Li / PNP in THF	57
4.1.1.4. Einfluß des Zusatzes von LiCl auf die Polymerisation von MMA mit Trityl / PNP	59
4.1.1.5. Kinetik der Polymerisation von MMA mit MiB-K / PNP in THF	64
4.1.1.6. Polymerisation von MMA mit <i>t</i> -Butanolat / PNP in THF	70
4.1.1.7. Polymerisation von MMA mit <i>t</i> -Butanolat / TPP in THF	73
4.1.2. <i>Polymerisation von <i>t</i>-Butylmethacrylat (TBMA)</i>	75
4.1.2.1. Kinetik der Polymerisation von TBMA mit Trityl-K / PNP in THF	75
4.1.3. <i>Anionische Polymerisation von Acrylaten mit metallfreien Initiatoren</i>	79
4.1.3.1. Polymerisation von <i>n</i> -Butylacrylat (NBA) mit Trityl-K / PNP in THF	79
4.1.3.2. Polymerisation von 2-Ethylhexylacrylat (EHA) mit Trityl-K / PNP	82
4.1.3.3. Polymerisation von EHA mit 2-Ethylhexanolat / PNP	84
4.1.3.4. Untersuchung der Nebenreaktionen mittels massenspektroskopischer Verfahren	85
4.1.4. <i>NMR Untersuchungen der metallfreien Polymerisation an Modellverbindungen</i>	91
4.1.5. <i>Quantenchemische Berechnungen der Phosphoniumsalz-Initiatorsysteme</i>	101
4.1.5.1. Einfluß des verwendeten Phosphoniumsalzes	101
4.1.5.2. Sterik des Initiatoranions	103
4.1.6. <i>Zusammenfassung</i>	104
4.2. ANIONISCHE POLYMERISATION VON METHACRYLATEN MIT 2-METHOXYETHOXID ALS LIGAND	105
4.2.1. <i>Polymerisation von MMA bei hohen Monomerkonzentrationen im Rohrreaktor</i>	105
4.2.1.1. Einfluß von hohen Monomerkonzentrationen bei konstanter Mischtemperatur	106
4.2.1.2. Temperaturabhängigkeit der Polymerisationskinetik bei hohen Monomerkonzentrationen	109
4.2.2. <i>Synthese von Polystyrol-block-Polybutadien-Copolymeren</i>	112
4.2.2.1. Synthese von Polystyrol im Rührreaktor	112
4.2.2.2. Anionische Polymerisation von 1,3-Butadien in Toluol	114
4.2.2.3. Synthese von Polystyrol-block-Polybutadien-Copolymeren	115
4.2.3. <i>Anionische Synthese von SBM-Triblockcopolymeren</i>	116
4.2.4. <i>Untersuchung der Endfunktionalisierung von Polybutadien mit 1,1-Diphenylethylen</i>	122
4.2.4.1. Funktionalisierung von Polybutadien mit DPE in Toluol ohne Additiv	122
4.2.4.2. Funktionalisierung von Polybutadien mit DPE / Lithium-2-methoxyethoxid	127
4.2.5. <i>Untersuchung der Nebenreaktionen in der Blockcopolymerisation von 1,3-Butadien und Methylmethacrylat mit Lithium-2-methoxyethoxid in Toluol</i>	135
4.2.5.1. Auswirkung der Funktionalisierungstemperatur auf die Blockcopolymerisation	136
4.2.5.2. Sequentielle Funktionalisierung des Polybutadien-Precursors	138
4.2.5.3. Blockcopolymerisation von 1,3-Butadien und MMA im Rührreaktor	140
4.2.6. <i>Zusammenfassung</i>	146
5. LITERATURVERZEICHNIS	148

1. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden zwei anionische Polymerisationssysteme mit schneller Reaktionskinetik ($t_{1/2} \ll 1$ s) im Strömungsrohr-Reaktor auf ihre Eignung zur Synthese von Di- und Triblockcopolymeren mit (Meth)acrylatphase untersucht. Hierbei handelt es sich zum einen um ein "metallfreies" System mit dem sterisch anspruchsvollen Bis(triphenylphosphoranyliden)-ammonium-Kation (PNP) zur Synthese von (Meth)acrylaten bei moderaten Temperaturen ($-20 \leq T \leq 20$ °C) in Tetrahydrofuran (THF) als Lösungsmittel, während im anderen Fall die Synthese von Polymethylmethacrylat (PMMA) und Blockcopolymeren mit PMMA-Endblock in Gegenwart des Liganden Lithium-2-methoxyethoxid (LiOEM) in Toluol bei hohen Monomerkonzentrationen in einem ähnlichen Temperaturbereich untersucht wurde.

Das PNP-Initiatorsystem ist zur lebenden und kontrollierten Polymerisation von Methacrylaten mit engen Molekulargewichtsverteilungen in THF bis zu Temperaturen von 0 °C geeignet. Die Polymerisation von MMA verläuft deutlich schneller als bei Verwendung des Vorgängersystems mit Tetraphenylphosphonium-Kationen (TPP); ein sich einstellendes Gleichgewicht zwischen polymerisationsaktiven Ionenpaaren und "schlafenden" Ylidstrukturen liegt hier stärker auf der Seite der aktiven Spezies, was durch NMR-spektroskopische Untersuchungen und quantenchemische Berechnungen gestützt wird. Verbleiben Metallkationen (Li^+) im Reaktionssystem, so findet eine vollständige Änderung des Polymerisationsverlaufs statt, die Polymerisationsrate fällt um ca. 2 Größenordnungen und man erhält breite, multimodale Molekulargewichtsverteilungen; Lithium-Enolate stellen nun die polymerisationsaktive Spezies dar. Die Polymerisation von Acrylaten wie n-Butylacrylat (NBA) und 2-Ethylhexylacrylat (EHA) gelingt nur unkontrolliert und nicht lebend, so daß die Synthese von Polymethacrylat-b-Polyacrylat-Copolymeren nicht möglich ist. Massenspektroskopische Untersuchungen weisen im Fall der Acrylate auf einen komplizierten Reaktionsmechanismus mit verschiedenen Abbruch- und Übertragungsreaktionen hin.

Die Polymerisation von Methylmethacrylat in Toluol mit Lithium-2-methoxyethoxid als Additiv ist auch bei hohen Monomerkonzentrationen (20 %) und moderaten Mischtemperaturen ($T_m < 0$ °C) noch kontrolliert durchführbar und damit für industrielle Anwendungen geeignet. Die Synthese von Polybutadien-b-PMMA- und Polystyrol-b-Polybutadien-PMMA-Copolymeren im Strömungsrohr-Reaktor ist möglich, die Effektivität des Wechselschritts von Polybutadien zu PMMA beträgt im Durchschnitt jedoch nur ca. 50 %. Untersuchungen verschiedener Reaktionsparameter, wie z.B. der Endfunktionalisierung des Polybutadiens mit 1,1-Diphenylethylen, der Temperatur während der Verkappung und der MMA-Polymerisation und der Güte der eingesetzten Reagenzien, geben keine eindeutigen Hinweise auf mögliche Ursachen dieses Phänomens. MALDI-TOF-Massenspektren des Precursors deuten auf die Ausbildung von stabilen Aggregaten oder Abbruch während der ersten Anlagerungsschritte hin.

2. Einleitung

2.1. Charakteristika der lebenden Polymerisation

Die lebende Polymerisation von Vinylmonomeren – 1956 von M. Szwarc entdeckt^{1,2} – erlangt immer größere technische Bedeutung. Gründe hierfür sind die Möglichkeit der gezielten Synthese verschiedenster Polymerarchitekturen wie Blockcopolymere durch sequentielle Monomerzugabe oder die Kontrolle der Molekulargewichtsverteilung, Funktionalität, Topologie und Mikrostruktur.

Bei der anionischen Polymerisation von unpolaren Monomeren (Styrol, Butadien, etc.) gelingt diese Kontrolle recht einfach, während die Herstellung technisch wichtiger polarer Polymere (z.B. Polymethylmethacrylat, Polyacrylnitril) häufig mit Problemen behaftet ist, die auf Nebenreaktionen der polaren Seitengruppe mit dem polymerisationsaktiven Zentrum sowie intra- und intermolekulare Koordinationen zurückzuführen sind.

In den letzten Jahren ist es gelungen, die anionische Polymerisation von polaren Monomeren so zu führen, daß die genannten Komplikationen unterdrückt werden können. Für Methylmethacrylat erreicht man enge Molekulargewichtsverteilungen, wenn die Polymerisation in polaren Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran bei tiefen Temperaturen durchgeführt wird. Dabei spielen die Natur des Initiators, des Gegenions, des Lösungsmittels und verschiedene Additive eine wichtige Rolle.

Für die industrielle Anwendung sind diese Polymerisationssysteme jedoch wenig geeignet, da zum einen die Erzeugung der notwendigen tiefen Temperaturen mit einem sehr großen (Kosten) Aufwand verbunden ist und zum anderen die Kontrolle der Reaktionstemperatur in großtechnischen Anlagen als problematisch anzusehen ist. In diesem Zusammenhang ist es daher wünschenswert die Reaktionen bei höheren Temperaturen ausführen zu können, ohne daß der lebende Charakter dabei verloren geht.

Ein erster Schritt in diese Richtung wurde im Jahre 1983 mit der Entwicklung der Gruppen-Transfer-Polymerisation³ unternommen, der ein modifizierter anionischer Mechanismus zu Grunde gelegt wird. Als weitere vielversprechende Polymerisationssysteme werden seit 1988 Reaktionen untersucht, bei denen polare Monomere in Toluol oder THF mit anionischen Initiatoren unter Zusatz verschiedener Lewis-Säuren oder -Basen unter lebenden Bedingungen zum Teil auch bei höheren Temperaturen polymerisiert werden können⁴⁻⁶. Diese jüngsten Entwicklungen bilden die Ausgangsbasis der vorliegenden Arbeit, in der zwei Polymerisationssysteme auf ihre Eignung zur Synthese von Blockcopolymeren untersucht werden sollten. In beiden Fällen sollten die gewünschten Polymere als Schlagzäh- und Verträglichkeitsvermittler in Polymerblends eingesetzt werden.

Im folgenden muß auf eine detaillierte Darstellung der bis zum heutigen Zeitpunkt veröffentlichten Vielzahl von Arbeiten verzichtet werden, da sie im Sinne einer Einführung zu weit führen würde. Vielmehr sollen die Abschnitte dieses Kapitels eine Auswahl an für diese Doktorarbeit interessanten Aspekten, insbesondere die verschiedene Ansätze zur Nutzung schneller Reaktionssysteme zur Synthese von Blockcopolymeren, bieten.

2.2. Kinetik der lebenden Polymerisation

Wie jede Polymerisation kann auch die anionische Polymerisation in drei Schritte aufgeteilt werden:



Hierbei bedeuten I^* Initiator, M Monomer, P_i^* und P_i' die aktive bzw. desaktivierte Polymerkette des Polymerisationsgrades i , X und Y ein Abbruchmittel bzw. -produkt.

Die ideal lebende Polymerisation ist durch das Fehlen von Abbruch und Übertragung gekennzeichnet. Bei einer spontanen Initiierung ($k_i \geq k_p$) bleibt demnach die Konzentration der aktiven Zentren $[P^*]$ während der gesamten Reaktion konstant:

$$[P^*] = \sum_i [P_i^*] = \text{const.} \quad \text{Gl. 2.4}$$

Für eine ideale Polymerisation muß daher nur die Wachstumsreaktion in Betracht gezogen werden, so daß für die Polymerisationsgeschwindigkeit R_p ein Zeitgesetz pseudo-erster Ordnung angesetzt werden kann:

$$R_p = -\frac{d}{dt}[M] = k_p \cdot [P^*] \cdot [M] = k_{app} \cdot [M] \quad \text{Gl. 2.5}$$

mit k_{app} als die "apparente" Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung. Integration liefert

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]_t} = k_p \cdot [P^*] \cdot t = k_{app} \cdot t \quad \text{Gl. 2.6}$$

In einer Zeit-Umsatz-Auftragung nach der ersten Ordnung kennzeichnet eine Gerade eine schnelle Initiierung (sonst würde $[P^*]$ zu Beginn der Polymerisation ansteigen) und ein Fehlen von Abbruch (was zu einer Abnahme von $[P^*]$ führen müßte).

Für unimolekularen Abbruch ($X = 0$ in Gl. 2.3) gilt:

$$R_t = -\frac{d[P^*]}{dt} = k_t \cdot [P^*] \quad \text{Gl. 2.7}$$

Integration führt zu:

$$[P^*] = [P^*]_0 \cdot \exp(k_t \cdot t) \quad \text{Gl. 2.8}$$

Einsetzen in Gl. 2.5 und Integration liefert

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]} = \frac{k_{app}}{k_t} [1 - \exp(-k_t \cdot t)] \quad \text{Gl. 2.9}$$

Mit Hilfe der kinetischen Gleichung für Abbruch (Gl. 2.9) kann die Abbruchskonstante berechnet werden.

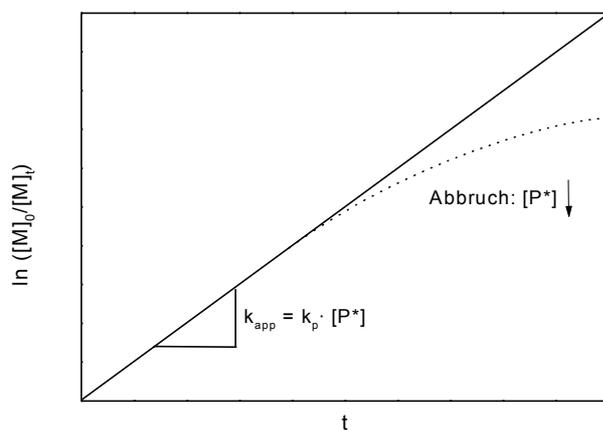


Abb. 2.1: Zeit-Umsatz-Auftragungen nach einer Kinetik 1. Ordnung für eine lebende Polymerisation mit schneller Initiierung (—), sowie unimolekularen Abbruch (···)

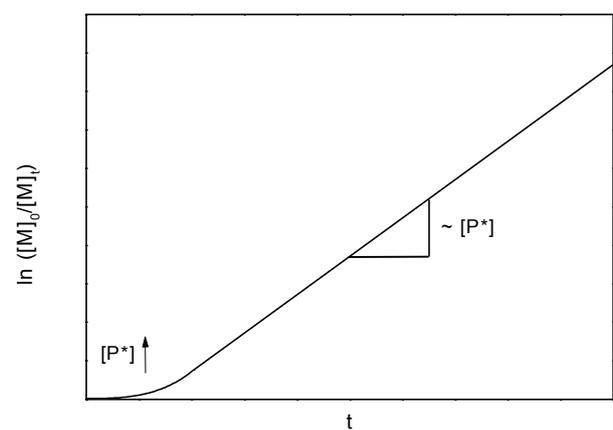


Abb. 2.2: Zeit-Umsatz-Auftragungen nach einer Reaktionskinetik 1. Ordnung für eine lebende Polymerisation mit langsamer Initiierung (—)

Bei der lebenden Polymerisation ist das Zahlenmittel des Polymerisationsgrades P_n eine lineare Funktion des Monomerumsatzes x_p :

$$P_n = \frac{\text{Konzentration an polymerisierten Monomeren}}{\text{Konzentration an Polymerketten}} = \frac{x_p \cdot [M]_0}{[P]} \quad \text{Gl. 2.10}$$

wobei $[P]$ die Gesamtkonzentration aller Polymerketten (einschließlich der abgebrochenen!) darstellt. Eine Nichtlinearität der Beziehung zwischen P_n und x_p deutet auf eine langsame Initiierung oder auf Übertragungsreaktionen hin, da sich in beiden Fällen die Gesamtkonzentration der Ketten erhöht. Der Abbruch von aktiven Ketten macht sich bei dieser Auftragung nicht bemerkbar, da sich zwar $[P^*]$, nicht aber $[P]$ ändert. Allenfalls kann ein experimentell gefundener Wert für P_n , der höher als der nach Gl. 2.10 berechnete liegt, auf einen Initiatorabbruch hindeuten.

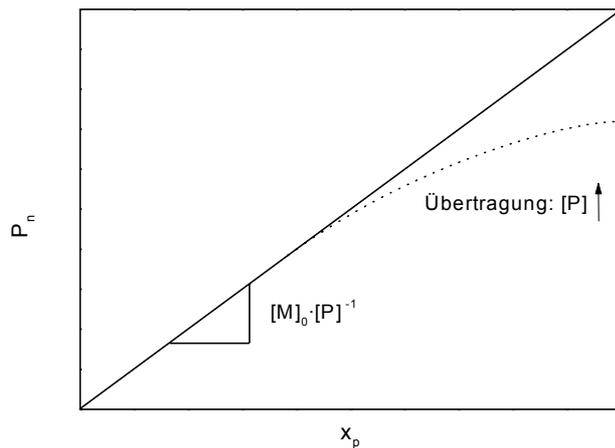


Abb. 2.3: Auftragung des Zahlenmittels des Polymerisationsgrades \bar{P}_n gegen den Umsatz x_p für eine ideale Polymerisation (—) und mit Übertragungsreaktion (···)

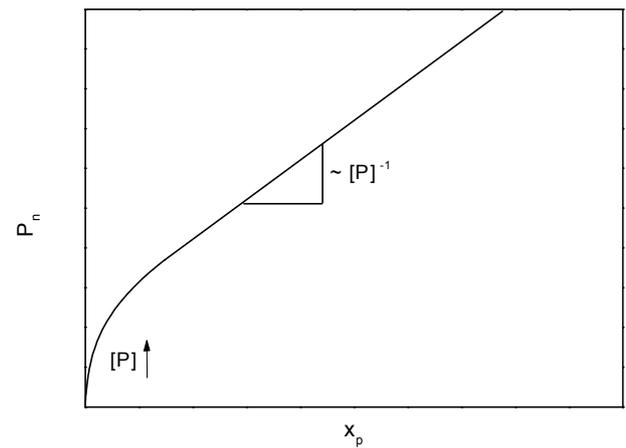


Abb. 2.4: Auftragung des Zahlenmittels des Polymerisationsgrades \bar{P}_n gegen den Umsatz x_p für eine Polymerisation mit langsamer Initiierungsreaktion (—)

Die Initiatoreffektivität f berechnet sich aus dem Quotienten des angestrebten theoretischen Polymerisationsgrades mit dem experimentell gefundenen Polymerisationsgrad. Mit Hilfe der Initiatoreffektivität ist es möglich die Konzentration der aktiven Zentren $[P] = [P^*] + [P']$ zu berechnen.

$$f = \frac{P_{n,th}}{P_{n,exp}} \quad \text{Gl. 2.11}$$

$$[P] = f \cdot [I]_0 \quad \text{Gl. 2.12}$$

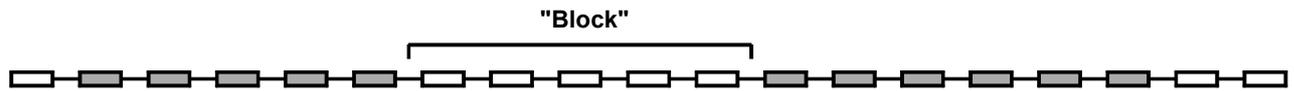
Die Molekulargewichtsverteilung (MGV) für eine lebende Polymerisation mit schneller Initiierung ist nach Flory⁷ identisch mit einer Poisson-Verteilung und die Uneinheitlichkeit U bzw. die Polydispersität D ergibt sich aus:

$$U = D - 1 = \frac{M_w}{M_n} - 1 = \frac{P-1}{P^2} \approx \frac{1}{P} \ll 1 \quad (\text{für } P_n \gg 1). \quad \text{Gl. 2.13}$$

Gl. 2.13 zeigt, daß über die lebende Polymerisation die Möglichkeit besteht, Polymere mit sehr engen Molekulargewichtsverteilungen herzustellen. Neben Abbruchs- und Übertragungsreaktionen sind breitere Verteilungen auf apparative Unzulänglichkeiten (Verunreinigungen, langsame Mischzeit etc.), langsame Initiierung, Koexistenz verschieden aktiver Spezies und Depolymerisation zurückzuführen.

2.3. Synthese von Blockcopolymeren

Blockcopolymeren sind Makromoleküle, die aus mehreren Abschnitten aufgebaut sind, welche identische Wiederholungseinheiten mit mindestens einem konstitutionellen oder konfigurativen Unterschied besitzen und sich dadurch von den angrenzenden Abschnitten unterscheiden.



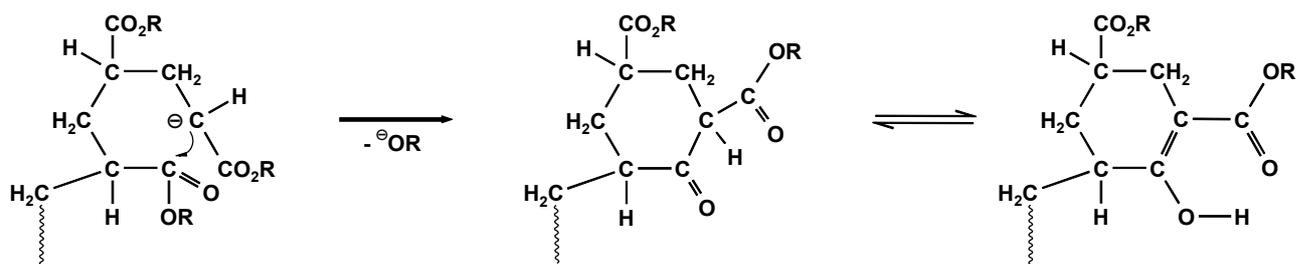
Schema 2.1: Schematischer Aufbau eines Blockcopolymeren

Sie besitzen sehr interessante Eigenschaften und können vielseitig verwendet werden, z.B. als Polymeradditive wie Schlagzäh-Modifizier oder thermoplastische Elastomere. Die außerordentlich große Vielfalt unterschiedlicher Strukturen und Eigenschaften erhält man zum einen durch die Kombinationsmöglichkeiten unterschiedlicher Monomerarten, als auch durch verschiedene Polymerarchitekturen wie z.B. AB-, ABA-, ABC-Blockcopolymeren, Kamm- und Sternblockcopolymeren usw., eine Limitierung wird oftmals nur durch die Synthese gegeben. Um das Blockcopolymer durch sequentielle Monomeraddition herzustellen, muß eine lebende Polymerisationsart gewählt werden. Die klassische Methode stellt hier die anionische Polymerisation dar, die auch in dieser Arbeit verwendet wurde, sie hat aber den Nachteil sehr empfindlich gegenüber Verunreinigungen zu sein und ist auch nur auf eine begrenzte Anzahl von Monomeren anwendbar. In den letzten Jahren wurde deshalb großes Interesse auf die Weiterentwicklung der kontrollierten radikalischen Polymerisation gelegt, die ebenfalls die Möglichkeit der Synthese von Blockcopolymeren unterschiedlichster Architekturen bietet, aber wesentlich unempfindlicher gegen Verunreinigungen im Reaktionssystem ist und eine Vielzahl von Vinylmonomeren polymerisieren kann. Hier gibt es verschiedene Syntheserouten, von denen nur die wichtigsten, wie die Verwendung von Nitroxiden, z.B. TEMPO⁸⁻¹¹, die Atom-Transfer-Polymerisation (ATRP)^{12,13} und die Reversible Additions-Fragmentierungs-Kettentransferpolymerisation (RAFT)¹⁴⁻¹⁸, genannt werden sollen.

Interessante lineare Blockcopolymeren sind ABA- und ABC-Triblockcopolymeren, da sie bei geeigneter Auswahl der Monomere A und B thermoplastisch-elastomere Eigenschaften besitzen. Thermoplastische Elastomere sind mehrkomponentige Polymere, die bei Raumtemperatur gummiartige Eigenschaften wie vulkanisierter Kautschuk zeigen. Dieses Verhalten entsteht durch Mikrophasenseparation der Komponenten in eine Hartphase, die sich bei Gebrauchstemperatur unterhalb ihres Glaspunkts befindet und eine weiche Matrix oberhalb der Glasstemperatur, welche die Hartphasen einbettet und gummiartig verbindet, die Glasphasen bilden also dreidimensionale, physikalische Vernetzungspunkte. Erhitzt man das thermoplastische Elastomer über den Glaspunkt der Hartphase, so kommt es zum Fluß des Materials und es kann mit konventionellen Verfahren wie Spritzguß oder Extrusion verarbeitet werden, Reststücke und Gebrauchsgegenstände lassen sich so leicht wiederverwerten.

ABA-Blockcopolymeren, wie z.B. Polystyrol-b-Polybutadien-b-Polystyrol-Copolymeren (SBS) lassen sich prinzipiell auf zwei Arten synthetisieren, durch sequentielle Zugabe von Monomer B und A zu lebenden Polymer aus A-Einheiten, oder durch Zugabe von Monomer A zu einem bifunktionell gestarteten Polymer B. ABC-Blockcopolymeren sind nur durch sequentiellen Zugabe beider

Monomere zugänglich, ebenso ABA-Blockcopolymeren mit asymmetrischen A-Blöcken. SBS-Triblockcopolymeren werden in großem Umfang auch großtechnisch hergestellt, ihr Nachteil besteht aber in der geringen Beständigkeit des Materials gegen Umwelteinflüsse, der Polydien-Mittelblock besitzt pro Monomereinheit eine Doppelbindung, welche leicht oxidiert werden kann. Dies kann zu einer chemischen Vernetzung der Weichphase führen, was die thermoplastischen Eigenschaften des Materials verschlechtert und durch Hydrierung oder Zugabe von Stabilisatoren verhindert werden muß. Wesentlich witterungsbeständiger sind Polymere aus (Meth)acrylatmonomeren, da sie keine reaktiven Doppelbindungen besitzen und somit gegenüber Luftsauerstoff und UV-Strahlung inert sind und außerdem eine hohe Transparenz besitzen. In einem ABA-Triblockcopolymer bildet das Polymethacrylat die Hartphase (Monomer A) und ein geeignetes Polyacrylat mit niedriger Glasübergangstemperatur, z.B. Poly-(n-butylacrylat) ($T_g \approx -40\text{ C}$), die Weichphase (Monomer B). Ein großer Nachteil ist jedoch die schwierige Synthese dieser Polymere, da diese polare Monomere in der anionischen Polymerisation stark zu Nebenreaktionen neigen, hier sind besonders die Acrylatmonomere zu nennen, welche durch die Backbiting-Reaktion sehr leicht die Polymerisation abbrechen (Schema 2.2).



Schema 2.2: Intramolekularer Abbruch eines Polyacrylats durch die Backbiting-Reaktion

2.3.1. Methoden zur Synthese von SBM-Triblockcopolymeren

Allgemein erfolgt die anionische Synthese von Polystyrol-*b*-Polybutadien-*b*-PMMA-Copolymeren (SBM) durch sequentielle Polymerisation von Styrol, 1,3-Butadien und Methylmethacrylat mit Alkaliorganylen (meist Butyllithium) als Initiator, wobei die Reaktivität des Polystyrol-*b*-Polybutadien-Precursors vor der Polymerisation des MMA durch Verkappung mit einem geeigneten Funktionalisierungsmittel, z.B. 1,1-Diphenylethylen (DPE), gesenkt wird, um unerwünschte Nebenreaktionen zwischen Precursor und Methacrylatmonomer auszuschließen. Eine umgekehrte Reaktionsfolge ist nicht möglich, da die Reaktivität der PMMA-Esterenolate zu gering ist, um eine Initiierung von 1,3-Butadien zu bewerkstelligen. Durch die gewählten Reaktionsbedingungen wie Lösungsmittel und Gegenion kann die Mikrostruktur des Polybutadiens und die Taktizität des PMMA-Blocks stark beeinflusst werden. Bisher wurden i.a. zwei Synthesestrategien zur Herstellung von SBM-Triblockcopolymeren in einem Rührreaktor verwendet.

Zum einen kann die Synthese vollständig in einem polaren Lösungsmittel, wie z.B. THF, durchgeführt werden¹⁹. Hier führt die ausgeprägte Solvataion der Metallionen zu einer Metall-Kohlenstoffbindung von stärker ionischen Charakter, wodurch es zu einer bevorzugten Bildung von Polybutadien mit einer 1,2-Mikrostruktur kommt²⁰. Dies ist jedoch in vielen Fällen unerwünscht, da hierdurch häufig eine Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften der Blockcopolymere verursacht wird. Der Vorteil dieser Methode liegt in der einfachen Durchführung der Synthese, das SBM-Triblockcopolymer kann durch sequentielle Monomerzugabe in einem Reaktionsaufbau und Lösungsmittel durchgeführt werden, einzig die Reaktionstemperaturen werden der momentan zu polymerisierenden Monomerart angepaßt. Hierbei müssen allerdings zum Teil sehr tiefe Reaktionstemperaturen $-60 \leq T < 0$ °C angewandt werden, da es sonst sehr leicht zu störenden Nebenreaktionen der lebenden Kettenenden mit dem polaren Solvens kommt²¹.

In der zweiten Variante führt man die Synthese des Polystyrol-b-Polybutadien-Precursors bei Raumtemperatur in einem unpolaren Lösungsmittel, wie Benzol oder Toluol, mit Butyllithium als Initiator durch und erreicht somit einen 1,4-Polybutadiengehalt von ca. 90 %. Die Polymerisation von MMA unter diesen Reaktionsbedingungen ist aber nicht kontrolliert möglich, durch starke Aggregation der Lithium-Enolate im unpolaren Medium würde bevorzugt ein isotaktisches PMMA mit einer sehr breiten Molekulargewichtsverteilung gebildet. Darum verdünnt man die Reaktionslösung stark mit einem polaren Lösungsmittel (THF), welches auch das Funktionalisierungsagenz (DPE) enthält und kühlt die Reaktionslösung für eine kontrollierte Polymerisation des MMA auf $T = -50$ °C ab²².

2.4. Anionische Polymerisation von (Meth)acrylaten mit metallfreien Initiatoren

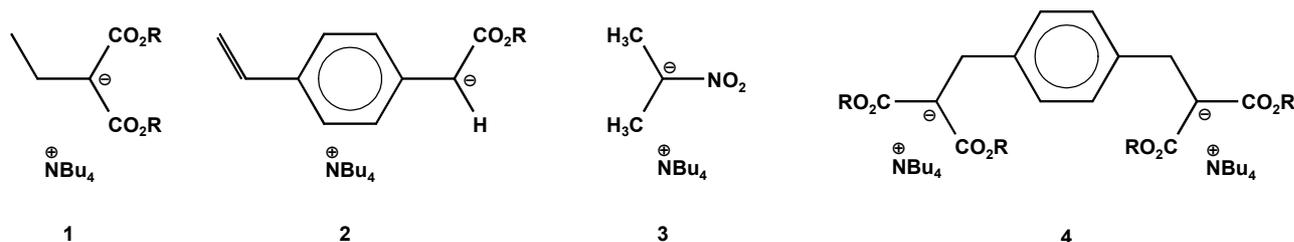
2.4.1. Metallfreie Initiatorsysteme

Eine der zahlreichen Synthesestrategien, um eine kontrollierte, lebende Polymerisation von (Meth)acrylaten zu erreichen, ist der Austausch von Metallkationen gegen sperrige, organische Kationen. Hierdurch soll eine intramolekulare Koordination des Esterenolats mit den vorangehenden Carbonylgruppen der Polymerkette verhindert werden, da diese Vororientierung für die Hauptabbruchreaktion von (Meth)acrylaten, der Backbiting-Reaktion, verantwortlich ist. Außerdem soll das aktive Zentrum durch die sterisch anspruchsvollen Kationen abgeschirmt werden, um sonstige Nebenreaktionen zu vermeiden. Durch die Größe der Kationen erreicht man aber auch einen gegenläufigen Effekt, der große interionische Abstand zwischen den Ionen führt zu einer starken Aktivierung der lebenden Ketten, was sich zum Teil durch sehr hohe Reaktionsgeschwindigkeiten bemerkbar macht, die in einem normalen Rührreaktor nicht zu kontrollieren sind. Dennoch wurden im Verlauf der letzten Jahre viele Arbeiten über die anionische Polymerisation

von (Meth)acrylaten mit metallfreien Initiatoren publiziert, welche zum Teil auch die Basis für diese Arbeit darstellen und deshalb kurz beschrieben werden sollen.

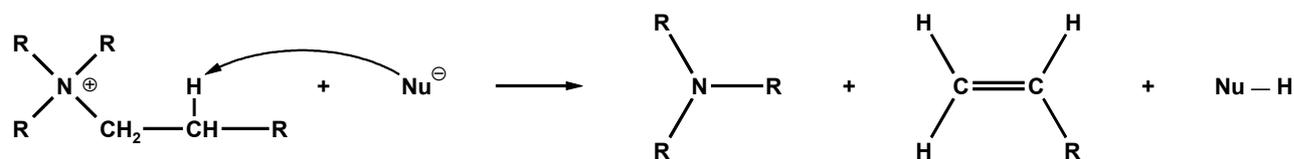
2.4.1.1. Metallfreie Initiatoren aus Tetraalkylammoniumsalzen

Reetz et. al.²³⁻²⁷ verwendeten als erstes Thiolate und C-H-acide Initiatoren wie Malonate mit Tetraalkylammonium-Gegenionen für die Polymerisation von Acrylatmonomeren in polaren Lösungsmitteln wie THF und DMF. Schema 2.3 zeigt eine kleine Auswahl der verwendeten mono-, bzw. bifunktionellen Initiatoren.



Schema 2.3: Metallfreie Initiatoren mit Tetrabutylammonium-Kationen nach Reetz, R = Et

Die Polymerisation verläuft in vielen Fällen jedoch nicht ideal, kinetische Untersuchungen zeigten Induktionsperioden, nichtlineare Zeit-Umsatz-Kurven 1. Ordnung und die Molekulargewichtsverteilungen der synthetisierten Polymere waren zum Teil sehr breit^{24,28}. Die Initiatoreffektivität ist in vielen Fällen nur sehr klein, was auf eine β -H-Eliminierung des Tetrabutylammoniumsalzes unter Bildung eines tertiären Amins und eines substituierten Alkens, die Hofmann-Eliminierung zurückzuführen ist:



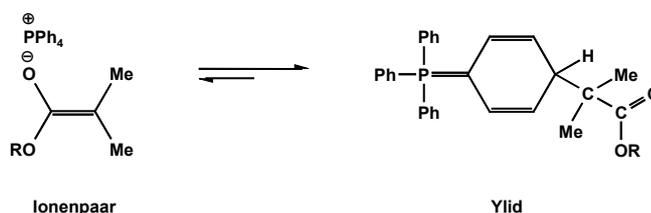
Schema 2.4: Hofmann-Eliminierung von quartären Ammoniumsalzen in Gegenwart von Nucleophilen

Um diese Nebenreaktion zu verhindern, wurde das Tetrabutylammoniumion später durch andere Kationen ersetzt, so verwendeten Seebach und Pietzonka²⁹ die sperrige, stark basische Phosphazenenbase *tert*-Butyl-P₄ zur Deprotonierung von Essigsäureethylester und verwendeten dieses Esterenolat zur Polymerisation von MMA in THF. Auf diese Weise erhielten sie ein vorwiegend syndiotaktisches PMMA mit breiter Molekulargewichtsverteilung und einem Molekulargewicht $M_n < 10000$ g/mol bei niedriger Initiatoreffektivität. Spätere Untersuchungen zeigten, daß die Base nicht stark genug ist, um eine vollständige Deprotonierung des Essigesters zu erreichen, bei einer Temperatur von -50 °C liegen nur ca. 11% deprotoniert vor³⁰. Die Polymerisation von *n*-Butylacrylat mit diesem System verläuft ebenfalls nicht ohne Nebenreaktionen, vor allem die Bildung von P₄⁺-BuO⁻ läßt auf eine Deprotonierung des Monomers unter Kettenbildung

schliessen³⁰. Erfolgreich wurde dieses System zur Polymerisation von Ethylenoxid und Siloxanen eingesetzt³¹⁻³³.

2.4.1.2. Polymerisation von (Meth)acrylaten mit Phosphoniumsalz-Initiatoren

Das metallfreie Polymerisationssystem mit Tetraphenylphosphonium-Kationen (TPP⁺) als Gegenionen wurde 1996 von Zagala und Hogen-Esch zum ersten Mal in der Literatur beschrieben³⁴⁻³⁶ und später auch von Baskaran und Müller im Strömungsrohr-Reaktor und anhand von Modells-substanzen NMR-spektroskopisch untersucht. Dieses Kation verfügt über keine β -ständigen aciden Protonen und ist somit einer Hofmann-Eliminierung nicht zugänglich und die Synthese verläuft über eine einfache Kationenaustauschreaktion. Die ersten Versuche mit diesem System wurden in einem Rührreaktor in THF mit dem Initiator Triphenylmethyl-TPP bei Temperaturen von 0 °C und +20 °C mit den Monomeren Methylmethacrylat (MMA) und n-Butylacrylat (NBA) durchgeführt, wobei man feststellte, daß es sich um eine sehr schnelle Reaktion handelt (vollständiger Monomerumsatz nach wenigen Sekunden). Um eine zu starke Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilung durch einen langsamen Mischprozeß zu vermeiden, wurde in den weiteren Experimenten das Monomer langsam zugetropft³⁷. Man erhält bei der Polymerisation von Methylmethacrylat in nahezu quantitativer Ausbeute ($x_p > 95\%$) Polymere mit enger Molekulargewichtsverteilung ($M_w/M_n < 1.2$), aber nur einer relativ geringen Initiatoreffektivität ($f \approx 0.5$). Als besonders interessant erwies sich jedoch die Möglichkeit mit diesem System auch Polyacrylate und insbesondere Polymethacrylat-b-Polyacrylat-Copolymere mit enger Molekulargewichtsverteilung und hoher Blockeffektivität zu synthetisieren. Ein entscheidender Nachteil dieses Initiators ist jedoch die geringe Lebensdauer bei höheren Temperaturen, die Halbwertszeit bei Raumtemperatur beträgt nur $t_{1/2} \approx 3 \text{ min}$ ³⁷. Spätere Untersuchungen der Reaktionskinetik im Strömungsrohrreaktor zeigten, daß die Reaktion trotz Halbwertszeiten $t_{1/2} < 1 \text{ s}$ deutlich langsamer abläuft als für ein derart großes Kation mit einem Ionenradius von ca. 5.7 Å erwartet. Eine Erklärung fand man durch die Untersuchung der Modells-substanz Lithium-Methylisobutyrat / TPP-Chlorid mittels NMR-Spektroskopie. Es zeigte sich, daß sich ein Gleichgewicht ausbildet, in dem zu ca. 99 % eine schlafende Ylid-spezies vorliegt und nur 1 % der Ketten aktiv sind. Eine derartige Ylidstruktur ist in der Literatur nicht unbekannt, sie wurden bereits 1983 von Christau et. al. für Butyllithium und Tetraphenylphosphonium-Ionen beschrieben³⁸, hier ist die Ylidbildung jedoch irreversibel.

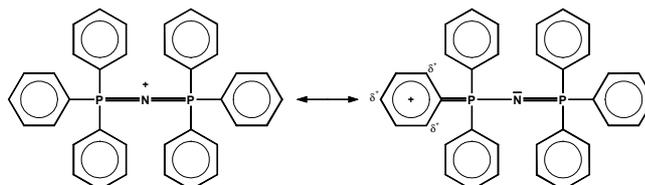


Schema 2.5: Gleichgewicht zwischen aktivem Ionenpaar und schlafender Ylidstruktur gebildet aus MiB und TPP

Noch wesentlich stärker auf der Seite des Ylids liegt das Gleichgewicht bei Verwendung von Naphtyltriphenylphosphonium-Kationen (NTP^+), hier sind nur so geringe Konzentrationen an aktiven Spezies vorhanden, daß die Polymerisation von MMA in einem Rührreaktor in siedendem THF durchgeführt werden kann und dennoch Halbwertszeiten im Bereich von Stunden besitzt. Die Auftragung des zahlenmittleren Polymerisationsgrades P_n gegen den Umsatz x_p ist trotz der für die Polymerisation von MMA ungewöhnlichen Reaktionsbedingungen linear und man erhält Polymethylmethacrylat mit Molekulargewichten bis 18000 g/mol bei einer Polydispersität unter 1.25^{39,40}.

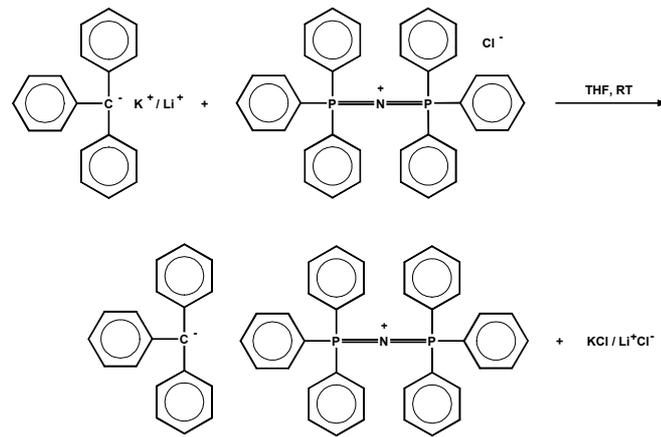
Der Gegensatz zu TPP^+ und NTP^+ ist das Tetrakis[tris(dimethylamino)phosphoranylidenamino]-phosphonium (P_5^+), ein äußerst sperriges Phosphazene-Kation und nicht zur Ausbildung von Yliden befähigt. Mit diesem Reaktionssystem gelang eine kontrollierte Polymerisation von MMA im Strömungrohr-Reaktor in einem Temperaturbereich von -20 bis $+20$ °C. Die Reaktion verläuft äußerst schnell mit Halbwertszeiten $t_{1/2} \leq 0.1$ s und nahezu linearen Zeit-Umsatz-Auftragungen 1. Ordnung, die Initiatoreffektivität beträgt jedoch nur ca. 20 %. Die ermittelten apparenten Geschwindigkeitskonstanten sind sehr groß und liegen in der Größenordnung der Polymerisation von MMA mit Natrium als Gegenion, das durch 2,2,2-Kryptand komplexiert ist. Eine Abschätzung des Anteils an freien Anionen im Reaktionsgleichgewicht ergab einen Wert $0.2 \leq \alpha \leq 0.4$. Dies wurde auch in den ^{13}C -NMR-Spektren von Ethylisobutyrat / P_5^+ deutlich, diese Modellsubstanz für eine lebendes PMMA-Kettenende zeigte eine deutliche Tieffeldverschiebung des α -Kohlenstoffs von ca. 20-25 ppm gegenüber MIBLi -Aggregaten in THF, was eine starke Ladungszunahme am aktiven Zentrum indiziert und somit die hohe Reaktivität des Reaktionssystems erklärt.

Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Bis(triphenylphosphoranylidene)ammonium-Ion (PNP^+) handelt es sich ebenfalls um ein großes, sperriges Kation, welches seine positive Ladung über alle sechs Phenylringe delokalisieren kann und somit eine niedrige Ladungsdichte und Initiatoren mit diesem Kation als Gegenion eine hohe Reaktivität besitzen sollten⁴¹. Schema 2.6 zeigt zwei mögliche Grenzstrukturen, die die vielfältigen Möglichkeiten dieses Moleküls zur Ladungsdelokalisation andeuten sollen:



Schema 2.6: Mesomere Grenzformeln für das Bis(triphenylphosphoranylidene)ammonium – Kation

Die zu den Polymerisationsexperimenten verwendeten Initiatoren wurden im Allgemeinen nach Schema 2.7 durch eine Austauschreaktion der Metallionen gegen die entsprechenden Phosphoniumionen bei Raumtemperatur synthetisiert.



Schema 2.7 : Synthese eines metallfreien Initiators durch Kation Metathese am Beispiel von Triphenylmethyl-PNP

Innerhalb weniger Sekunden nach Mischung der Reagenzien vollzieht sich eine Farbänderung, die rote Farbe des Triphenylmethylkalium (Trityl-K) verschwindet und an ihre Stelle tritt eine rötlich, braune Färbung, die den erfolgten Kation-Austausch anzeigt. Abb. 2.5 zeigt die UV-VIS Spektren von Trityl-Anionen mit Kalium und PNP als Gegenion, man erhält eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums λ_{max} um 76.2 nm, die absorbierte Strahlungsenergie nimmt damit um $\Delta E = 39.4$ kJ/mol ab.

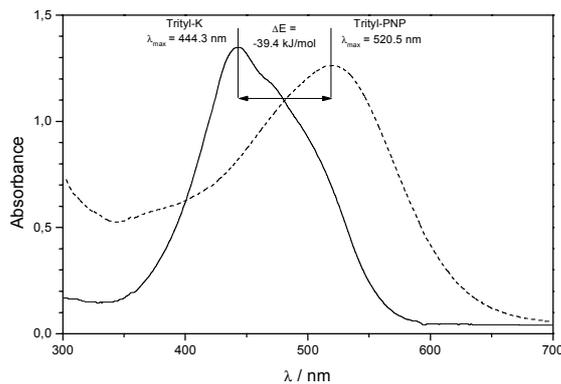


Abb. 2.5: UV-VIS Spektren von Trityl-K (—) und Trityl-PNP (---) bei Raumtemperatur in THF⁴¹

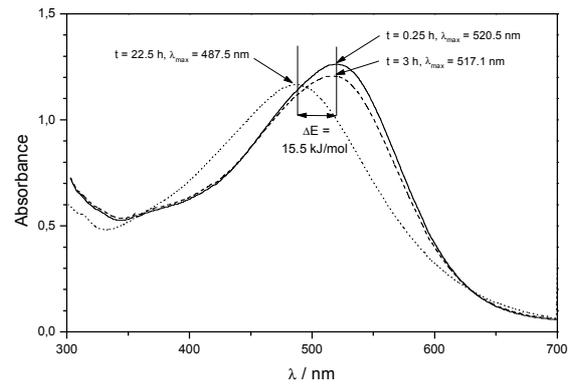
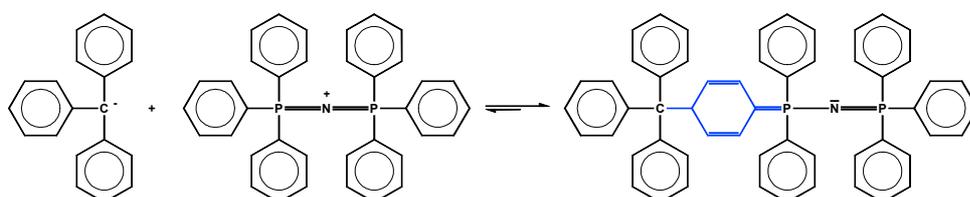


Abb. 2.6: UV-VIS Spektren von Trityl-PNP in THF bei Raumtemp. nach 0.25 h (—), 3 h (---) und 22.5 h (···)⁴¹

Diese Verschiebung des Absorptionsmaximum deutet auf eine starke Änderung der Struktur des Carbanions hin, eine Erklärung für dieses Phänomen findet sich auch hier in der Ausbildung von Ylidstrukturen. Aufgrund der TPP-ähnlichen Struktur des PNP – Kations ist in Gegenwart von geeigneten Carbanionen ebenfalls mit einer Gleichgewichtsreaktion zwischen Ionenpaaren und Yliden zu rechnen (siehe Schema 2.8).



Schema 2.8: Gleichgewichtsreaktion des Triphenylmethyl-Anions mit einem PNP-Kation zu einer Ylidstruktur

Das gebildete Ylid besitzt eine quasi-chinoide Struktureinheit, welche ein starker Chromophor ist und somit die Verschiebung des Absorptionmaximums zu größeren Wellenlängen hin bewirkt.

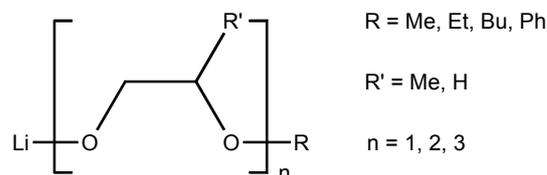
Wie erste kinetische Experimente zeigten⁴¹, liegt bei diesem Initiatorsystem das Gleichgewicht zwischen Ylid und Ionenpaar wahrscheinlich weniger stark auf der Seite des Ylids, die apparenten Geschwindigkeitskonstanten k_p für die Polymerisation von MMA liegen deutlich höher als die des TPP-Systems, aber niedriger als die von DPH-P₅. Die Zeit-Umsatz-Auftragungen 1. Ordnung für die Polymerisation von MMA sind für Reaktionstemperaturen $T_m \leq 0$ °C linear, ebenso wie die Auftragung des zahlenmittleren Polymerisationsgrades gegen den Umsatz, es handelt sich also um eine lebende und kontrollierte Polymerisation. Die Molekulargewichtsverteilungen der erhaltenen Polymere sind eng, die Polydispersitäten sind kleiner 1.2.

Die Polymerisation von Acrylaten, z.B. *n*-Butylacrylat (NBA) oder 2-Ethylhexylacrylat (EHA), gelingt nur bedingt, nach einem anfänglich sehr steilen Anstieg der Zeit-Umsatz-Kurven bricht die Reaktion bereits bei Umsätzen $x_p < 0.35$ ab. Führt man die Polymerisation von EHA im Rührreaktor eine halbe Stunde durch, so erzielt man einen Umsatz von ca. 95 %, man erhält jedoch nur niedermolekulare Polyacrylate und die Auftragung des zahlenmittleren Polymerisationsgrades P_n gegen den Umsatz x_p geht durch ein Maximum, ein deutliches Anzeichen für Übertragungsreaktionen.

In dieser Arbeit wurde versucht, das Bild dieser Initiatorklasse abzurunden und die Lücke zwischen den beiden Extremfällen, TPP⁺ und NTP⁺ Kationen als starke Ylidbildner und P₅⁺ Kationen als Nicht-Ylidbildner mittels des PNP⁺-Systems zu schliessen, welches aus vorherigen Untersuchungen als ein System mit einer Reaktivität zwischen den beiden Grenzfällen bekannt ist⁴¹ und zusätzlich die Eignung dieses Polymerisationssystems zur Synthese von AB- und ABA-Blockcopolymeren aus Methacrylaten und Acrylaten in einem Strömungsrohr-Reaktor zu untersuchen.

2.5. Polymerisation von (Meth)acrylaten in unpolaren Lösungsmitteln mit Alkoxyalkoxiden

Lithiumalkoxyalkoxide wurden von Teyssié et al.⁴²⁻⁴⁶ entdeckt und verbinden die Vorteile von Alkoxiden (μ -Ligand) und Kronenethern bzw. Kryptanden (σ -Liganden), weshalb sie auch als σ/μ -Liganden bezeichnet werden (Beispiele siehe Schema 2.9).



Schema 2.9: Alkoxyalkoxide verschiedener Struktur

Mit diesen Additiven wurde zunächst die Polymerisation von MMA mit Lithiuminitiatoren in THF bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ untersucht, wobei die besten Ergebnisse zunächst mit Lithium2-(2-methoxy)-ethoxyethoxid (LiOEEM, $n = 2$) in einem Verhältnis Additiv : Initiator $r > 5$ erzielt wurden. Man erhält in Gegenwart von LiOEEM hoch syndiotaktisches PMMA ($rr \approx 0.8$), auch wenn man zu THF / Toluol-Gemischen und sogar reinem Toluol als Lösungsmittel übergeht, ohne das Additiv hingegen erhält man in unpolaren Lösungsmitteln hoch isotaktisches PMMA ($mm \approx 0.8$). Eine lebende, kontrollierte Polymerisation mit unimodalen, engen Molekulargewichtsverteilungen und hoher Initiatoreffektivität erhält man erst für $r \approx 10$. Interessant ist, daß dieses System auch in der Lage ist primäre Acrylate wie z.B 2-Ethylhexylacrylat (EHA) kontrolliert zu polymerisieren, jedoch waren hierfür Reaktionstemperaturen $T_m = -100\text{ }^{\circ}\text{C}$ notwendig⁴⁷. Auch die Synthese von AB-, bzw. ABA-Blockcopolymeren aus MMA und EHA ist in Toluol / THF-Gemischen bei tiefen Temperaturen mit hohen Blockeffektivitäten möglich, die Polydispersitäten liegen selbst für sequentiell aufgebaute ABA-Blockcopolymeren unter Werten von 1.2⁴⁵.

Neuere Untersuchungen berichten ebenfalls von der Möglichkeit einer kontrollierten Polymerisation von n-Butylacrylat (NBA) in Gegenwart von LiOEEM, auch hier werden jedoch ein 10-facher Überschuß an Additiv und Reaktionstemperaturen von $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ in einem Toluol / THF-Mischlösungsmittel benötigt, um Polymer mit einer Polydispersität ≈ 1.3 zu erhalten⁴⁸.

Die Untersuchung von Methyl- α -Lithioisobutyrat (MiBLi) Mischungen mit LiOEEM mittels der ^{13}C -NMR-Spektroskopie als Modell des Reaktionssystems ließen auf einen neuartigen, ligandengetretenen Komplex des Typs $\text{MiB}-(\text{Li}_3(\text{OEEM})_2)^+$ schließen, er komplexiert das MiBLi also sowohl mit der Alkoholat- als auch mit der Etherfunktion, woher auch der Name σ/μ -Ligand stammt. Ab einem zweimolaren Überschuß an LiOEEM zeigte sich in einem Temperaturbereich von -60 bis $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ keine Veränderung des Komplexes, auch nicht beim Übergang von Toluol zu THF als Lösungsmittel, was für die stark komplexierende Wirkung dieses Liganden spricht. Um

allerdings eine kontrollierte Polymerisation mit engen Molekulargewichtsverteilungen zu erreichen, wird in der Praxis ein Additiv-Initiator-Verhältnis von ungefähr 10 benötigt, hier reicht ein zweifacher Überschuß nicht aus.

Nahezu gleichzeitig wurde die Polymerisation von MMA in Toluol mit Lithium-2-methoxyethoxid (LiOEM) von Marcarian im Strömungsrohr-Reaktor untersucht⁴⁹⁻⁵², die Polymerisation ist bereits in weniger als 2 s beendet und verläuft damit schneller als in einem polaren Lösungsmittel wie THF. Es zeigte sich weiterhin, dass nur dann eine kontrollierte Polymerisation mit enger MGV resultiert, wenn die Mischung der Reagenzien schnell genug erfolgt. Bereits relativ geringe Mengen an LiOEM führen zu einer starken Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit, ab einem 5-fachen Überschuß an Additiv aber ist keine Erhöhung der apparenten Geschwindigkeitskonstanten mehr festzustellen.

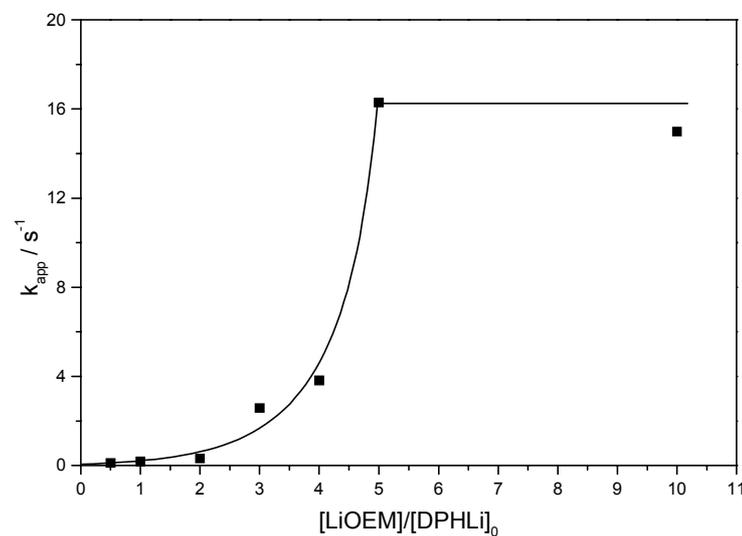


Abb. 2.7: Abhängigkeit der apparenten Geschwindigkeitskonstante k_{app} vom Verhältnis Additiv zu Initiator für die Polymerisation von MMA in Toluol im Strömungsrohr-Reaktor

Auch die Auftragung des zahlenmittleren Polymerisationsgrads gegen den Umsatz ist erst ab einem Verhältnis $r = 5$ linear, vorher ist die Kurve nach unten weggekrümmt, was durch eine ansteigende Zahl von aktiven Zentren interpretiert werden kann. Außerdem ist der hochmolekulare Polymerpeak im GPC-Eluogramm sehr breit und bimodal wenn das Verhältnis r unter 5 sinkt, für $r \geq 5$ erhält man unimodale Verteilungen und Polydispersitäten < 1.1 . Die Eluogramme zeigen meist noch oligomere Bestandteile, eine Initiatoreffektivität ≈ 1 kann nur dann berechnet werden, wenn diese zur Bestimmung des Molekulargewichts M_n in der GPC mit herangezogen werden. Verwendet man dazu nur den hochmolekularen Peak, beträgt die Initiatoreffektivität $f \approx 0.6$. Spätere Untersuchungen von Maurer⁵³⁻⁵⁶ zeigten, daß dieses Polymerisationssystem eine Kinetik besitzt, die stark von dem verwendeten Initiator abhängt. Erklärt wird dies durch ein Gleichgewicht unterschiedlich aktiver Spezies, welches zu Beginn der Polymerisation noch nicht eingestellt ist, sondern erst im

Verlauf der Polymerisation equilibriert. Bei Verwendung von EiBLi als Initiator für die Polymerisation von MMA erhält man Induktionsperioden und multimodale, breite Molekulargewichtsverteilungen, man befindet sich weit von dem Gleichgewichtspunkt entfernt. Mit DPHLi erhält man monomodale, enge Polymere, keine Induktionsperioden, aber noch oligomere Bestandteile in den Polymeren. Die Einstellung des Gleichgewichts scheint hier also bereits kurz nach Start der Polymerisation erfolgt zu sein. Startet man die Polymerisation in einem Blockcopolymerisationsexperiment mit lebenden PMMA-Ketten, so erhält man ebenfalls enge sehr Molekulargewichtsverteilungen und eine hohe Initiatoreffektivität, hier befindet sich die Polymerisation also bereits im Gleichgewichtszustand.

NMR-Untersuchungen von $\text{EiBLi} / \text{LiOEM}$ als Modellsystem für die lebenden Kettenenden bestätigen größtenteils die Ergebnisse der kinetischen Experimente, man findet Signale verschiedener $\text{EiBLi} / \text{LiOEM}$ -Aggregate in den ^{13}C - und ^6Li -NMR-Spektren, deren Lage keine Temperaturabhängigkeit zeigen, die Aggregate sind im untersuchten Temperaturbereich von -40 bis $+30$ °C also stabil und es bilden sich keine neuen Spezies. Mit steigender Temperatur tritt jedoch Koaleszenz auf, die Austauschgeschwindigkeit zwischen den verschiedenen vorhandenen Spezies nimmt deutlich zu. Mit steigendem Verhältnis Additiv / Initiator findet man einen deutlichen Tieffeldshift des α -Kohlenstoffs (aktives Zentrum), die negative Ladung nimmt dort also zu, was sich in einer erhöhten Reaktivität und damit höheren Polymerisationsgeschwindigkeiten ausdrückt.

Dieses System ist auch in der Lage Acrylate wie z.B. *tert*-Butylacrylat (TBA) und n-Butylacrylat (NBA) in Toluol bis zu Temperaturen $T \approx 0$ °C kontrolliert und lebend mit Initiatoreffektivitäten $f \approx 0.75$ zu polymerisieren, die erhaltenen Polyacrylate haben eine unimodale MGW und Polydispersitäten < 1.2 . Als geeignetstes Reaktionssystem stellte sich hierfür Trimethylsilylmethylithium (TMSMLi) mit einem 5-fachen Überschuß an LiOEM heraus. Wie in der Polymerisation von MMA scheinen auch hier Gleichgewichte zwischen verschiedenen aktiven Spezies eine große Rolle zu spielen. Zudem gelang die Synthese von PMMA-b-PNBA-Copolymeren mit einer Polydispersität < 1.3 und hohen Blockeffektivitäten bei einer Temperatur von 0 °C⁵⁶.

Da dieses Reaktionssystem bis auf die geeigneten Initiatoren aus preisgünstigen Komponenten besteht und in unkritischen, unpolaren Lösungsmitteln wie z.B. Toluol oder Ethylbenzol durchgeführt werden kann, wurde auch an einen industriellen Einsatz der Methode zur Synthese von Spezialpolymeren in Rohrreaktoren gedacht. Ein besonderes Interesse galt hier der Synthese von SBM-Triblockcopolymeren, die z.B. als thermoplastische Elastomere, als schlagzähigkeitsverbessernde oder verträglichkeitsvermittelnde Polymeradditive verwendet werden können. Dieses Reaktionssystem hat den Vorteil, daß hier die Polymerisation des MMAs in Toluol durchgeführt wird und nicht, wie sonst üblich, in einem polaren Lösungsmittel wie THF. Bisher wurde das Styrol

und Butadien in einem unpolaren Lösungsmittel polymerisiert, um einen hohen Anteil an 1,4-Polybutadien zu erhalten und erhöhte dann die Polarität durch Zugabe von THF, um anschließend bei tiefen Temperaturen das MMA auf den Polystyrol-b-Polybutadien-Precursor aufzublöcken²². Bei Verwendung des Alkoxyalkoxid-Systems zur Polymerisation des MMAs kann dieser Zwischenschritt entfallen und die Precursorlösung direkt als Initiator eingesetzt werden.

Ein Ziel dieser Arbeit war es darum, die Polymerisation von MMA mit DPHLi / LiOEM bei hohen Monomerkonzentrationen auf Nebenreaktionen zu untersuchen und eine Strategie zur optimalen Synthese von SBM-Blockcopolymeren mit dem LiOEM-Polymerisationssystem zu entwickeln.

3. Experimentelle Methoden

3.1. Reagenzien

3.1.1. Lösungsmittel, Abbruchmittel, Standards und Schutzgas

Lösungsmittel: Tetrahydrofuran (THF) und Toluol (BASF AG, Ludwigshafen) wurden zunächst über eine 2 m Silbermantelkolonne fraktioniert destilliert und anschließend in einer Umlaufdestille über Kalium unter Rückfluss gekocht. Das vorgereinigte Lösungsmittel wurde in einen Vorratskolben an der Vakuumlinie überführt, entgast und über Kalium/Natrium-Legierung (3:1) gerührt, bis die charakteristische Blaufärbung auftrat. Toluol wurde zusätzlich mit Benzophenon versetzt.

Abbruchmittel: Zur Termination einer lebenden Polymerisationslösung wurde Methanol / Eisessig (9:1 v/v) verwendet, welches entweder über die Abbruchdüse des Strömungsrohrreaktors oder direkt mit einer Pipette (Rührreaktor) zugegeben wurde.

Interne Standards: n-Octan und n-Decan (Aldrich) wurden über Kalium/Natrium-Legierung gerührt, entgast und in eine Ampulle überkondensiert.

Schutzgas: Zum Schutz der Polymerisationslösung gegen die äußere Atmosphäre wurde Stickstoff (Linde, Reinheitsgrad 5.0) verwendet, welches durch Einleitung in mit Ketyl-Lösung gefüllten Gaswaschflaschen von Wasser- und Sauerstoffspuren gereinigt wurde.

3.1.2. Initiatoren

Butyllithium (BuLi) wurde in den Isomeren *n*-, *s*-, und *t*-Butyllithium als 1.3 – 1.6 M Lösung in Hexan, Cyclohexan oder Pentan (Aldrich, Acros) als Reagenz oder Initiator ohne weitere Reinigung eingesetzt, der Gehalt an Carbanionen wurde durch eine Doppeltitration nach Gilman⁵⁷ gegen HCl bestimmt.

Trimethylsilylmethylolithium (TMSMLi) wurde als 1.0 M Lösung in Pentan (Aldrich) ohne weitere Reinigung eingesetzt, die Konzentrationsbestimmung der Lösung erfolgte ebenfalls durch die Gilman-Doppeltitration.

Methyl- α -lithioisobutyrat (MiBLi), Ethyl- α -lithioisobutyrat (EiBLi) wurden nach einer Synthesvorschrift von Lochmann und Lim⁵⁸ aus dem entsprechenden Isobuttersäureester und Lithiumdiisopropylamid dargestellt:

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

Reaktionsführung: 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 eingeeengt 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).

Triphenylmethylkalium (Trityl-K) und Triphenylmethyllithium (Trityl-Li) wurden nach folgender Methode dargestellt:

Reagenzien: Triphenylmethan (Aldrich, 99 %, durch Sublimation gereinigt), Kalium/Natrium Legierung (3:1), n-Butyllithium (Aldrich, 1.6 M Lösung in Hexan), THF, Hexan (Über Kalium/Natrium Legierung gerührt, entgast und destilliert).

Reaktionsführung: Man löst 5 g Triphenylmethan in ca. 20 ml trockenem THF und fügt dieser Lösung Kalium/Natrium Legierung zu, die einen deutlichen Überschuss an Kalium bezogen auf das Triphenylmethan enthält. Man rührt ca 24 h bei Raumtemperatur, filtriert die überschüssige Legierung über eine Fritte ab und gibt der tiefroten Lösung solange trockenes Hexan zu, bis ein feiner Niederschlag ausfällt. Nach 2-3 Tagen haben sich rote, glänzende Nadeln gebildet, welche abfiltriert, mit wenig Hexan gewaschen und an der Vakuumlinie getrocknet werden.

Bei der Darstellung von Triphenylmethyllithium wird die Metallierung mit einem geringen Unterschuss an n-Butyllithium durchgeführt, die weitere Aufarbeitung erfolgte wie bei Triphenylmethylkalium. Man erhält Trityl-Li als oranges Pulver.

1,1-Diphenylhexyllithium (DPHLi) wurde nach einer Vorschrift von A. Maurer⁵⁶ durch eine Additionsreaktion von n-Butyllithium mit 1,1-Diphenylethylen (DPE) in Hexan hergestellt:

Reagenzien: DPE (entgast, mit n-BuLi bis Rotfärbung antitriert, im Hochvakuum destilliert), n-BuLi (Aldrich, 1.6 M Lösung in Hexan), olefinfreies n-Hexan (Über Kalium/Natrium Legierung gerührt, entgast und destilliert).

Reaktionsführung: Ungefähr 10 g DPE werden in ca. 20 ml olefinfreien Hexan mit einem geringen Unterschuss an n-BuLi versetzt und mehrere Tage gerührt, bis ein orangeroter Niederschlag ausfällt. Fällt das entstandene DPHLi nicht aus, so ist die eingesetzte Menge an Alkylolithium zu gering und muss erhöht werden. Das Produkt wird abfiltriert, durch mehrfaches Waschen mit olefinfreien Hexan von unreaktierten DPE befreit und abschließend an der Vakuumlinie getrocknet.

3.1.3. Additive

Bis(triphenylphosphoranyliden)ammoniumchlorid (PNPCL) und Tetraphenylphosphoniumchlorid (TPPCL) (Aldrich, 97 %) wurden über Nacht unter Rühren bei 80 °C im Hochvakuum getrocknet und anschließend in der Glove-Box aufbewahrt. Zur endgültigen Reinigung wurden die Salze mit Lösungsmittel aufgeschlämmt und mit dem zu verwendenden Initiator austitriert, bis die Lösung gerade noch farblos bleibt, anschließend wird das Salz mit reinem Lösungsmittel gewaschen.

Arylsubstituierte Triphenyl(aryl)phosphoniumhalogenide wurden nach einer allgemeinen Vorschrift von Horner et.al⁵⁹ synthetisiert:

In einer dickwandigen Ampulle wird ein Gemisch aus 20 mMol tertiären Phosphin, 10 ml feingepulvertem, gut getrocknetem Nickelhalogenid und 40 mMol Arylhalogenid 3 Stunden auf 200 °C erhitzt. Die erkaltete Schmelze wird in heißem Wasser gelöst, wobei der entstandene Komplex in Phosphonium-, Nickel- und Halogenidionen zerfällt. Die wäßrige Lösung wird mit Diethylether extrahiert, um nichtumgesetztes Phosphin und Arylhalogenid zu entfernen. Dann schüttelt man das Phosphoniumsalz mit Chloroform oder Methylenchlorid aus und trennt die organische Schicht ab. Der Rückstand dieses Auszugs wird aus Wasser, dem Aktivkohle zugesetzt wird, umkristallisiert.

Lithium-2-methoxyethoxid (LiOEM) wurde nach einer Reaktionsvorschrift von A. Maurer⁵⁶ durch direkte Metallierung des entsprechenden Alkohols mit Butyllithium dargestellt:

Zur Synthese von Lithium-2-methoxyethoxid wird n-Butyllithium bei 0 °C unter Stickstoffatmosphäre langsam zu einer verdünnten Lösung aus Toluol und 2-Methoxyethanol (Aldrich, 99+ %) getropft. Ein geringer Zusatz von 1,1-Diphenylethylen als Farbindikator zeigt durch Auftreten einer gelben bis rötlichen Färbung, verursacht durch gebildetes DPHLi, die vollständige Umsetzung des Alkohols mit dem Lithiumorganyl an.

3.1.4. Monomere

Methylmethacrylat (MMA), t-Butylmethacrylat (TBMA), n-Butylacrylat (NBA), t-Butylacrylat (TBA) und Styrol (alle Monomere BASF AG) wurden bei vermindertem Druck unter Zusatz von Stabilisator (Irganox[®], Ciba-Geigy) über eine Vigreux-Kolonnen fraktioniert destilliert und anschliessend über Irganox[®] und Calciumhydrid gerührt und entgast. Das so gereinigte Monomer wird unter eigenem Dampfdruck bei -20 °C aufbewahrt und bei Bedarf vor Durchführung einer Polymerisation frisch destilliert.

2-Ethylhexylacrylat (EHA, BASF AG) und Cyclohexylmethacrylat (CHA, Aldrich) wurden ohne vorherige Destillation über Irganox[®] und CaH₂ gerührt, entgast und bei -20 °C aufbewahrt. Vor der Verwendung wurden diese Monomere im dynamischen Hochvakuum an der Vakuuminlinie in eine Ampulle überkondensiert und in der Glove-Box über eine geringe Menge neutrales Aluminiumoxid (Woelm, bzw. ICN-Biomedicals, Aktivitätsstufe 1) gesäult.

1,3-Butadien (Bd 99.5 %, Gerling Holz + Co) wurde zum Vortrocknen und zum Entfernen des Stabilisators durch zwei Edelstahlsäulen gefüllt mit Molekularsieb (3Å, 8-12 mesh, Acros) und mit Aluminiumoxid (aktiviert, basisch, 50-200 Micron, Acros) geleitet. Die Hauptreinigung erfolgte durch Einkondensieren des Monomeren in einen 250 ml Druckreaktor (Büchi Miniclave) in dem es vor Verwendung zur Polymerisation mindestens 24 h unter Eigendruck bei Raumtemperatur mit Dibutylmagnesium gerührt wurde.

3.2. Polymerisationsreaktoren

3.2.1. Strömungsrohr-Reaktor (Flow Tube Reactor, FTR)

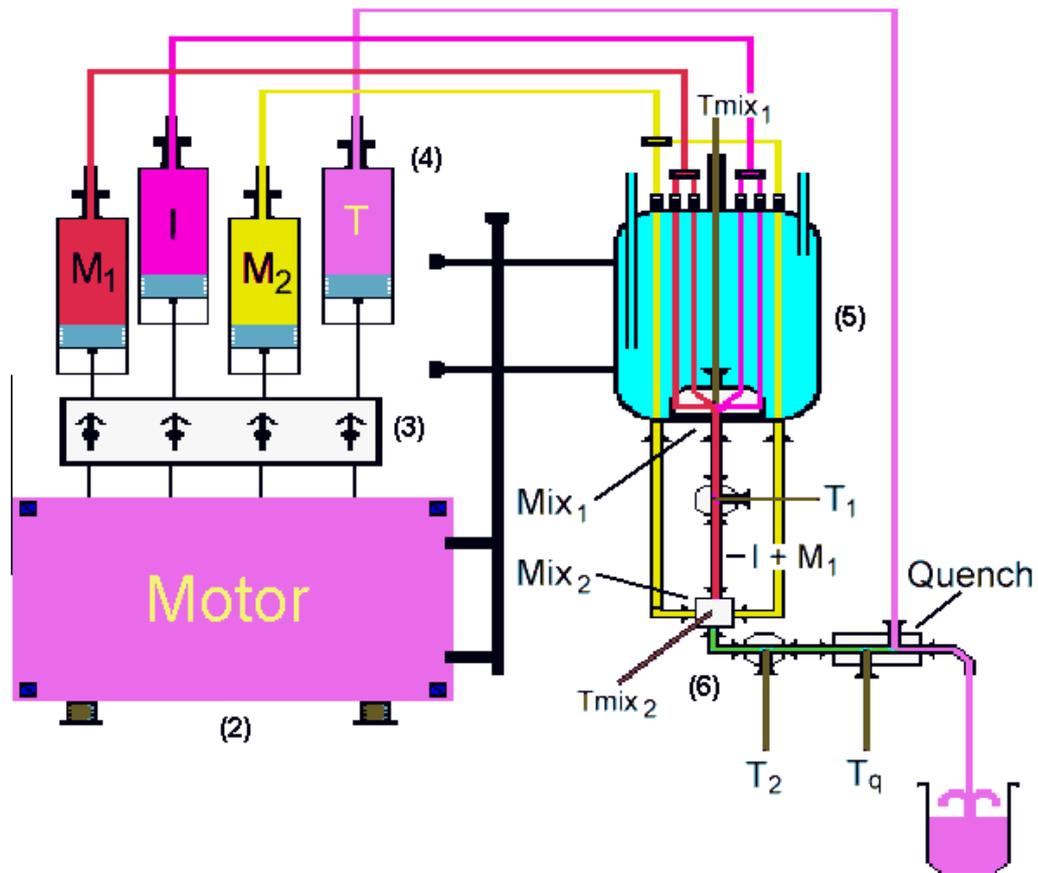
Ein Strömungsrohr ermöglicht die kontrollierte Durchführung sehr schneller Reaktionen mit Halbwertszeiten im Millisekunden- bis Sekundenbereich. Erstmals wurde es 1923 von *Hartridge und Roughton*⁶⁰ zur kinetischen Untersuchung der Hämoglobin-Sauerstoff-Reaktion und später von *G.V. Schulz et al.*^{61,62} zur Untersuchung der anionischen Polymerisation von Styrol eingesetzt. Baskaran verwendete den Strömungsrohr-Reaktor zur Aufklärung der Einflüsse verschiedener Additive wie TMEDA oder Lithiumperchlorat auf die Polymerisationskinetik von (Meth)Acrylaten sowie für die Untersuchung der anionischen Polymerisation dieser Monomere mit "metallfreien" Tetraphenylphosphonium-Initiatoren⁶³⁻⁶⁵. *X. Marcarian*⁵⁰ und *A. Maurer*⁵⁶ untersuchten die Kinetik der anionischen Polymerisation von (Meth)Acrylaten in Toluol in Gegenwart von Alkoxyalkoxiden unter Verwendung des auch in dieser Arbeit benutzten Strömungsrohr-Reaktors. Aber auch für die kontrollierte und kontinuierliche Synthese von Polymeren im technischen Maßstab mittels schneller (ionischer) Mechanismen gewinnt es steigende Bedeutung.

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

$$\tau = l \cdot \Omega / Q \quad \text{Gl. 3.1}$$

Entlang des Rohres stellt sich rasch ein stationäres Konzentrationsprofil ein, d.h. jedem Punkt entlang des Rohres entspricht eine stationäre Konzentration. Es ist jedoch zu beachten, daß sich erst ein konstanter Fluß einstellt, nachdem das komplette Rohr (mit Abbruchdüse und Abflußrohr) geflutet ist und dann erst mit der Probenentnahme begonnen werden kann. Am Ende des Rohres kann die Reaktion bei Bedarf durch ein geeignetes Reagenz abgebrochen werden. Gegenüber einem herkömmlichen diskontinuierlichen Rührkesselreaktor (im Labormaßstab: Rundkolben-Reaktor) hat ein Strömungsrohr-Reaktor zwei entscheidende Vorteile: Er kann kontinuierlich betrieben werden und der Reaktor kann nicht infolge lokaler Überhitzungen durchgehen.

1940 wurde das Prinzip durch *Chance* zum stopped-flow Verfahren modifiziert. Am Ende des Rohrs befindet sich hier eine Durchflußzelle in einem schnell ansprechenden Photometer, z.B. ein UV- oder FT-IR-Spektrometer. 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.



Schema 3.1: Strömungsrohr-Reaktor mit 4 Glaszylindern und motorgetriebenen PEEK-Kolben

- (1) Steuereinheit für Auf- und Abwärtsbewegung der Kolben, Flußgeschwindigkeitskontrolle und Druckanzeige
- (2) Antrieb bestehend aus Motor, Getriebe und Spindelstangen
- (3) 3-Wege Ventile zur Umschaltung zwischen Befüllen und Entleeren der Glasbüretten
- (4) Glasbüretten mit PEEK-Kolben
- (5) Thermostatisierungseinheit für Initiator und Monomerlösung mit 4-Wege-Mischdüse und Thermoelement
- (6) Strömungsrohr mit Misch / Abbruchdüse(n) und Thermoelement(en)

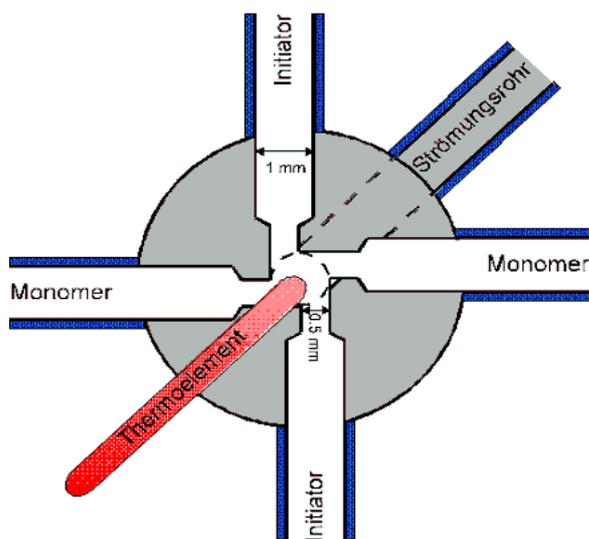
Die in dieser Arbeit verwendete Apparatur (Schema 3.1) stellt eine wesentliche Weiterentwicklung des Konzepts von *G.V. Schulz et al.*⁶² dar. Sie ist vollständig modular unter Verwendung handelsüblicher HPLC-Komponenten aufgebaut und besitzt 2-4 Büretten aus Präzisionsglas (Volumen je 70 ml, zulässiger Maximaldruck 15 bar) mit Kolben aus chemisch resistentem PEEK-Material, die durch einen elektronisch gesteuerten Motor mittels einer Spindelstange angetrieben werden. Durch diese Antriebsart lassen sich äußerst pulsationsarme Flüsse, sowohl bei niedrigen als auch bei hohen Flußgeschwindigkeiten erzielen, ein Kriterium, das herkömmliche HPLC Kolben- oder Zahnradpumpen im Normalfall nicht erfüllen.

Mit Hilfe von HPLC-Dreiwegeventilen werden die Büretten mit den Reaktionslösungen gefüllt. Die ersten zwei Kolben (Initiator- und Monomerlösung) führen über eine Thermostatisierungseinheit zu der Hauptmischdüse und von dort in das Strömungsrohr, eine Stahlkapillare mit variabler Länge und Durchmesser (innerer Durchmesser $\phi_i = 1$ mm, Querschnitt $\Omega = 8 \cdot 10^{-3}$ cm²; $\phi_i = 2$ mm, $\Omega =$

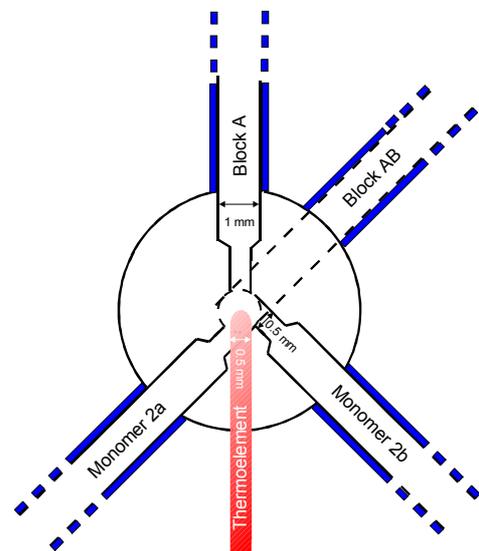
0,03142 cm²). Durch Einstellung der Flußrate ($2 \leq Q \leq 5 \text{ cm}^3/\text{s}$), Rohrlänge ($4 \leq l \leq 500 \text{ cm}$) und Rohrdurchmesser d ($1 \leq d \leq 2 \text{ mm}$) kann die Aufenthaltszeit im Rohr (= Reaktionszeit) zwischen ca. $2 \text{ ms} \leq \tau \leq 15 \text{ s}$ variiert werden. Die gesamte Apparatur ist so konstruiert, daß unter inerten Bedingungen, d.h. unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff der Außenatmosphäre gearbeitet werden kann. Da bei großen Rohrlängen, tiefen Temperaturen und hochviskosen Lösungen (Blockcopolymerisationen) hohe Drucke auftreten können, erlaubt ein Druckaufnehmer den Druck vor der Mischdüse zu messen, ihn 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 Meßsoftware⁶⁶ an einem PC graphisch angezeigt und gespeichert werden.

3.2.1.1. Die Mischdüse

Die Hauptmischdüse ist in Form eines Vierdüsenmischers mit tangentialer Zuführung konstruiert und gewährleistet dadurch sehr geringe Mischzeiten ohne großen Gegendruck aufzubauen. Schema 3.2 stellt eine Aufsicht auf die Mischdüse dar, das Volumen der Mischdüse beträgt ca. 1 μl . Von oben stößt ein Thermoelement in den Mischdüsenraum und gestattet die Verfolgung der Mischungstemperatur. Nach hinten, d.h. in die Papierebene hinein, befindet sich der Anschluß an das eigentliche Strömungsrohr in dem die gewünschte Reaktion stattfindet.

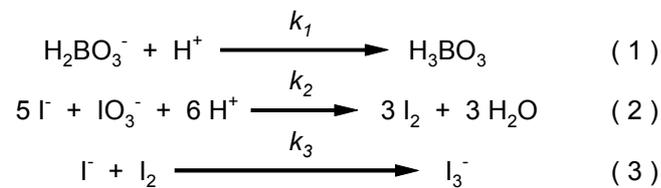


Schema 3.2: 4-Wege-Tangentialmischdüse für die Homopolymerisation



Schema 3.3: 3-Wege-Tangentialmischdüse zur Durchführung von Blockcopolymerisationen

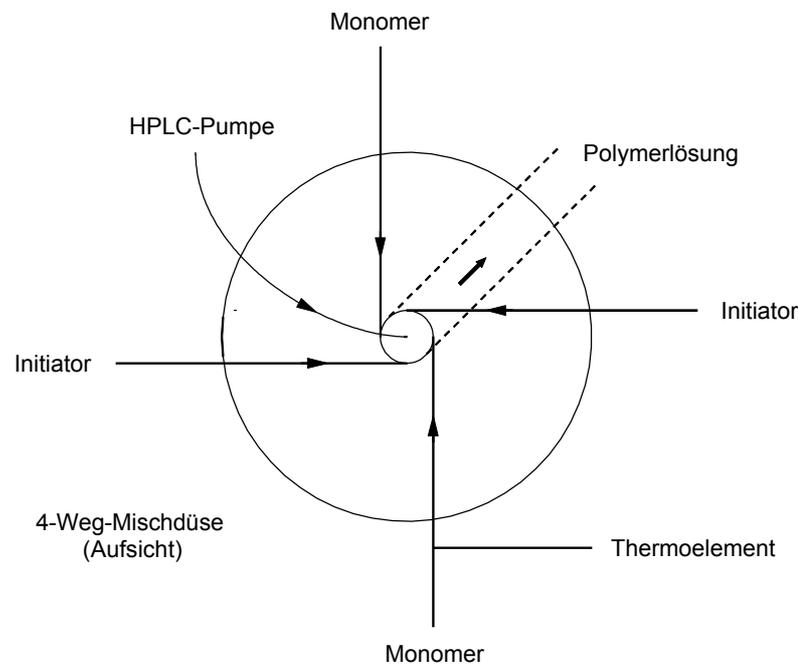
Die Mischzeiten wurden anhand zweier parallel verlaufender Konkurrenzreaktionen bestimmt, wobei in der zweiten Reaktion das gemeinsame Reagenz (hier H^+) langsamer verbraucht wird als in der ersten (diffusionkontrollierte Säure-Base Reaktion). Das Reaktionsprodukt aus der langsamen Reaktion (hier I_2) gibt Aufschluß über den Ablauf des Mischprozesses⁵⁰.



Schema 3.4: Konkurrenzreaktionen zur Bestimmung der Mischzeiten der 4-Wege-Mischdüse

Hierzu wird in der Mischdüse eine Lösung aus I^- , IO_3^- , H_2BO_3^- (molares Verhältnis ca. 10 : 1 : 5-10) mit einer Säure (z.B. H_2SO_4 oder HCl) gemischt, die eine geringfügig niedrigere Konzentration an Protonen enthält als die andere Lösung H_2BO_3^- . Für den Grenzfall perfekter Mischung der beiden Lösungen sind die Protonen der Säure sofort im Mischvolumen der Düse homogen verteilt und reagieren mit dem Borat zur Orthoborsäure ab (Reaktion 1). Da die Reaktion von Iodat mit H^+ zu Iod wesentlich langsamer abläuft ($k_2 \ll k_1$), kann bei perfekter Mischung somit kein Iod gebildet werden da die Protonen bereits vorher vollständig von den Borat-Anionen konsumiert werden. Ist die Mischung jedoch langsam, so findet man im Mischvolumen Domänen mit einer lokalen Überkonzentration an H^+ bezogen auf die Borat-Ionen, d.h. nach Neutralisation der Base in einem solchen Volumenelement sind noch überschüssige Protonen vorhanden, die mit den Iodat-Ionen zu Iod reagieren können. Der Gehalt an gebildetem Iod nach der Mischdüse ist damit direkt mit dem Mischungszustand der beiden Lösungen verknüpft und erlaubt so eine Abschätzung der Effektivität der Mischung auf mikroskopischer Ebene. Die Iodkonzentration wird bestimmt durch Messung der UV-Absorption des gebildeten I_3^- Ions (Reaktion 3, $k_2 \ll k_3$), welches eine charakteristische braune Farbe mit einem Absorptionsmaximum $\lambda_{\text{max}} = 353 \text{ nm}$ zeigt. Anhand dieser I_3^- -Konzentration kann unter Verwendung von physikalischen Modellen, auf die hier nicht weiter eingegangen werden soll, die Mischzeit der Lösungen in der untersuchten Mischdüse bestimmt werden. Für die in dieser Arbeit verwendete Mischdüse ergaben sich mit dieser Methode Mischzeiten $t_{\text{mix}} < 1 \text{ ms}$. Da diese Zeit kleiner als die Halbwertszeiten der untersuchten Polymerisationsreaktionen ist, ist somit eine Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilungen der synthetisierten Polymere durch langsame Mischung der Reaktanden ausgeschlossen.

Um den Strömungsrohr-Reaktor auch für die Polymerisation hochviskoser Lösungen, z.B. bei hohen Monomerkonzentrationen, nutzen zu können, wurde die Standard 4-Wege-Mischdüse (Schema 3.2) später um eine Spülvorrichtung erweitert. Mittels einer Spülleitung kann mit einer handelsüblichen HPLC-Pumpe, gefüllt mit dem im Experiment verwendeten Lösungsmittel, die Mischkammer und das nachfolgende Reaktionsrohr gespült werden, wenn durch zu hohen Druckaufbau ein Durchpressen der Polymerlösung mit dem Strömungsrohr-Reaktor selbst nicht mehr möglich ist. Schema 3.5 zeigt die modifizierte Mischdüseneinheit.



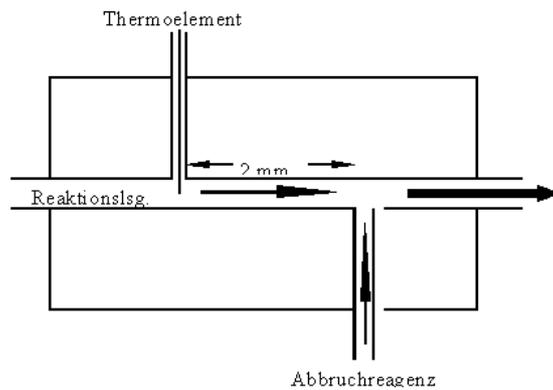
Schema 3.5: Modifizierte 4-Wege-Mischdüse mit Spülvorrichtung für hochviskose Polymerlösungen

Die Spüleleitung ist direkt an den Anschluß für das Thermoelement der Mischkammer angebracht, die Messung der Mischtemperatur findet nun kurz vor der Mischkammer in einer Monomerzuleitung statt. Da die Distanz zwischen Misch- und Temperaturbestimmungsort nur einige Millimeter beträgt und in der Mischkammer nur eine minimale Polymerisationswärme frei wird, kann der Temperaturfehler durch diese Modifikation vernachlässigt werden.

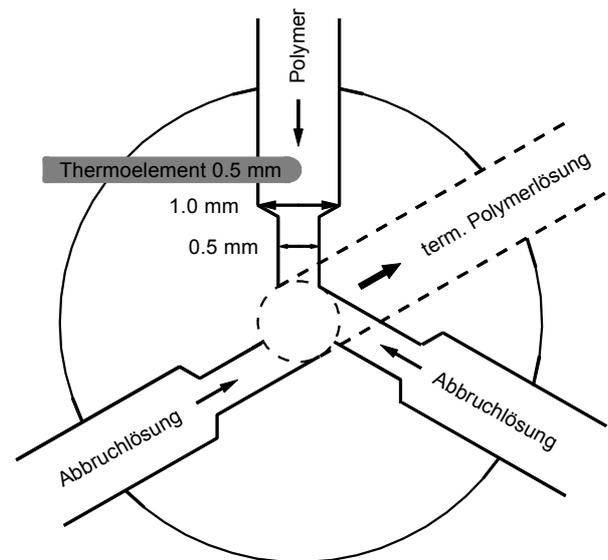
3.2.1.2. Die Abbruchdüse

Die Abbruchdüse ist so konstruiert, daß die Reaktionslösung beim Abbruchvorgang vollständig mit Abbruchmittel durchmischt wird und ein Abbruch durch Luftsauerstoff mit eventueller Kopplung von Ketten ausgeschlossen ist. Außerdem muß auch die Abbruchzeit kleiner als die Halbwertszeit der Polymerisation sein, damit alle Polymermoleküle einer Probe die gleiche "Lebensdauer" besitzen, eine Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilung durch langsame Termination der lebenden Polymerketten also ebenfalls ausgeschlossen werden kann.

Schema 3.6 zeigt die 2-Wege Version einer älteren Abbruchdüse, bei der das Thermoelement 2 mm versetzt, vor dem Abbruchmittelzulauf plaziert ist und das Abbruchmittel orthogonal der Reaktionslösung zugeführt wird. Aufgrund der Strömungsrichtung im Rohr ist eine Beeinflussung des Thermoelements zur Messung der Abbruchtemperatur durch das Abbruchmittel mit Raumtemperatur praktisch nicht gegeben. Der Fehler der entsteht, wenn der wahre Abbruchsort 2 mm später folgt, ist vernachlässigbar. Eine drastische Temperaturveränderung auf diesen 2 mm ist selbst für kurze Rohrlängen ausgeschlossen.



Schema 3.6: Einfache 2-Wege-Abbruchdüse mit orthogonaler Mischgeometrie



Schema 3.7: 3-Wege-Abbruchdüse mit tangentialer Mischgeometrie

Da jedoch Zweifel bezüglich einer genügenden Mischeffektivität dieses Düsentyps bestand, wurde später als Abbruchdüse eine 3-Wege Mischdüse mit tangentialer Zuführung der Reaktanden verwendet (siehe Schema 3.7). Diese Mischdüse entspricht dem vorher beschriebenen modifizierten 4-Wege Mischer (Schema 3.5), besitzt aber nur drei Zuführungen, eine für die Reaktionslösung und zwei für das Abbruchmittel. Da die Mischzeiten dieses Mischdüsentyps nur geringfügig über denen des 4-Wege Mixers liegen kann somit eine Molekulargewichtsverbreiterung durch langsame Termination ausgeschlossen werden.

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 werden können, ist es möglich die Temperaturentwicklung zu verfolgen. Für Temperaturen $> 0\text{ }^{\circ}\text{C}$, verläuft die Reaktion praktisch adiabatisch, somit ist die Temperaturerhöhung direkt proportional zum Umsatz. 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 mit einem Durchmesser von 0.5 mm ca. 25 ms.

Des Weiteren sind die Thermodrähte durch einen Stahlmantel gegen Oxidation, Korrosion, chemische Verunreinigung und elektrische Störgrößen geschtzt und widerstehen so auch größeren mechanischen Beanspruchungen.

Die Temperatur-Spannungscharakteristik verläuft im verwendeten Temperaturbereich nahezu linear, die durchschnittliche Thermospannung beträgt ca. 40 $\mu\text{V}/\text{K}$ (Abb. 3.1).

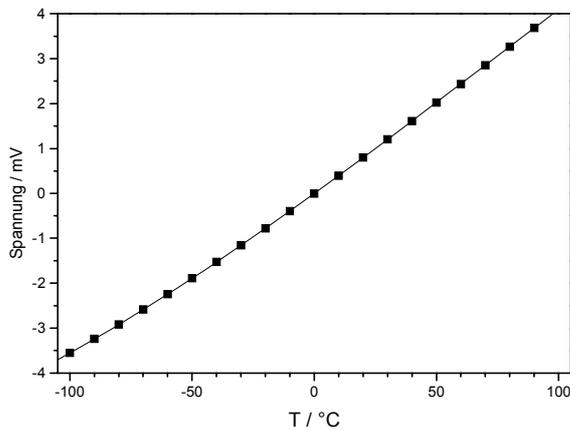


Abb. 3.1: Spannungskarakteristik der Chromel-Alumel Thermoelemente (Typ K, Philips)

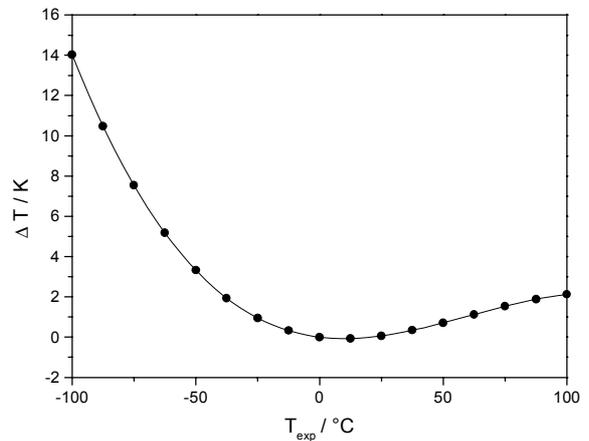


Abb. 3.2: Abweichung zwischen experimenteller und realer Temperatur im Bereich von -100 bis $+100$ °C

Um eine exakte Temperaturmessung zu erhalten, ist die Art der Umsetzung der Thermospannungen in die Temperaturwerte durch das Messinterface zu beruckichtigen und entsprechend zu korrigieren. In dem verwendeten Gerät wurde der Spannungsbereich von -4 bis $+4$ mV linear einem Temperaturbereich von -100 °C bis $+100$ °C zugeordnet. Bei einer anliegenden Thermospannung von -4 mV gibt das Interface eine experimentelle Temperatur von -100 °C aus, die reale Temperatur laut Herstellerdaten liegt jedoch bei -114.0 °C. In Abb. 3.2 ist die Abweichung zwischen experimenteller und realer Temperatur $\Delta T = T_{exp} - T_{real}$ für den Bereich zwischen -100 bis $+100$ C aufgetragen. Wie man sieht, beträgt die Abweichung in der relevanten Temperaturspanne zwischen -25 und $+25$ °C maximal 1 Kelvin und ist somit eigentlich vernachlaigbar, dennoch wurden die erhaltenen experimentellen Werte mittels folgender Gleichung (Anpassung mit einem Polynom 3. Ordnung) in reale Temperaturwerte umgerechnet:

$$T_{real} = T_{exp} - \Delta T, \quad \Delta T = -1.5E-2 T_{exp} + 8.1E-4 T_{exp}^2 - 4.46E-6 T_{exp}^3 \quad \text{Gl. 3.2}$$

3.2.1.4. Bestimmung der mittleren effektiven Temperatur

Um exakte kinetische Daten einer Polymerisationsreaktion zu gewinnen ist die genaue Bestimmung der Reaktionstemperatur von großer Bedeutung. Idealerweise würde die Polymerisationsreaktion unter isothermen Bedingungen geführt, dies ist hier jedoch aufgrund der innerhalb sehr kurzer Zeitspannen produzierten großen Wärmemengen nicht möglich. Um dennoch möglichst genaue Aussagen über die Reaktionstemperatur machen zu können, isoliert man das Strömungsrohr und

arbeitet unter adiabatischen Reaktionsbedingungen. In diesem Fall kann die effektive Temperatur eines Polymerisationsexperiments mit Hilfe der aufgezeichneten Temperaturen von Mischdüse T_m und Abbruchdüse T_q berechnet werden. Der Temperaturanstieg zwischen diesen beiden Düsen entspricht dem Wärmeaustausch mit der Umgebung ΔT_{trans} und der Reaktionsexothermizität ΔT_{exo}

$$\Delta T = \Delta T_{trans} + \Delta T_{exo} \quad \text{Gl. 3.3}$$

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

$$\Delta T \approx \Delta T_{exo} \quad \text{Gl. 3.4}$$

Somit ergibt sich für den Temperaturdifferenz zwischen Misch- und Abbruchdüse:

$$\Delta T = T_q - T_M \approx \Delta T_{exo} \quad \text{Gl. 3.5}$$

ΔT_{exo} ist proportional zum Umsatz:

$$\Delta T_{exo} = h \cdot [M]_0 \cdot x_p \quad \text{Gl. 3.6}$$

$$h = \frac{\Delta H_p}{\rho \cdot c_p} \quad \text{Gl. 3.7}$$

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

Mit der Kenntnis des Parameters h ist es prinzipiell möglich, den Umsatz einer Polymerisationsreaktion kalorimetrisch zu bestimmen. Für die effektive Reaktionstemperatur wurde folgender Zusammenhang gefunden⁶²:

$$\Delta T_{eff} = T_m + z(x_p) \cdot \Delta T \quad \text{Gl. 3.8}$$

Für $x_p < 0.7$ beträgt der Faktor $z \approx 0.55$ für $x_p > 0.7$ zwischen 0.6 und 1. Bei genauer Kenntnis des Umsatzes kann der Faktor $z(x_p)$ und damit die exakte effektive Temperatur nach folgender Gleichung berechnet werden⁶²:

$$z = \frac{1}{x_p} + \frac{1}{\ln(1-x_p)} \quad \text{Gl. 3.9}$$

Die mittlere effektive Temperatur einer kompletten Versuchsserie bei einer definierten Mischdüsentemperatur wird als arithmetisches Mittel der einzelnen effektiven Proben temperaturen berechnet.

$$T_{eff} = \sum \frac{T_{eff,i}}{n} \quad \text{Gl. 3.10}$$

3.2.1.5. Temperaturmeßfehler

Die möglichen Fehler in der Temperaturbestimmung durch die verwendeten Thermoelemente sind i.a. als recht gering einzuschätzen, Fehler können vor allem durch die folgenden Einflüsse entstehen:

a) *Inhomogenitäten der Thermoelemente*

Durch mechanische Beanspruchung wie Biegen, Knicken oder Verjüngen kann sich das Gefüge der Thermoelemente und damit die Charakteristik der Thermospannung ändern.

b) *Unzureichender Wärmeaustausch*

Um einen hinreichenden Wärmeaustausch zwischen Thermoelement und umgebendem Medium zu erreichen muß die Spitze mindestens um ein dreifaches ihres Durchmessers (1.5 mm) in die zu vermessende Flüssigkeit eintauchen. Da der Innendurchmesser der Kapillaren nur 1 mm beträgt ist dies nicht möglich und verursacht einen geringen Temperaturfehler.

c) *Fehler durch die Verbindungsleitungen*

Die Verbindungskabel zwischen Thermoelement und Meßinterface können durch unterschiedliche Widerstandswerte die Anzeige der Temperatur um bis zu 5 °C verfälschen. Um diese Fehler zu vermeiden werden die Thermoelemente immer mit denselben Kabeln verwendet und unter Verwendung von Eiswasser auf eine Anzeige von 0 °C kalibriert. Außerdem dient während der Messung ein zusätzliches Thermoelement in Eiswasser als Referenz.

3.2.1.6. Bestimmung der Reaktionszeit τ

Die Aufenthaltszeit, d.h. Reaktionszeit τ , läßt sich durch Rohrlänge l , Rohrdurchmesser d und Flußgeschwindigkeit u im Bereich von etwa vier Größenordnungen steuern (vgl. Gl. 3.1). Mit Hilfe eines elektronisch geregelten Motors ist die Einstellung von 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.

$$Q = \frac{V}{t} \quad \text{Gl. 3.11}$$

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

$$u = \frac{Q}{\Omega} \quad \text{Gl. 3.12}$$

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

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

$$\tau = \frac{V}{Q} = \frac{l \cdot \Omega}{Q}$$

Gl. 3.13

Für das Strömungrohr ergeben sich dank der 12 verschiedenen Flußraten und der unterschiedlichen Rohrlängen und -durchmesser eine Vielzahl von Reaktionszeiten. Die kleinste Reaktionszeit beträgt ca. 2 ms. Auf der Zeitskala für lange Reaktionszeiten ist die obere Begrenzung durch die Belastbarkeit der Glasbüretten der Strömungsrohrapparatur durch den entstehenden hohen Druck für sehr lange Rohrlängen gegeben. Um längere Reaktionszeiten zu erreichen, müssen deshalb Kapillaren mit einem größeren Innendurchmesser (2 mm) verwendet werden.

Tab. 3.1 zeigt einige exemplarische Daten zum Strömungrohr-Reaktor:

Tab. 3.1: Reaktionszeiten für Rohrlängen bis zu 428 cm und Reynoldszahlen-Zahlen Re für drei Temperaturen in THF

			Re für THF d = 1 mm			Reaktionszeiten in Sekunden für Kapillaren mit d = 1 mm								
Position	Fluss Q cm ³ ·s ⁻¹	u cm·s ⁻¹	-20 °C	0 °C	25 °C	4 cm	8 cm	16 cm	32 cm	64 cm	128 cm	256 cm	300 cm	428 cm
1	1,296	165,0	1927	2453	3149	0,024	0,048	0,097	0,194	0,388	0,776	1,552	1,819	2,594
2	1,671	212,7	2485	3163	4061	0,019	0,038	0,075	0,150	0,301	0,602	1,203	1,410	2,012
3	2,046	260,5	3044	3874	4974	0,015	0,030	0,061	0,123	0,246	0,491	0,983	1,151	1,643
4	2,410	306,8	3584	4562	5857	0,013	0,026	0,052	0,104	0,209	0,417	0,834	0,978	1,395
5	2,795	355,9	4158	5292	6794	0,011	0,022	0,045	0,090	0,180	0,360	0,719	0,843	1,203
6	3,175	404,2	4722	6010	7716	0,010	0,020	0,040	0,079	0,158	0,317	0,633	0,742	1,059
7	3,554	452,5	5286	6728	8638	0,009	0,018	0,035	0,071	0,141	0,283	0,566	0,663	0,946
8	3,989	507,8	5932	7551	9694	0,008	0,016	0,032	0,063	0,126	0,252	0,504	0,591	0,843
9	4,426	563,6	6583	8379	10758	0,007	0,014	0,028	0,057	0,114	0,227	0,454	0,532	0,759
10	4,916	626,0	7312	9307	11949	0,006	0,013	0,026	0,051	0,102	0,204	0,409	0,479	0,684
11	5,163	657,4	7679	9774	12549	0,006	0,012	0,024	0,049	0,097	0,195	0,389	0,456	0,651

3.2.1.7. Kriterien für die turbulente Strömung von Polymerlösungen

Die Einstellung der Reaktionszeit τ ist über die Strömungsgeschwindigkeit und das Rohrvolumen möglich, kann aber 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:

$$\text{Re} = \frac{d \cdot \rho \cdot u}{\eta} = \frac{4 \cdot Q \cdot \rho}{\pi \cdot d} \quad \text{Gl. 3.14}$$

ρ : Dichte des strömenden Mediums (kg/m^3)

u : Strömungsgeschwindigkeit (m/s)

d : Kapillarendurchmesser (m)

η : dynamische Viskosität der Polymerisationslösung (Ns/m^2)

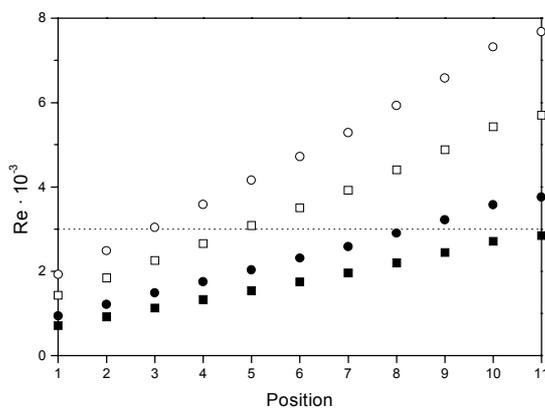


Abb. 3.3: Reynoldszahlen Re für $T = -20\text{ °C}$ in Toluol (\square) $d = 1\text{ mm}$, (\square) $d = 2\text{ mm}$ und in THF (\square) $d = 1\text{ mm}$, (\bullet) $d = 2\text{ mm}$

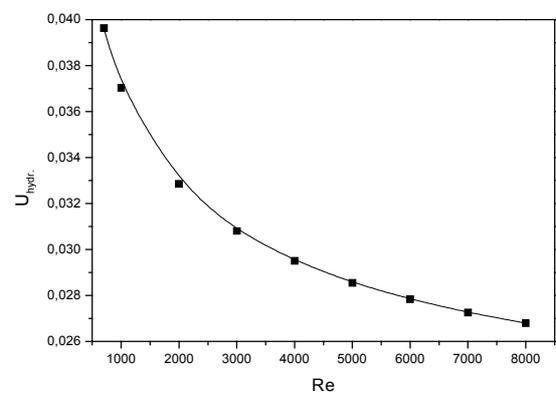


Abb. 3.4: Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilung U_{hydr} (\square) für $T = -20\text{ °C}$; $r/l = 0.0125$, $x_p = 0.95$

In Abb. 3.3 sind die Reynoldszahlen für reines Toluol und THF bei einer Temperatur von -20 °C für Strömungsrohre mit einem Durchmesser von 1 und 2 mm in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit aufgetragen. Man erkennt, daß bei einem Rohrdurchmesser von 2 mm für Toluol der Grenzwert von $Re = 3000$ nie überschritten wird und für THF nur bei sehr hohen Flußgeschwindigkeiten. Bei tiefen Temperaturen ist hier also bereits mit einer Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilung aufgrund laminarer Strömung zu rechnen. Dies gilt umsomehr, da im Experiment kein reines Lösungsmittel, sondern eine Polymerlösung mit deutlich höherer Viskosität durch das Strömungsrohr transportiert wird. Da die dynamische Viskosität η antiproportional zu der Reynoldszahl Re ist, sind die experimentellen Werte also noch niedriger, die Werte in Abb. 3.3 stellen somit also die obere Grenze der mit diesem Strömungsrohr-Reaktor erreichbaren Reynoldszahlen dar. Bei einem Rohrdurchmesser von nur 1 mm werden für Strömungsgeschwindigkeiten \geq Position 7 mit beiden Lösungsmitteln Reynoldszahlen deutlich größer als 3000 erhalten, für verdünnte Polymerlösungen sollte damit keine zusätzliche Verbreiterung auftreten. Bei hochviskosen Lösungen kann dieser Effekt jedoch nicht ganz ausgeschlossen werden. In diesem Fall kann

die Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilung durch laminare Strömung $U_{hydr.}$ der Reaktionslösung nach Löhr⁶⁷ mit folgender Gleichung berechnet

$$U_{hydr.} = 10.1 \cdot f(\text{Re}) \cdot \frac{r}{l} \cdot \ln(1 - x_p) \cdot \frac{x_p - 2}{x_p} \quad \text{Gl. 3.15}$$

und gegebenenfalls zur Korrektur der experimentellen Werte verwendet werden. Führt man diese Kalkulation für den ungünstigsten im Experiment auftretenden Fall mit $f(700) = 0,0948$, $r/l = 0.0125$ und hohem Umsatz $x_p = 0.95$ durch, so erhält man einen vergleichsweise geringen Wert für $U_{hydr.} = 0.04$ (vergl. Abb. 3.4). Für niedrig viskose Reaktionslösungen ist die hydrodynamische Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilung somit vernachlässigbar und für höherviskose Lösungen sollte sie ebenfalls nicht deutlich höher als 0.1 liegen.

3.2.1.8. Versuchsablauf

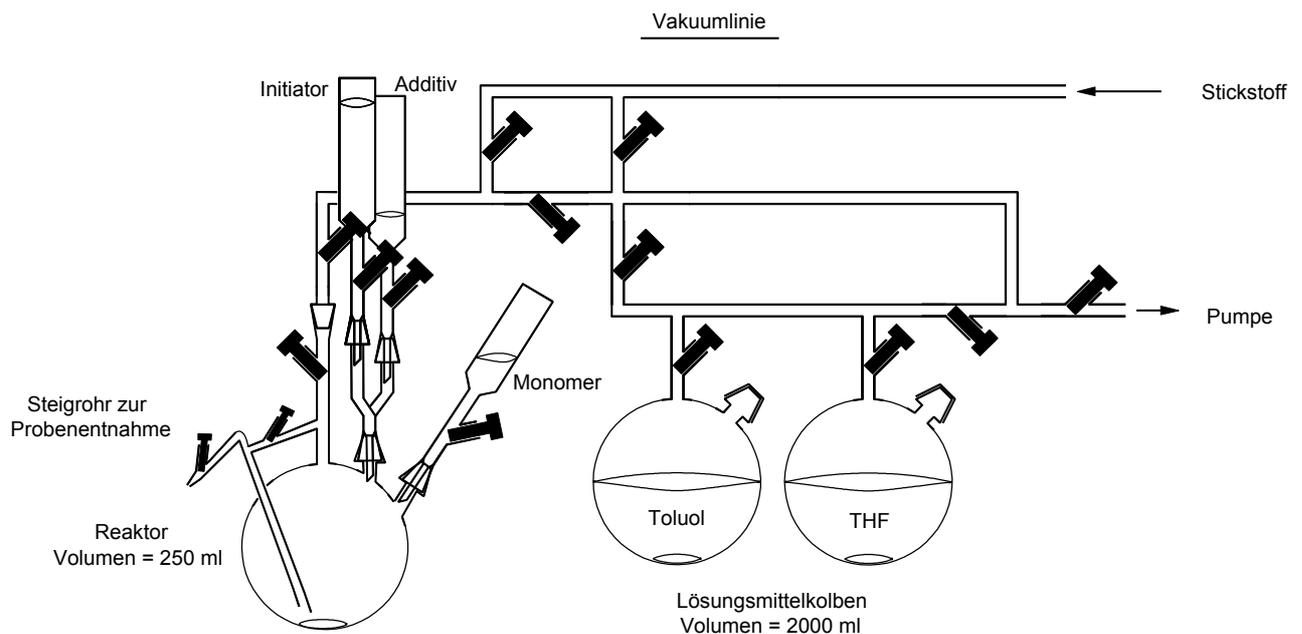
Die benötigten Reagenzien wurden wie in Abschnitt 3.1 beschrieben hergestellt und gereinigt. Anschließend wurden die für die Versuche benötigten Konzentrationen der Lösungen in der Glove-Box unter Stickstoffatmosphäre eingestellt. Dazu werden Initiator und Additiv (Phosphoniumsalz oder Alkoxyalkoxid) in eine Ampulle und Monomer plus Standard (je nach verwendetem Monomer Octan oder Decan) in eine andere Ampulle gegeben. Nach dem Schütteln der Lösungen wurde der Monomerampulle eine geringe Menge als Nullprobe für die gaschromatographische Umsatzbestimmung entnommen. Anschließend werden die Ampullen auf die Verbindungskolben zwischen Vakuumlinie und Strömungsrohr-Reaktor aufgesetzt und die Apparatur mehrfach im Vakuum ($\approx 1 \cdot 10^{-2}$ mbar) ausgeheizt und mit trockenem Stickstoff gespült. Nachdem die Vorratskolben abgekühlt sind, kann der Inhalt der Ampullen in dieselben entleert werden. Insgesamt vergehen bei dieser Vorgehensweise ca. 1-2 h zwischen Herstellung und Verwendung der Reaktionslösungen. Um diese Zeit so kurz wie möglich zu halten, sollte die Thermostatisierungseinheit des Strömungsrohr-Reaktors bereits während der Reinigungsprozeduren der Vakuumlinie auf die gewünschte Versuchstemperatur temperiert werden. Durch die Abwärtsbewegung der Kolben des Reaktors werden die Lösungen in die Glasbüretten angesaugt und dann durch das Strömungsrohr gepresst. Dieser Vorgang wird 2-3 mal wiederholt, bis die Büretten und die Kapillare ausreichend gespült sind. Anschließend werden die Büretten erneut befüllt und Monomer- sowie Initiatorlösung durch die Mischdüse, in der die Reaktion startet, in das Strömungsrohr gepreßt. Hier findet nun die Polymerisation statt, die am Ende des Strömungsrohrs in der Abbruchdüse durch eine Methanol / Essigsäure Mischung terminiert wird. Während dieses Vorgangs wird die Temperatur in der Misch- und Abbruchdüse aufgezeichnet, wenn die Temperatur der Abbruchdüse konstant ist, dann können ca. 20 ml Reaktionslösung zur Charakterisierung der entstandenen Reaktionsprodukte aufgenommen werden. Einige Tropfen dieser Lösung werden zur Umsatzbestimmung mittels GC

verwendet, der Rest wird am Rotationsverdampfer bis zur Trockene abgedampft, über Nacht in 10-20 ml Benzol gelöst und abschließend gefriergetrocknet. Proben zur Endgruppenanalyse mit aromatischen Endgruppen wurden in einen geeigneten Fällungsmittel (Polybutadien, Polystyrol in Methanol; PMMA in Hexan) ausgefällt und anschließend einmal umgefällt um Verfälschungen durch Restgehalte an Benzol ausschließen zu können.

3.2.2. Rührreaktoren

3.2.2.1. Kinetischer Rührreaktor

Dieser Reaktortyp mit manueller Probenentnahme ermöglicht die kontrollierte Durchführung von Reaktionen mit Halbwertszeiten im Minuten bis Stundenbereich. Es handelt sich hierbei um eine Vollglasapparatur ausgestattet mit chemisch inerten Teflonhähnen (Fa. Rotaflo[®]), die sowohl Arbeiten unter leichtem Stickstoffüberdruck (ca. +0.3 bar) also auch im Hochvakuum erlaubt. Die Vakuuminie dient hier der Reinigung und Trocknung von Lösungsmittel und Schutzgas, während der Reaktor (Schema 3.8) die eigentliche Kerneinheit für die kinetischen Untersuchungen darstellt:



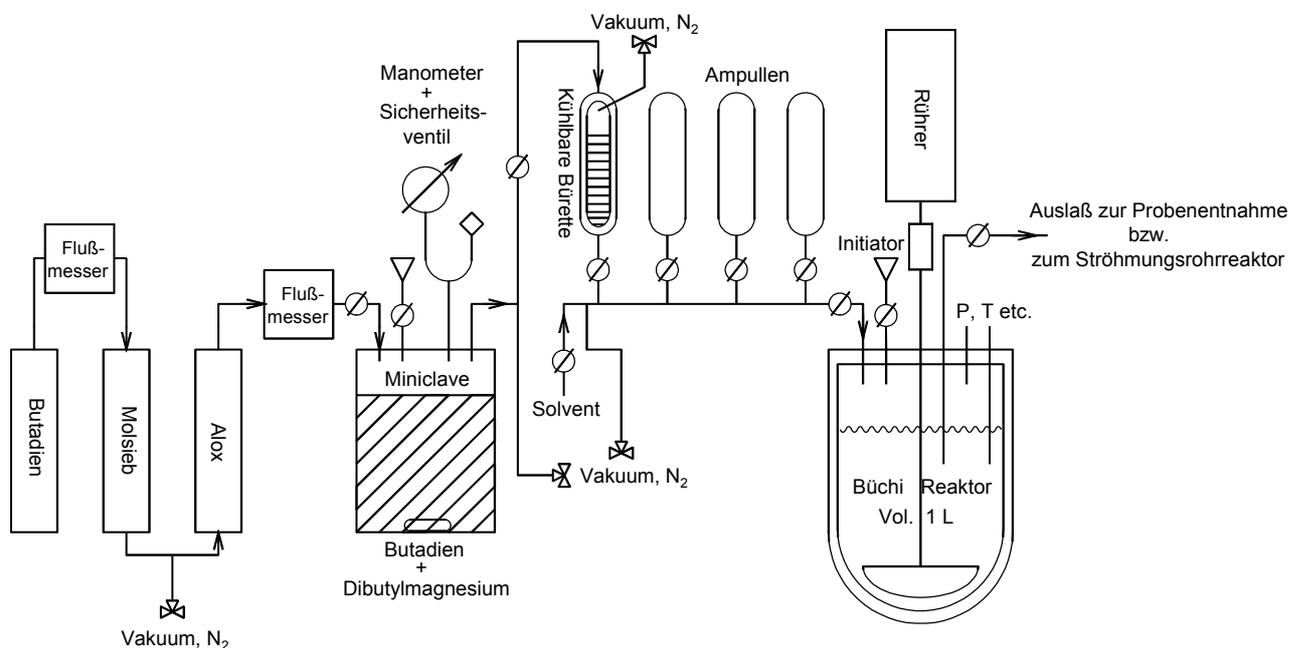
Schema 3.8: Rührkesselreaktor zur Untersuchung langsamer Reaktionen (nicht Maßstabsgetreu)

Die Reaktionslösungen werden wie bereits in Abschnitt 3.2.1.8 beschrieben vorbereitet und auf den Reaktor aufgesetzt. Die Reinigung des Reaktors erfolgt hier ebenfalls durch Ausheizen und Spülen mit trockenem Stickstoff, anschließend wird das Reaktionsgefäß mit einem Thermostatisierungsbad auf die gewünschte Temperatur gebracht und die Initiator/ Additivlösung eingelassen. Nach Temperierung der Lösung (ca. 5-10 min) legt man ein leichtes Vakuum an und "schießt" die Monomerlösung hinzu. Der Mischprozess dauert ca. 1-3 Sekunden, bei Verwendung schneller Reaktionssysteme mit Halbwertszeiten im Sekundenbereich muß deshalb bereits mit einer Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilung gerechnet werden⁶⁸. Die erste Probenentnahme kann

wegen dem angelegten Schnüffelvakuum bei der Monomerzugabe frühestens nach ca. 20-30 Sekunden erfolgen, da sich erst wieder ein Stickstoffüberdruck aufbauen muß. Die Proben werden zur gewünschten Reaktionszeit über das Steigrohr in ein Gefäß mit Terminierungsreagenz gepresst und stehen zur weiteren Charakterisierung bereit. Die Konstruktion mit den zwei Teflonhähnen sorgt dafür, daß die im Steigrohr verbleibende Lösung zurück in das Reaktionsgefäß gedrückt werden kann um eine Verfälschung der Ergebnisse durch die anderen Reaktionsbedingungen der Restlösung im Steigrohr zu vermeiden.

3.2.2.2. Präparativer Rührreaktor (Büchi-Reaktor)

Die in Schema 3.9 gezeigte Reaktionsanlage diente hauptsächlich zur Synthese der Polybutadien- und Polystyrol-Polybutadien-Precursoren mit Lithiumorganyle in Toluol (Reaktionsdauer 0.5-5 h), die anschließend als Initiatoren für die Herstellung von Polybutadien-Polymethylmethacrylat und Polystyrol-Polybutadien-Polymethylmethacrylat Blockcopolymeren im Strömungsrohr-Reaktor verwendet wurden. Durch den modularen Aufbau kann die Anlage aber durchaus auch zur präparativen Gewinnung grösserer Mengen an Homo- und Blockcopolymeren genutzt werden, wenn die verwendeten Reaktionsysteme eine, bedingt durch die größeren Dimensionen der Anlage, verlängerte Mischzeit von einigen Sekunden tolerieren oder keine enge Molekulargewichtsverteilungen angestrebt werden.



Schema 3.9: Reaktionsanlage zur Synthese von Polybutadien- bzw. Polystyrol-Polybutadien-Precursoren als Initiatoren für Polybutadien-Polymethylmethacrylat und Polystyrol-Polybutadien-Polymethylmethacrylat Blockcopolymeren

Die vorbereiteten Lösungen werden in Ampullen auf dem Reaktorlauf aufgesetzt und die gesamte Anlage 2 mal evakuiert (ca. $3 \cdot 10^{-3}$ mbar) und mit trockenem Stickstoff geflutet. Nun presst man die gewünschte Menge an getrockneten Lösungsmittel aus einem Vorratskolben über eine Edelstahl-

kapillare in den Reaktor und stellt dann einen leichten Stickstoffüberdruck her. Das Lösungsmittel wird temperiert (Styrol \approx RT, 1,3-Butadien 40-50 °C), anschließend gibt man über einen 2-Wege-Hahn mit Septum mittels einer Spritze das berechnete Volumen an Initiatorlösung (z.B. n-BuLi in Hexan) zu. Das Butadien wird in die evakuierte, auf -20 °C gekühlte Bürette einkondensiert und dann mit Stickstoff auf einen leichten Überdruck gebracht. Mittels eines leichten Schnüffelvakuums auf dem Reaktorgefäß kann nun das Butadien in den Reaktor gepresst werden und die Polymerisationsreaktion startet, was am Druckabfall im Reaktor erkennbar ist. Nach ca. 3-5 h Reaktionsdauer wird die Lösung wechselweise mehrfach evakuiert und mit trockenem Stickstoff geflutet um eventuell unumgesetztes Butadien so weit als möglich aus der Lösung zu entfernen. Nun kann über das Steigrohr eine Probe bzw. das gesamte Polymer entnommen werden. Hierbei ist zu beachten, dass der Abbruch der Reaktionslösung unter Ausschluss von Sauerstoff zu erfolgen hat, da sonst im Falle von Butadien und Styrol mit massiver Kettenkopplung zu rechnen ist. Soll die lebende Polymerlösung als Initiator für Blockcopolymerisationen verwendet werden, temperiert man auf die gewünschte Endfunktionalisierungstemperatur und gibt dann das Reagenz (DPE bzw. DPE / Alkoxyalkoxid Mischung) hinzu. Nun kann die Lösung über eine Edelstahlkapillare zum Strömungsrohr-Reaktor überführt und zur Synthese von Blockcopolymeren verwendet werden.

3.2.3. Bestimmung des Monomerumsatzes

Bei den nichtflüchtigen Monomeren (z.B. MMA, CHMA usw.) wurde der Umsatz gaschromatographisch über den Restmonomergehalt der abgebrochenen Reaktionslösung zum Zeitpunkt der Probenentnahme bestimmt. Dazu werden etwa 0.1 μ l von jeder Probe in einen Gaschromatographen Typ Fisons GC 8000 der Firma Thermo Quest injiziert. Die Trennung erfolgt mit Wasserstoff als mobiler Phase auf einer Kapillarsäule DB1 (stationäre Phase Methylpolysiloxan, Länge 30 cm Innendurchmesser: 0.53 mm (Megabore), Filmdicke : 1.5 μ m). Die Analyse erfolgte je nach verwendetem Monomer bei einer Ofentemperatur zwischen 40-100 °C. Die Aufzeichnung und Auswertung der Daten wurde computerunterstützt mit der Software Chrom-Card, Version 1.17 der Firma Fisher Scientific durchgeführt.

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 nach

$$x_p = 1 - \frac{(F_M/F_S)_t}{(F_M/F_S)_0} \quad \text{Gl. 3.16}$$

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

$$\frac{m_M}{m_S} = f_{GC} \cdot \frac{F_M}{F_S} \quad \text{Gl. 3.17}$$

m_M = Masse an Monomer, m_S = Masse an Standard, f_{GC} = Steigung der Eichkurve

Für das gasförmige 1,3-Butadien wurde keine Umsatzbestimmung vorgenommen, die Reaktionsdauer wurde anhand von Erfahrungswerten aus anderen Arbeiten abgeschätzt⁶⁹. Eine mögliche Methode der exakten Umsatzbestimmung besteht darin, mittels einer Infrarotsonde die Intensität der Absorption der konjugierten Doppelbindung des Butadien in der Gasphase über der Reaktionlösung zu verfolgen. Leider stand für diese Arbeit keine solche Detektionsmethode zur Verfügung, so daß eine Abschätzung genügen mußte. Da die angestrebten Molekulargewichte aber gut mit den experimentell bestimmten übereinstimmten, kann von nahezu quantitativen Umsatz ausgegangen werden.

3.2.4. Ermittlung der Konzentration aktiver Zentren

Nach Gl. 2.10 steigt das Zahlenmittel des Polymerisationsgrades P_n linear mit dem Monomerumsatz x_p an, wenn es während der Polymerisation weder zu Übertragungs- noch zu Kettenkopplungsreaktionen kommt. Aus der Auftragung des mit Gelpermeationschromatographie bestimmten Zahlenmittels des Polymerisationsgrades (3.3.1.1) gegen den gaschromatographisch bestimmten Umsatz des Monomeren (Kap. 3.2.3) ergibt sich dann als Steigung der Wert $[M]_0/[P^*]$, so daß bei bekannter Anfangskonzentration $[M]_0$ die Konzentration an aktiven Zentren $[P^*]$ in der Lösung berechnet werden kann. Bei einem gekrümmten Verlauf der Auftragung kann die Zahl der Ketten unter Verwendung des Endwertes bestimmt werden, d.h. der Polymerisationsgrad für den höchsten Umsatz wird mit dem theoretisch zu erwartenden Wert verglichen und damit die Initatoreffektivität f errechnet (Gl. 2.11).

3.2.5. Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten

Die Berechnung der Wachstumskonstanten k_p erfolgt im allgemeinen mit Hilfe von Gl. 3.18:

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]_t} = k_p \cdot [P^*] \cdot t = k_{app} \cdot t \quad \text{Gl. 3.18}$$

Bei konstanter Konzentration aktiver Zentren $[P^*]$ ergibt demnach eine Reaktion erster Ordnung in der Auftragung $\ln([M]_0/[M]_t)$ gegen die Reaktionszeit t eine Gerade mit der Steigung $k_{app} = k_p \cdot [P^*]$. Ist die Konzentration an aktiven Zentren bekannt (siehe Kap. 3.2.4), kann aus der apparenten Geschwindigkeitskonstante k_{app} die Bruttowachstumskonstante k_p berechnet werden.

Für den Fall, daß während der Polymerisation eine unimolekulare Abbruchreaktion (z.B. Backbiting) mit der Abbruchgeschwindigkeitskonstanten k_t erfolgt, ist die Abnahme der Konzentration an lebenden Polymerketten $[P^*]$ durch die Differentialgleichung

$$-\frac{d[P^*]}{dt} = k_t \cdot [P^*] \quad \text{Gl. 3.19}$$

gegeben, deren Lösung

$$[P^*]_t = [P^*]_0 \cdot e^{-k_t \cdot t} \quad \text{Gl. 3.20}$$

ist. Setzt man dieses Ergebnis in Gl. 3.18 ein und führt die Integration durch, so erhält man eine Gleichung, die die Zeit-Umsatz-Kurve für unimolekularen Abbruch beschreibt:

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]_t} = \frac{k_{app,0}}{k_t} \cdot (1 - e^{-k_t \cdot t}) \quad \text{Gl. 3.21}$$

Die Wachstumskonstante $k_{app,0} = k_p \cdot [P^*]_0$ stellt die Anfangssteigung der Zeit-Umsatz-Kurve dar, durch eine nicht-lineare Ausgleichsrechnung mit Gl. 3.21 lassen sich sowohl die Bruttowachstumskonstante k_p als auch die Abbruchkonstante k_t bestimmen. Der maximal erreichbare Umsatz wird durch das Verhältnis k_{app} / k_t bestimmt, wie man Gl. 3.22 entnehmen kann.

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \ln \left(\frac{[M]_0}{[M]_\infty} \right) = k_{app} / k_t \quad \text{Gl. 3.22}$$

3.3. Polymercharakterisierung

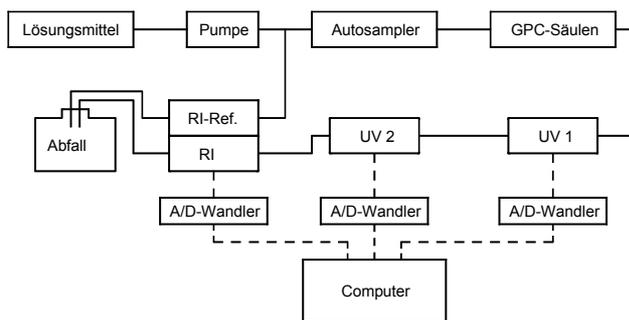
3.3.1. Chromatographische Analysemethoden

3.3.1.1. Gelpermeationschromatographie

Die Gelpermeationschromatographie (GPC), auch als Size Exclusion Chromatography (SEC) bezeichnet, ist heute die am häufigsten angewendete Methode zur Bestimmung von Molekulargewichten und Molekulargewichtsverteilungen von Polymeren.

Das Kernstück jeder GPC-Anlage sind die mit einem vernetzten Polymergele, z.B. mit Divinylbenzol vernetztes Polystyrol, gefüllten Säulen oder Säulenkombinationen. Die Trennung erfolgt hier aufgrund entropischer Effekte nach dem hydrodynamischen Volumen der Polymermoleküle, während bei der Liquid Adsorption Chromatography (LAC) eine Auftrennung über unterschiedliche Adsorptionswechselwirkungen der Moleküle mit dem Säulenmaterial erreicht wird. Kleine Moleküle eluieren in der GPC später als große, da sie in eine größere Anzahl von Poren in dem Säulenmaterial diffundieren können und somit eine längere Verweildauer auf der Säule besitzen. Große Moleküle können nur in eine kleine Anzahl von Poren diffundieren und verlassen die Säule schneller, ab einem bestimmten Elutionsvolumen (Ausschlußvolumen) kann keine Trennung mehr erfolgen, da die Polymermoleküle zu groß sind um überhaupt in Poren des Säulenmaterials einzudringen.

Die Gelpermeationschromatographie ist eine Relativmethode, d.h. es muß eine Kalibrationskurve anhand absolut charakterisierter Polymerstandards (Lichtstreuung, Osmometrie etc.) erstellt werden. Da das hydrodynamische Volumen nicht nur vom Molekulargewicht, sondern auch von der Chemie (z.B. der Monomerart) und der Topologie (z.B. lineare \leftrightarrow verzweigte Struktur) eines Polymers abhängt, muss strenggenommen für jede unterschiedliche Polymerstruktur eine separate Kalibrationskurve erstellt werden. Die Beziehung zwischen dem Elutionsvolumen V_e und dem Molekulargewicht wird durch geeignete polynomiale Anpassungskurven (Abb. 3.5) beschrieben.



Schema 3.10: Schematischer Aufbau der Standard-GPC-Anlage "Asterix"

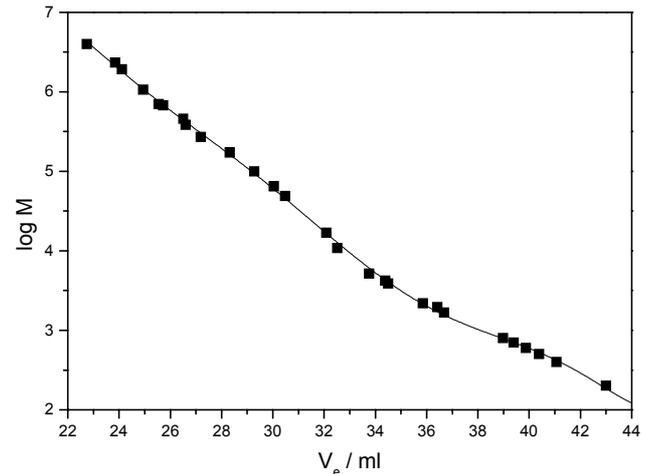


Abb. 3.5: GPC-Kalibrationskurve für lineares PMMA, Säulenkombination "Asterix"

Um Quell- und Schrumpfungerscheinungen des Säulenmaterials sowie Veränderungen der Lösungsmittelqualität und geringe Flußschwankungen der Pumpe auszugleichen, werden die gemessenen Elutionsvolumina $V_{e,exp}$ auf einen internen Standard normiert (20 ppm Toluol im zum Lösen der Polymerproben verwendeten THF). 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:

$$V_{e,korr} = V_{e,exp} \cdot \frac{V_{e,S(eich)}}{V_{e,S(exp)}} \quad \text{Gl. 3.23}$$

Schema 3.10 zeigt den schematischen Aufbau der Routine-GPC-Anlage "Asterix", die für die Analyse von linearen Homopolymeren in einem Molekulargewichtsbereich von ca. 10^3 bis 10^6 g/mol verwendet werden kann. Mit dieser Anlage können in der Regel alle Proben eines kinetischen Versuchs und auch breitverteilte Polymere mit oligomeren und hochmolekularen Bestandteilen charakterisiert werden. Die Kenndaten der GPC Anlagen sind in Tab. 3.2 zusammengefaßt.

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

$$w(P) = \frac{dm}{dP} \quad \text{Gl. 3.24}$$

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

$$w(P) = \frac{dm}{dV_e} \cdot \frac{dV_e}{dP} \quad \text{Gl. 3.25}$$

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

$$RI(V_e) = \frac{dm}{dV_e} \quad \text{Gl. 3.26}$$

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

$$B(V_e) = \frac{d \ln P}{dV_e} = \frac{1}{P(V_e)} \cdot \frac{dP}{dV_e} \quad \text{Gl. 3.27}$$

Durch Einsetzen von Gl. 3.26 und Gl. 3.27 in Gl. 3.25 ergibt sich so die differentielle Massenverteilung

$$w(P) = \frac{RI(V_e)}{P(V_e) \cdot B(V_e)} \quad \text{Gl. 3.28}$$

deren i -te Momente

$$\mu_i = \int_0^{\infty} P^i \cdot w(P) dP \quad \text{Gl. 3.29}$$

dann die Mittelwerte der Polymerisationsgrade

$$P_n = \frac{\mu_0}{\mu_{-1}} \quad \text{und} \quad P_w = \frac{\mu_1}{\mu_0} \quad \text{Gl. 3.30}$$

ergeben. Die Uneinheitlichkeit U bzw. der Polydispersitätsindex D sind definiert als

$$U = \frac{P_w}{P_n} - 1 = D - 1 \quad \text{Gl. 3.31}$$

Während die Werte für das Gewichtsmittel P_w meist sehr genau bestimmt werden können, geht in das für kinetische Untersuchungen interessantere Zahlenmittel P_n oft ein erheblicher Fehler durch ungenaue Ermittlung der wichtigen niedermolekularen Anteile ein, insbesondere bei breiten Molekulargewichtsverteilungen der Polymere oder stark verrauschter Basislinie. Bei der Untersuchung von Oligomeren muß beachtet werden, daß das Brechungsinkrement dn/dc von kurzen Polymerketten eine Funktion des Molekulargewichts M ist, das gemessene RI-Signal RI_{exp} ist für genaue Messungen also zusätzlich mit einem experimentell zu bestimmenden Responsefaktor zu wichten⁷⁰.

Die aus der Molekulargewichtsverteilung erhaltenen Uneinheitlichkeit der Probe U_{app} setzt sich aus ihrer wahren Uneinheitlichkeit $U_{präp}$ und der durch die Axialdispersion hervorgerufene Verbrei-

terung des Eluogramms U_{hydr} zusammen. Letztere ist eine apparative Konstante, die ausschließlich durch das Säulenmaterial bestimmt wird. Eine Korrektur der experimentell bestimmten Uneinheitlichkeit U_{app} ist i.a. jedoch nur bei sehr engverteilten Polymeren ($U \approx 0$) oder monodispersen Substanzen vonnöten. Die in dieser Arbeit benutzten Säulen besitzen einen Wert U_{hydr} von ca. 0.01 welcher deutlich niedriger als z.B. der Meßfehler verursacht durch eine verrauschte Basislinie ist, eine Korrektur der Werte für U_{app} wurde also nicht vorgenommen.

3.3.1.2. Gelpermeationschromatographie gekoppelt mit molmassensensitiven Detektoren

Zur Bestimmung der Molmassen von Blockcopolymeren ist eine Standard-GPC-Anlage meist nur bedingt geeignet, da das Elutionsvolumen der Blöcke stark von der Zusammensetzung und der Art der eingebauten Monomere abhängt. Bei Diblockcopolymeren kann man das Molekulargewicht näherungsweise bestimmen, wenn für die beiden inkorporierten Monomere Kalibrationskurven der entsprechenden Homopolymere vorhanden und die Massenanteile der beiden Monomere im Blockcopolymer bekannt sind. Man generiert dann für dieses spezielle Polymer eine eigene Kalibrationskurve, die aus den mit den entsprechenden Massenanteilen der Monomere gewichteten Kalibrationskurven der Homopolymere durch lineare Interpolation errechnet wird. Sind die Massenanteile der beiden eingebauten Polymere nicht bekannt, sprechen aber unterschiedlich stark auf zwei verschiedene Detektoren an (z.B. verschiedene UV-Absorptionsmaxima), so kann mit den Responsefaktoren der verschiedenen Polymere auf die Detektoren ein Wichtungsfaktor für die beiden Kalibrationskurven der entsprechenden Homopolymere bestimmt werden und damit die Interpolation der Kalibrationskurven erfolgen.

Ein anderes Verfahren zur Bestimmung der Molmassen von Blockcopolymeren mittels GPC ist die Verwendung eines Detektors, dessen Signal direkt von dem Molekulargewicht der zu analysierenden Probe abhängt (z.B. Differentialviskosimeter). Benoît und Mitarbeiter konnten zeigen, daß für verschiedene Polymere und Polymerarchitekturen alle Datenpunkte der Auftragung des Produktes aus Molekulargewicht M und intrinsischer Viskosität $[\eta]$ gegen das Elutionsvolumen V_e auf einer gemeinsamen Kurve liegen. Dieses Produkt ist proportional dem hydrodynamischen Volumen des Polymeren in Lösung und eine Kalibrationskurve von $\log([\eta] \cdot M)$ gegen V_e bezeichnet man als universelle Eichkurve, welche mittels engverteilter Polymerstandards erstellt wird. Der Viskositätsdetektor erlaubt sowohl die Bestimmung der intrinsischen Viskosität $[\eta]$ der gesamten Probe als auch die Bestimmung von $[\eta]$ im Streifen, somit kann man unter Verwendung der universellen Eichkurve in jedem Streifen das Molekulargewicht M_i erhalten und damit die Molekulargewichtsverteilung und Molekulargewichtsmittelwerte der Probe berechnen:

$$M_n = \frac{\sum c_i}{\sum c_i / M_i}$$

Gl. 3.32

$$M_w = \frac{\sum c_i \cdot M_i}{\sum c_i} \quad \text{Gl. 3.33}$$

$$M_z = \frac{\sum c_i \cdot M_i^2}{\sum c_i \cdot M_i} \quad \text{Gl. 3.34}$$

Die Konzentration im Streifen c_i erhält man durch einen Konzentrationsdetektor, z.B. ein Differentialrefraktometer. Das Signal des Differentialrefraktometers ist gegeben durch

$$RI_i = k_{RI} \cdot \left(\frac{dn}{dc} \right) \cdot c_i \quad \text{Gl. 3.35}$$

Kennt man die lösungsmittelabhängige Gerätekonstante k_{RI} und das Brechungsinkrement, dn/dc , kann man die Konzentration c_i berechnen. Alternativ dazu kann man die Konzentrationen auch ohne die Kenntnis der Gerätekonstanten ermitteln, wenn die injizierte Masse der Polymerprobe genau bekannt ist. Diese errechnet die Auswertesoftware aus der eingewogenen Konzentration und dem Schleifenvolumen des Autosamplers, sie entspricht der Fläche unter dem Eluogramm. Da die Brechungsinkremente von Blockcopolymeren i.a. für jede Probe einzeln bestimmt werden müssen, wurde zur Konzentrationsbestimmung bei der GPC-Viskositätskopplung ausschließlich die letztere Methode verwendet.

Tab. 3.2: Kenndaten der verwendeten GPC-Anlagen

Anlage	"Asterix"	"Obelix"	"Idefix"
Lösungsmittel	THF	THF	THF
Temperatur	RT	RT	RT
Restriktor	-	-	-
Pumpe	Gynkotheke-HPLC-Pumpe M 300	Gynkotheke-HPLC-Pumpe M 300	Gynkotheke-HPLC-Pumpe M 300
Flußgeschwindigkeit	1 ml/min	0.5-1 ml/min	0.75 ml/min
Injektionssystem	TSP AS 100	TSP AS 3000	TSP AS 3000
Injektionsvolumen	100 µl	97 µl	97 µl
Aufgabemenge	0.1-0.2 mg	0.1-0.2 mg	0.1-0.2 mg
Trennsäulen	5 µ, PSS-Gel SDV linear, 60 cm 10 ² Å, 60 cm	5 µ, PSS-Gel SDV 10 ³ Å, 30 cm 10 ⁵ Å, 30 cm 10 ⁶ Å, 30 cm	5 µ, PSS-Gel SDV 10 ³ Å, 30 cm 10 ² Å, 30 cm 10 ² Å, 60 cm
UV-Detektor	2x Jasco-Uvidec 100 mit variabler Wellenlänge	Applied Biosystems Diodenarray S 1000	Applied Biosystems Diodenarray S 1000
Lichtstreuendetektor	-	Wyatt Technology Dawn-F-DSP 633 nm	Wyatt Technology Dawn-F-DSP 633 nm
Laserwellenlänge	-	Viscotek H 502 B	Viscotek H 502 B
Differential-Viskosimeter	-	Viscotek H 502 B	Viscotek H 502 B
RI-Detektor	Bischoff RI 8110	Shodex Mod. SE71	Shodex Mod. SE71

3.3.2. Spektroskopische Verfahren

3.3.2.1. UV-Spektroskopie

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

Zur Aufnahme der Absorptionsspektren der Initiatorlösungen wurde eine definierte Konzentration in der Glove-Box angesetzt. Ein Teil der Lösung wurde benutzt, um die Quarzküvette der UV-Apparatur mehrfach zu spülen. Die optische Pfadlänge der Küvette konnte mit einem Quarzspacer auf $d = 0.05$ cm reguliert werden. Anschließend wurde das UV-VIS-Spektrum in einem Wellenlängenbereich von 700 bis 300 nm aufgenommen. Nach Abbruch der Initiatorlösung mit etwas Methanol bestimmt man die "Nullabsorption" der Lösung.

3.3.2.2. NMR-Spektroskopie

Die Mikrostruktur der hergestellten Polymere wurde mittels ^1H -NMR-Spektroskopie bestimmt. Die Messung erfolgte i.a. bei Raumtemperatur an einem Bruker AC-200 Spektrometer in CDCl_3 (99%-d, Deutero GMBH) als Lösungsmittel. Als interner Standard diente das Signal des nichtdeutერიerten Lösungsmittels.

Die Bestimmung der Taktizität von PMMA mit ^1H -NMR-Spektroskopie ist in der Literatur⁷¹ ausführlich dokumentiert. Die Anteile der meso- (m) und racemischen Diaden (r) im Polymeren können aus den Signalflächen der Methylengruppen bestimmt werden, die der iso- (mm), hetero- (mr) und syndiotaktischen Triaden (rr) aus denen der α -Methylgruppen. Das Signal der Methoxygruppe liefert unter den gegebenen Meßbedingungen dagegen keine Information über die Taktizität des Polymeren. Abb. 3.6 zeigt exemplarisch das ^1H -NMR-Spektrum eines hochsyndiotaktischen PMMA mit einem Anteil von ca. 80 % syndiotaktischen Triaden (rr).

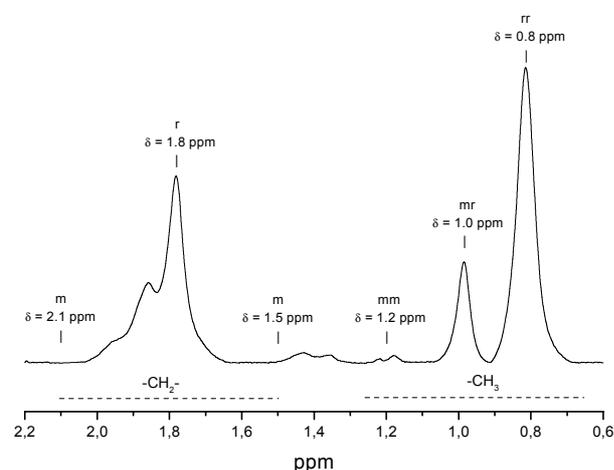


Abb. 3.6: ^1H -NMR der Methylen- und α -Methylgruppe von Polymethylmethacrylat (200 MHz, CDCl_3 , RT)

Informationen über die Taktizität von PTBMA sind mit der ^1H -NMR-Spektroskopie nur sehr schwer zugänglich, da die Signale der α -Methylgruppe mit denen der *t*-Butylgruppe überlagern. Hier wird deshalb die ^{13}C -NMR-Spektroskopie eingesetzt⁷², die iso-, hetero- und syndiotaktischen Triaden lassen sich sowohl über die Signalaufspaltung des quartären α -Kohlenstoff in der Hauptkette als auch über die Aufspaltung des Signals der α -Methylgruppe bestimmen⁷³. Eine Integration über die ^{13}C -NMR-Signale ist hier möglich, da man nur die relativen Einzelintensitäten eines aufgespaltenen Signals desselben Kohlenstoffatoms vergleicht.

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

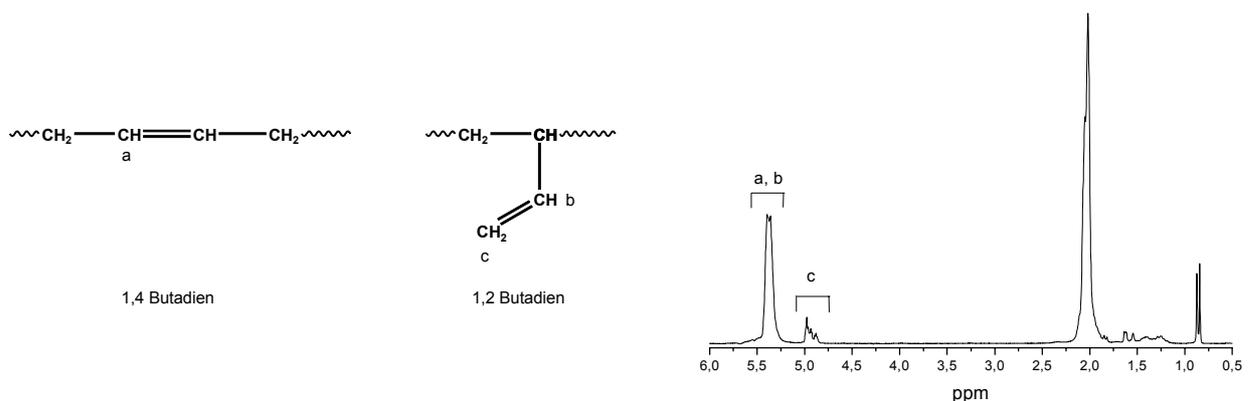
$$(m) = (mm) + \frac{1}{2}(mr), \quad (r) = (rr) + \frac{1}{2}(mr) \quad \text{Gl. 3.36}$$

Um zu überprüfen, ob das Verhältnis der Triaden einer Bernoulli-Statistik gehorcht, wird das Persistenzverhältnis

$$\rho = \frac{2 \cdot (m) \cdot (r)}{(mr)} \quad \text{Gl. 3.37}$$

bestimmt, für eine Bernoulli-Statistik gilt $\rho = 1$.

Zur Aufklärung der Mikrostruktur von Polybutadien werden hauptsächlich die ^1H - sowie die ^{13}C -NMR-Spektroskopie eingesetzt. Die beiden endständigen vinylischen Protonen **c** des 1,2-Polybutadiens werden in der ^1H -NMR-Spektroskopie bei 4.9 ppm detektiert, während bei 5.4 ppm die Signale von dem Proton **b** der 1,2-Einheit sowie die olefinischen Protonen **a** des 1,4-Polybutadiens auftreten (siehe Schema 3.11).



Schema 3.11: Vinylische Protonen von Polybutadien mit 1,2- bzw. 1,4-Mikrostruktur

Der Anteil an 1,2-Polybutadien läßt sich mittels Gl. 3.38 aus dem Flächenverhältnis r der Signale bei 4.9 und 5.4 ppm bestimmen⁷⁴:

$$\text{Gehalt 1,2-PBd} = 2r / (2 + r), \quad r = \text{Signalfläche 4.9 ppm} / \text{Signalfläche 5.4 ppm} \quad \text{Gl. 3.38}$$

Zur Analyse der cis- bzw. trans-Einheiten mittels $^1\text{H-NMR}$ sind sehr hohe Feldstärken erforderlich, deshalb wird hier meist alternativ die $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektroskopie eingesetzt^{75,76}. Man findet drei verschiedene Resonanzen für olefinische Protonen, die Signale der 1,2-vinylischen Protonen mit einer chemischen Verschiebung von 114 und 143 ppm und das stark aufgespaltene Signal der 1,4-cis- und 1,4-trans-Einheiten innerhalb des Polymer-Backbone in einem Bereich von 127-133 ppm. In diesem Signals findet man bis zu 18 verschiedene Peaks, die den verschiedenen möglichen Triaden zugeordnet werden können. Da aber keine Separation der einzelnen Peaks möglich ist und die Signale unterschiedlicher Triaden teilweise überlappen, erfolgt die Bestimmung der Anteile der Struktureinheiten durch eine numerische Minimierung der Summe der Quadrate der Differenzen aus den experimentell bestimmten Peakteilflächen und denen, die unter Annahme einer Bernoulli-Statistik, berechnet wurden. Die erhaltenen Werte aus der $^{13}\text{C-NMR}$ -Analyse stimmen im allgemeinen gut mit Ergebnissen aus anderen Meßmethoden überein.

3.3.2.3. MALDI-TOF-Massenspektroskopie

Die Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization Time-of-Flight Massenspektroskopie (MALDI-TOF-MS) gestattet die massenspektroskopische Analyse von Polymerproben. Um eine Fragmentierung der Polymerketten bei der Ionisierung durch den Laser zu vermeiden, wird der Analyt in hoher Verdünnung in einer Matrix dispergiert, welche eine Absorption bei der Wellenlänge des verwendeten Lasers zeigt. Die Desorption der Laserenergie durch die Matrixmoleküle führt in einem - bis heute nicht vollständig geklärten Mechanismus - zur Ionisierung der Polymerketten und der Überführung in die Gasphase. Danach werden die zum Molekulargewicht der erzeugten Ionen proportionalen Flugzeiten und die entsprechenden Häufigkeiten im Massenspektrometer ermittelt.

Die MALDI-TOF-Massenspektroskopie verspricht im Gegensatz zur GPC einen einfachen Zugang zu *absoluten* Häufigkeitsverteilungen und Molekulargewichtsmittelwerten synthetischer Polymere, diesem Anspruch wird sie aber bereits bei Proben mit geringfügig breiterer Molekulargewichtsverteilung ($M_w/M_n > 1.2$) nicht mehr gerecht. Jede Änderung einer Geräteeinstellung oder der Probenvorbereitung kann zu unterschiedlichen Massenspektren führen, die Ergebnisse sind somit oft nicht reproduzierbar und eindeutig und die erhaltenen Molekulargewichtsverteilungen weisen oft eine beträchtliche Abweichung von der aus der GPC erhaltenen auf (Abb. 3.7)⁷⁷. Deshalb wurden in dieser Arbeit die Molekulargewichtsmittelwerte und -verteilungen ausschließlich aus den Ergebnissen der GPC-Analyse bestimmt. Andererseits liefert die MALDI-TOF-MS hoch aufgelöste Spektren mit exakten Massen ($\Delta M < 1 \text{ Da}$) der einzelnen Polymerketten und ist somit ein ideales Instrument zum qualitativen Nachweis und zur Identifizierung eventuell vorhandener chemischer Inhomogenitäten im Polymeren (Endgruppenanalyse).

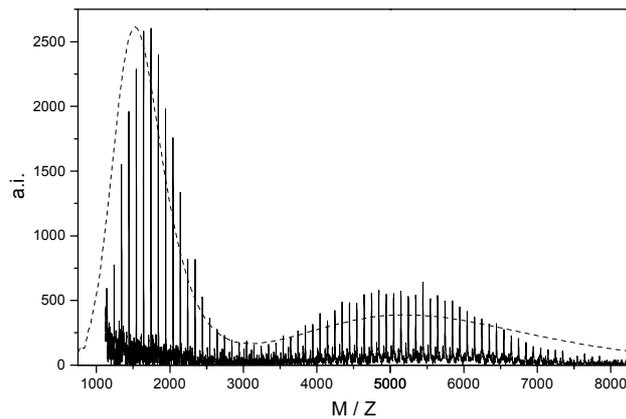
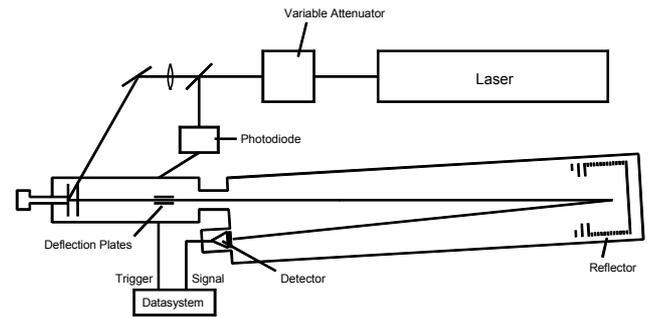


Abb. 3.7: MALDI-TOF-Massenspektrum eines bimodalen PMMA. Mit GPC erhaltene Häufigkeitsverteilung (---)



Schema 3.12: Schematischer Aufbau eines MALDI-TOF-Massenspektrometers (Bruker Reflex)

In Schema 3.12 ist der Aufbau eines MALDI-TOF-MS-Spektrometers am Beispiel eines Bruker Reflex Geräts wiedergegeben. Der Stickstofflaser des Geräts arbeitet bei einer Wellenlänge $\lambda = 337 \text{ nm}$ und liefert 3 ns -Pulse mit 10^6 - 10^7 W/cm^2 . Zur Probenvorbereitung werden $10 \mu\text{l}$ einer 10^{-4} M Lösung des Analyten, $10 \mu\text{l}$ einer 10^{-1} M Lösung der Matrix (z.B. 2,5-Dihydroxybenzoesäure) und $3 \mu\text{l}$ einer 10^{-5} M Lösung eines Metallsalzes (meist Alkali-, Silber-, oder Kupfertrifluoracetat) gemischt. Von dieser Stammlösung wird $1 \mu\text{l}$ auf den Probenträger aufgebracht und das Lösungsmittel verdampft. Die durch den Laser erzeugten $[\text{Polymer-Mt}]^+$ -Ionen werden mit einem Potential von 33.6 kV beschleunigt und bei Proben niedriger Molmasse ($M < 10 \text{ kDa}$) mit einem Potential von 35 kV reflektiert ("reflectron mode"). Höhermolekulare Proben ($M > 10 \text{ kDa}$) werden meist im "linear mode" gemessen. Vor jeder Meßserie muss das Gerät durch einen externen Standard (z.B. engverteiltes Polystyrol bekannten Molekulargewichts) kalibriert werden.

3.3.2.4. Electrospray-Ionisations-Massenspektroskopie

Eine relative neue Methode zur massenspektroskopischen Analyse von Polymeren stellt die sogenannte Atmospheric Pressure Interface – Electro Spray Ionization – Fourier Transform – Massenspektroskopie (API-ESI-FT-MS) oder kurz ESI-MS dar. Diese Methode hat gegenüber den klassischen massenspektroskopischen Verfahren den Vorteil, daß die Polymerketten weder erhitzt noch fragmentiert werden, da die Ionisierung bei atmosphärischen Druck sehr schonend durchgeführt wird. Das Verfahren kann in vier Abschnitte aufgeteilt werden:

a) Ionisierung

Die Ionisierung der zu untersuchenden Lösung findet normalerweise durch Abstimmung der Chemie zwischen Analyt und Pufferzusätzen in Lösung statt. Sie muß aber nicht gleich erfolgen (Polymere sind z.B. nicht durch chemische Zusätze zu ionisieren), sondern kann auch im Verlauf der weiteren Analyse mittels hoher elektrischer Spannungen induziert werden.

b) Vernebelung

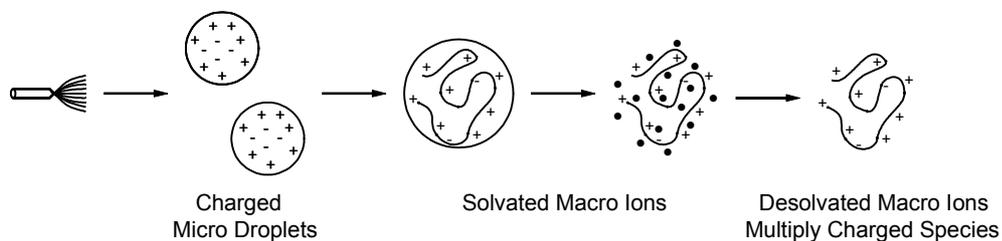
Die Vernebelung beginnt, wenn die Probe über eine dünne Nadel in die sogenannte API-Kammer injiziert wird. Aufgrund von hohen elektrostatischen Feldern (2.5-6 kV), die in der API Kammer angelegt sind, versprüht die Lösung in winzig kleine Tröpfchen. Außerdem bilden sich auf den Tröpfchenoberflächen aufgrund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

c) Desolvatation

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

d) Ionendesorption

Wie sich die Bildung der Ionen im verbleibenden Analyt vollzieht ist noch nicht genau geklärt. Es wird vermutet, dass sich durch den Lösungsmittelentzug die Tröpfchen immer weiter verkleinern und somit eine Ladungskonzentration stattfindet. Wenn die Ladungsdichte etwa den Wert von 10^8 V/cm^2 erreicht, werden spontan Analytionen aus dem Tropfen emittiert. Die Ionendesorption geschieht umso leichter, je schlechter die Löslichkeit der Probe im Lösungsmittel ist, schließlich erfolgt die massenspektroskopische Detektion der meist mehrfach geladenen Ionen.



Schema 3.13 : Ionisierung der Polymermoleküle durch Vernebelung und Desolvatation bei der ESI-MS

In Kombination mit einem Fourier-Transform-Detektor ermöglicht dieses Verfahren eine hohe Präzision der zu detektierenden Masse (im ppm Bereich) bei einem sehr hohen Auflösungsvermögen ($> 10^6$). Die Methode erlaubt somit sogar die Detektion von Isotopen im Analyten. Leider versagt die Methode bei der Detektion von Stoffen, die nur in sehr geringen Konzentrationen in der Probe vorkommen. Desweiteren kommt es in manchen Fällen doch zu einer Fragmentierung der Ketten, die dann im niedermolekularen Bereich detektiert werden. Die Gründe hierfür sind noch unklar, da der Ionisierungsprozeß immer noch nicht eindeutig verstanden ist. Ein weiteres Problem stellt die Mehrfachionisation der Polymere dar, so daß komplexe Spektren erhalten werden, in denen sich die Signale verschiedener, unterschiedlich geladener Polymerketten überlagern. Eine Möglichkeit die Zuordnung der Signale zu erleichtern besteht darin, das Polymer über die GPC vorzufractionieren und über die Eichbeziehung das Molekulargewicht einzugrenzen.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1. Anionische Polymerisation von (Meth)acrylaten mit metallfreien Initiatoren

4.1.1. Polymerisation von Methylmethacrylat (MMA)

4.1.1.1. Kinetik der Polymerisation von MMA mit Trityl-K / PNP in THF

Die anionische Polymerisation von Methylmethacrylat mit Triphenylmethyl-Kalium / Bis(triphenylphosphoranyliden)ammoniumchlorid als Initiator verläuft in einem Temperaturbereich von $-20\text{ °C} < T_m < +20\text{ °C}$ sehr schnell mit Halbwertszeiten $t_{1/2} < 0.2\text{ s}$. Dieses Initiatorsystem polymerisiert MMA bei gleicher Temperatur also deutlich schneller als der Initiator Triphenylmethyl-Kalium / Tetraphenylphosphoniumchlorid (2.4.1.2). Mögliche Gründe für diese Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit können sowohl eine höhere Gleichgewichtskonzentration an aktiven Spezies (Ionenpaare, freie Anionen) als auch eine erhöhte Reaktivität der aktiven Kettenenden sein, möglich ist auch eine Kombination beider Effekte.

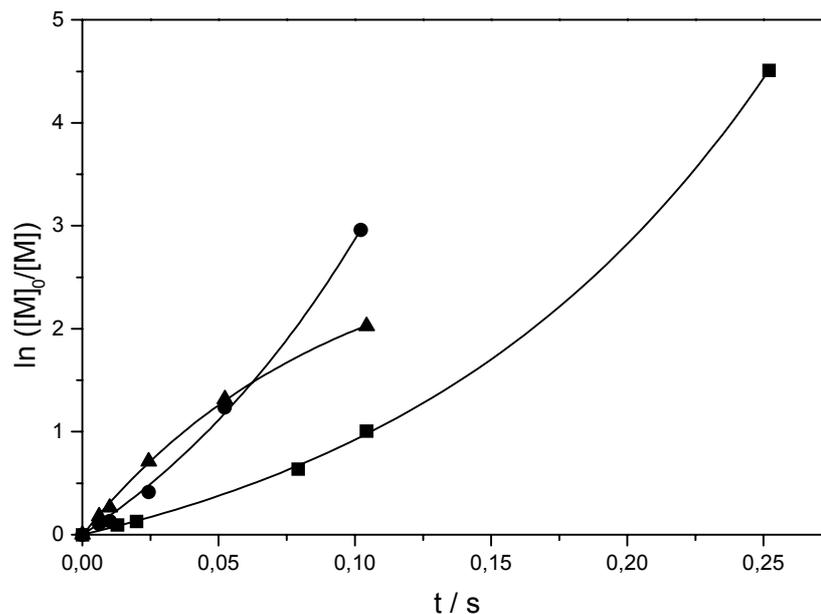


Abb. 4.1: Zeit-Umsatz-Kurven 1. Ordnung für die Polymerisation von MMA mit Trityl / PNP in THF für $T_{\text{eff}} = -21\text{ °C}$ (■), 2 °C (●) und $+24\text{ °C}$ (▲)

Betrachtet man die Zeit-Umsatz-Kurven der Polymerisation (Abb. 4.1), so ist kein linearer Zusammenhang mit einer konstanten Steigung k_{app} erkennbar, wie für eine lebende Polymerisation, die einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung (siehe Gl. 4.1) gehorcht, erwartet.

$$\ln\left(\frac{[M]_0}{[M]}\right) = k_{\text{app}} \cdot t, \quad k_{\text{app}} = k_p \cdot [P^*] \quad \text{Gl. 4.1}$$

Die Kurven für die niedrigen Reaktionstemperaturen ($T_{\text{eff}} \leq 2\text{ °C}$) sind leicht nach oben gekrümmt, die apparente Geschwindigkeitskonstante k_{app} steigt demnach mit der Zeit an. Nach Gl. 4.1 muß

also entweder die Geschwindigkeitskonstante k_p und / oder die Konzentration an aktiven Kettenenden $[P^*]$ mit der Zeit größer werden.

Eine mögliche Erklärung für einen Anstieg der Konzentration an aktiven Kettenenden $[P^*]$ könnte durch einen langsamen Start der Polymerisation gegeben sein (siehe Kapitel 2.2). Ist die Initiierungsgeschwindigkeit sehr viel langsamer als die Polymerisationsgeschwindigkeit ($k_i \ll k_p$), so wird durch stetige Nachlieferung von polymerisationsaktiven Spezies eine Aufwärtskrümmung der Zeit-Umsatz-Kurven 1. Ordnung verursacht. Ebenso kommt es dadurch zu nach unten gekrümmten Auftragungen des zahlenmittleren Polymerisationsgrades P_n gegen den Umsatz x_p , erhöhten Polydispersitäten M_w / M_n (maximale Erhöhung $M_w / M_n \leq 1.33$)⁷⁸ und verringerten Initiatoreffektivitäten, da das Monomer bereits verbraucht sein kann bevor sämtliche Initiatormoleküle eine Polymerisation gestartet haben.

Ein Anstieg von k_p kann durch eine Temperaturerhöhung während der Polymerisation verursacht werden oder indem eine Reaktivitätserhöhung der aktiven Kettenenden durch eine Strukturänderung stattfindet. In der Tat findet man mit einer Anfangskonzentration $[M]_0 = 0.2 \text{ mol/l}$ bei vollem Monomerumsatz zwischen Misch- und Abbruchdüse durch die freiwerdende Reaktionswärme eine Temperaturerhöhung ΔT von bis zu 10 K (siehe Abb. 4.2).

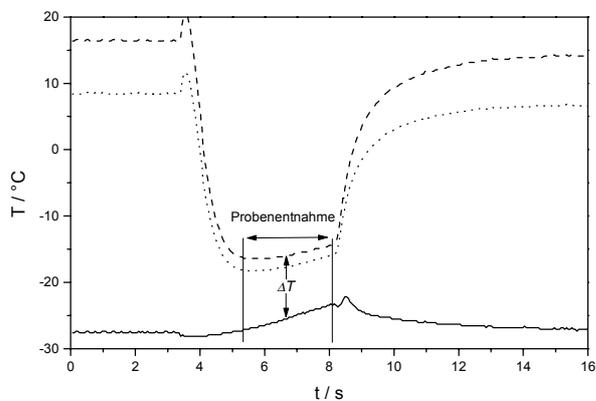


Abb. 4.2: Temperaturprofil einer Polymerisation von MMA mit Trityl-K / PNP in THF im Strömungsrohr bei vollständigen Umsatz, Temperatur Mischdüse T_m (—), Temperatur Abbruchdüse T_q (---), effektive Reaktionstemperatur T_{eff} berechnet nach Gl. 3.9 (-.-)

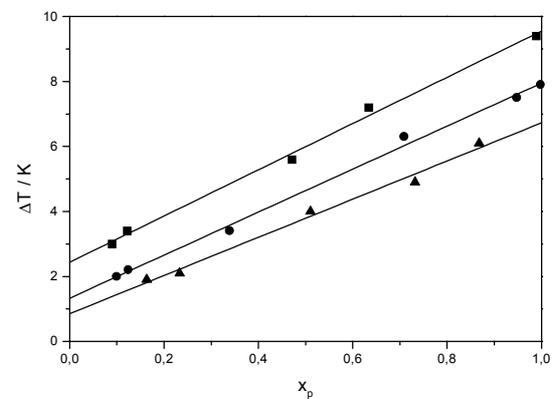


Abb. 4.3: Auftragung der Temperaturerhöhung zwischen Misch- und Abbruchdüse ΔT gegen den Umsatz x_p für die Polymerisation von MMA mit Trityl-K / PNP in THF, $T_{eff} = -21 \text{ °C}$ (■), $T_{eff} = +2 \text{ °C}$ (●), $T_{eff} = +24 \text{ °C}$ (▲)

In Abb. 4.3 ist die Abhängigkeit dieser Temperaturerhöhung zwischen Misch- und Abbruchdüse ΔT gegen den Monomerumsatz x_p aufgetragen. Für alle drei Reaktionstemperaturen kann der Verlauf gut durch einen linearen Zusammenhang beschrieben werden, bei Kenntnis der Temperaturerhöhung eines Polymerisationsexperiments ist somit umgekehrt eine näherungsweise Bestimmung des Monomerumsatzes x_p möglich. Mittels linearer Regression erhält man dafür folgende Parameter:

Tab. 4.1: Parameter der linearen Anpassung $\Delta T = a + b \cdot x_p$

Mischtemperatur T_m (°C)	Achsenabschnitt a (K)	Steigung b (K)
-20	2.4 ± 0.2	7.1 ± 0.3
0	1.3 ± 0.1	6.6 ± 0.2
+20	0.9 ± 0.2	5.9 ± 0.3

Die Geraden schneiden die Abzisse nicht wie erwartet im Ursprung, sondern man findet bei der Extrapolation auf den Umsatz $x_p = 0$ eine Temperaturerhöhung $0.9 \leq \Delta T \leq 2.4$ K. Desweiteren ist eine Temperaturabhängigkeit dieses Offsets gegeben, mit steigender Mischtemperatur nimmt der Achsenabschnitt ab. Dies deutet möglicherweise auf einen Wärmefluß aus der Umgebung in das Reaktionsrohr hin, da der Wärmetransport zwischen zwei Systemen unterschiedlicher Temperatur, hier zwischen Strömungsrohr bei Mischtemperatur und der Umgebung bei Raumtemperatur, proportional zur Temperaturdifferenz ist.

Durch diese Temperaturerhöhung ist somit jedem Punkt der Zeit-Umsatz-Auftragung dem jeweiligen Umsatz entsprechend eine andere effektive Reaktionstemperatur T_{eff} zuzuordnen und somit auch ein anderes $k_p(T_{eff})$ ⁷⁹.

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]}(T_m) = \ln \frac{[M]_0}{[M]}(T_{eff}) \cdot \exp \left(\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_{eff}} - \frac{1}{T_m} \right) \right) \quad \text{Gl. 4.2}$$

Unter Verwendung von Gl. 4.2 können bei Kenntnis der mittleren effektiven Temperatur T_{eff} für jeden gemessenen Umsatzpunkt und der Aktivierungsenergie E_a des Polymerisationssystems diese Temperaturunterschiede ausgeglichen werden, indem die Umsätze auf den theoretisch zu erwartenden Wert bei einer konstanten Temperatur (z.B. der angestrebten Mischtemperatur T_m) korrigiert werden. Hierzu bestimmt man zuerst die Aktivierungsenergie E_a aus den experimentellen Messdaten und führt damit eine erste Korrektur der Zeit-Umsatz-Werte durch. Aus diesen Daten kann wiederum eine neue Aktivierungsenergie E_a berechnet werden usw. Mittels dieses iterativen Verfahrens ist so eine Temperaturkompensation der kinetischen Daten bis zur Selbstkonsistenz möglich. Abb. 4.4 zeigt die Auswirkung dieser Korrekturprozedur (Anzahl der Iterationen $n = 5$) auf den Häufigkeitsexponenten $\log A$ und die Aktivierungsenergie E_a für die Polymerisation von MMA mit Trityl / PNP. Bereits nach drei Iterationsschritten sind beide Größen sehr nahe am Grenzwert angekommen und weitere Iterationen bringen nur noch minimale Änderungen.

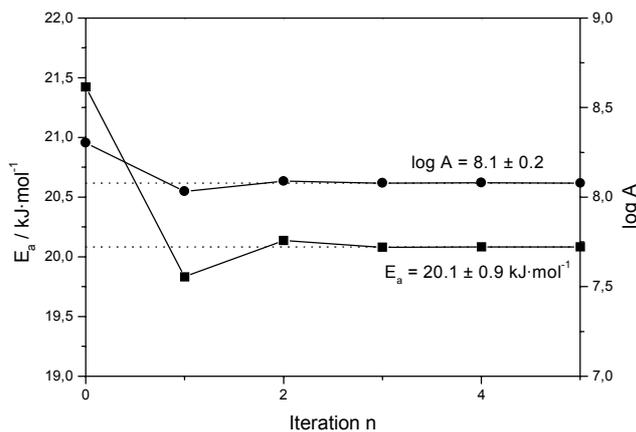


Abb. 4.4: Häufigkeitsexponent $\log A$ (●) und Aktivierungsenergie E_a (■) für die Polymerisation von MMA mit Trityl / PNP erhalten durch iterative Temperaturkorrektur nach Gl. 4.2

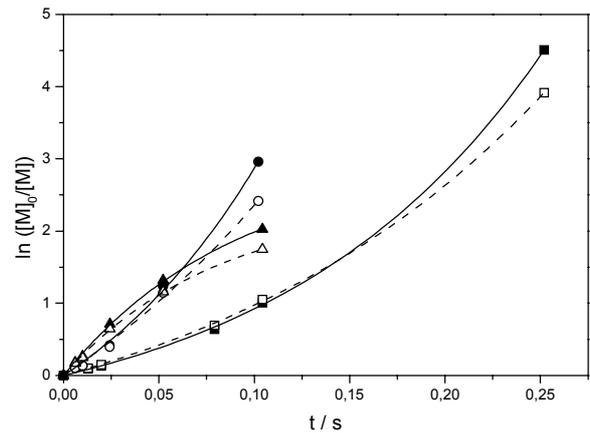


Abb. 4.5: Zeit-Umsatz-Kurven für die Polymerisation von MMA mit Trityl / PNP in THF, Werte ohne (■●▲) und mit Korrektur auf $T_m = -20$ (□), 0 (○), $+20$ °C (△)

Abb. 4.5 zeigt die Original Zeit-Umsatz-Kurven im Vergleich zu den nach 5 Iterationen auf die Mischtemperatur T_m korrigierten Werten. Für die niedrigste Temperatur (-20 °C) ist der Effekt der Korrektur etwas stärker ausgeprägt als bei den höheren Temperaturen, da hier der Temperaturunterschied mit $\Delta T \approx 9$ K zwischen Misch- und Abbruchdüse am größten ist. Bei 0 °C und bei Raumtemperatur sind die Abweichungen etwas geringer. Man erkennt aber trotzdem deutlich, daß auch die korrigierten Zeit-Umsatz-Kurven für $T_m = -20$ °C und 0 °C immer noch eine, wenn auch geringe, Aufwärtskrümmung besitzen. Somit ist das Ansteigen von k_{app} nicht nur alleine auf die Temperaturerhöhung bei höheren Umsätzen zurückzuführen, sondern es muss zusätzlich eine Änderung der Anzahl und / oder der Reaktivität der aktiven Zentren vorliegen. Eine weitere Erklärung für dieses Verhalten könnte ebenfalls ein Gleichgewicht zwischen einer schlafenden und einer polymerisationsaktiven Spezies, z.B. die in der Einleitung erwähnten Phosphoniumylide und Ionenpaare sein (siehe Kap. 2.4.1.2). Falls es im Laufe der Polymerisation durch die Temperaturerhöhung zu einer stetigen Verschiebung des Gleichgewichts hin zu den reaktiven Ionenpaaren kommt, so führt dies zu einer Erhöhung von $[P^*]$ und die Zeit-Umsatz-Kurve 1. Ordnung sollte eine Aufwärtskrümmung erfahren.

Für die Reaktionstemperatur $T_{eff} = +24$ °C ist die Zeit-Umsatz-Kurve nach unten weggekrümmt, was auf Abbruchreaktionen (Verringerung von $[P^*]$), z.B. durch Backbiting, hindeutet (Gl. 2.6)⁷⁹. Dies wird auch in dem GPC-Eluogramm (Abb. 4.6) sichtbar, man erkennt deutlich ein anwachsendes Tailing des Polymerpeaks im niedermolekularen Bereich mit steigendem Umsatz, was ebenfalls ein Zeichen für Terminierung ist. Die bei -21 °C polymerisierte PMMA-Probe hingegen hat eine deutlich engere Molekulargewichtsverteilung und zeigt nur ein geringes Tailing, Abbruchreaktionen spielen bei tieferen Temperaturen ($T \leq 0$ °C) also kaum eine Rolle.

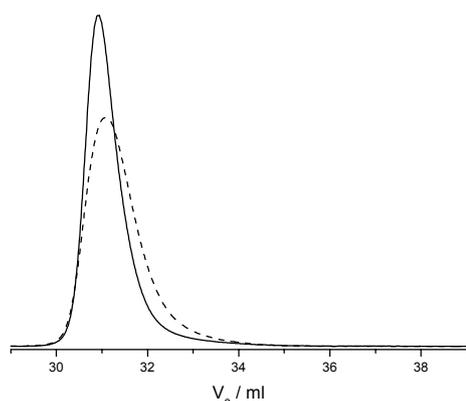


Abb. 4.6: Flächennormierte GPC-Eluogramme von PMMA-Proben polymerisiert mit Trityl / PNP in THF
 $T_{\text{eff}} = -21\text{ °C}$, $x_p = 0.989$, $M_n = 21200$, $D = 1.14$ (—)
 $T_{\text{eff}} = +24\text{ °C}$, $x_p = 0.868$, $M_n = 18100$, $D = 1.21$ (---)

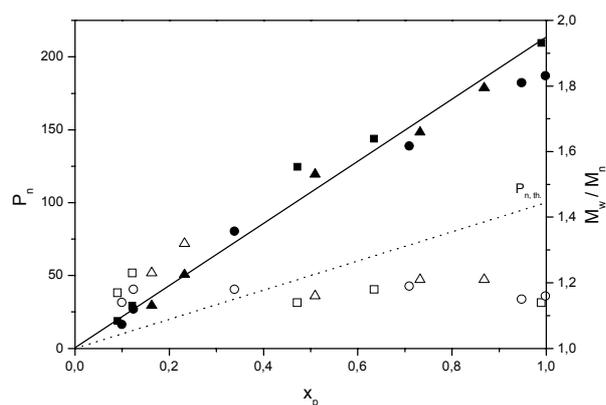


Abb. 4.7: Auftragung von Polymerisationsgrad P_n (■●▲) und Polydispersität M_w / M_n (□○△) gegen den Umsatz x_p ,
 $T_{\text{eff}} = -21\text{ °C}$ (■□), 2 °C (●○) und $+24\text{ °C}$ (▲△),
 gemittelte Anpassungsgerade der P_n Werte (—), $P_{n,theo}$. (---)

Die Auftragung des zahlenmittleren Polymerisationsgrades P_n gegen den Umsatz x_p (Abb. 4.7) zeigt in guter Näherung einen linearen Verlauf, Nebenreaktionen wie Übertragung können damit ebenfalls ausgeschlossen werden. Die Polydispersität M_w / M_n liegt für $T_{\text{eff}} \leq 2\text{ °C}$ bei Werten von $D \leq 1.2$. Diese Werte sind etwas höher als für eine lebende, kontrollierte anionische Polymerisation erwartet, dies kann entweder auf Terminierungsreaktionen oder auf langsame Gleichgewichte zwischen aktiven und schlafenden Zentren zurückgeführt werden. Da die Bildung von Aggregaten zwischen den aktiven Kettenenden und dem sterisch anspruchsvollen PNP-Kation sehr unwahrscheinlich ist, handelt es sich bei den schlafenden Spezies möglicherweise um die bereits vorher erwähnten Phosphoniumylide. Für die leichte Erhöhung der Polydispersität könnte ebenfalls eine langsame Initiierungsreaktion verantwortlich sein, um einen Wert $M_w / M_n \approx 1.2$ zu erreichen, müßte das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstante der Polymerisation zu dem der Startreaktion, $k_p / k_i \approx 100$ betragen.

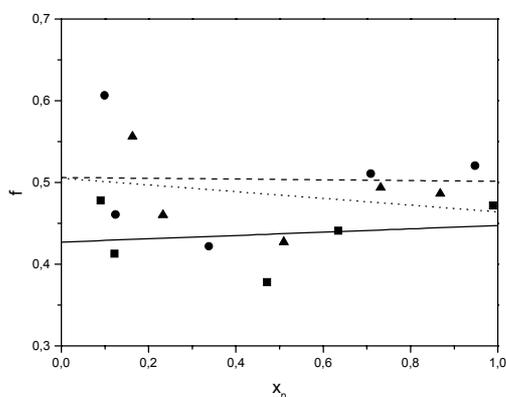


Abb. 4.8: Auftragung der momentanen Initiatoreffektivität f gegen den Umsatz x_p ,
 $T_{\text{eff}} = -21\text{ °C}$ (■, —), 2 °C (●, ---) und $+24\text{ °C}$ (▲, ···)

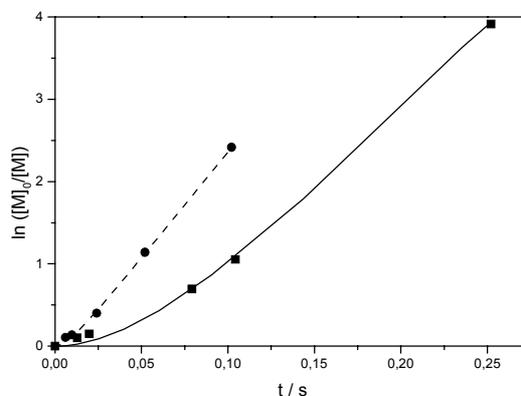


Abb. 4.9: Zeit-Umsatz-Kurven 1. Ordnung für Trityl-K / PNP, experimentelle Werte $T_{\text{eff}} = -21\text{ °C}$ (■), $+2\text{ °C}$ (●),
 simuliert für langsamen Start -21 °C (—), $+2\text{ °C}$ (---)

Die Initiatoreffektivität f streut zwischen Werten $0.4 \leq f \leq 0.6$ und beträgt im Mittel ca. 50 % und ist weitgehend unabhängig von der Reaktionstemperatur und dem Monomerumsatz. Dieses Ergebnis widerspricht aber der Vermutung, das ein langsamer Initiierungsschritt für die beobachtete Polymerisationskinetik verantwortlich sein könnte, in diesem Fall sollte sich die Initiatoreffektivität mit steigenden Umsatz erhöhen.

Um die Gültigkeit des Modells der langsamen Initiierung für die beobachtete Reaktionskinetik besser beurteilen zu können, wurden die experimentellen, temperaturkorrigierten Zeit-Umsatz-Werte als Ausgangsbasis für eine Parameterschätzung der Geschwindigkeitskonstanten k_i und k_p mit dem Softwarepaket Predici^{®80}, ein Programm zur numerischen Lösung von kinetischen Differentialgleichungssystemen⁸¹, verwendet. Wie man in Abb. 4.9 sieht, ist die Übereinstimmung der Zeit-Umsatz-Kurven zu Beginn der Reaktion bei beiden Temperaturen nicht sehr gut, später wird der Kurvenverlauf aber recht gut wiedergegeben. Dies steht im Gegensatz zu dem erwarteten Ergebnis, wo die Übereinstimmung gerade zu Reaktionsbeginn gut sein sollte, da der Einfluß des langsamen Starts hier am größten ist. Die beste Anpassung an die experimentellen Werte für die Reaktionstemperaturen $T_{eff} = -21$ und $+2$ °C erhält man mit den folgenden Geschwindigkeitskonstanten (Tab. 4.2):

Tab. 4.2: Durch Parameterschätzung erhaltene Geschwindigkeitskonstanten, kinetisches Modell: langsame Initiierung

Temperatur T_{eff} (°C)	k_p ($\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)	k_i ($\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)	k_p / k_i
-21	17766	41	433
+2	12961	621	21

Abb. 4.10 zeigt die daraus berechneten Werte für den zahlenmittleren Polymerisationsgrad P_n und die Polydispersität M_w / M_n im Vergleich zu den experimentell bestimmten Werten. Die durch die Parameteranpassung erhaltenen Kurven beschreiben den Verlauf der experimentellen Werte für die höhere Reaktionstemperatur nur schlecht, bzw. widersprüchlich. So liegt beispielsweise der Polymerisationsgrad P_n für $T_{eff} = -21$ °C für einen Umsatz $x_p > 0.4$ auf der berechneten Kurve, die Polydispersität M_w / M_n ist in diesem Bereich aber deutlich niedriger als von der Simulation vorausgesagt. Für $T_{eff} = +2$ °C liegt die Vorhersage des Polymerisationsgrades um ca. 100 % zu niedrig, die Polydispersitäten M_w / M_n stimmen jedoch recht gut überein.

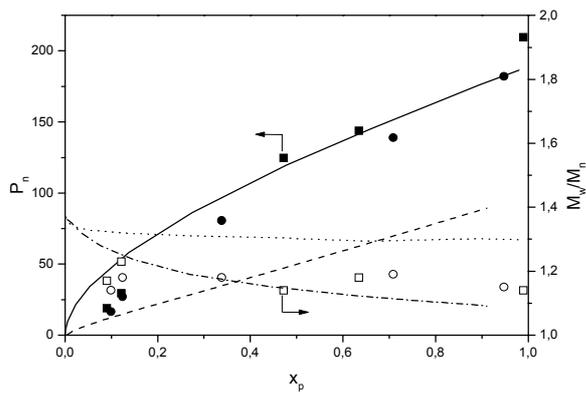


Abb. 4.10: Auftragung von Polymerisationsgrad P_n (■, ●, —, ---) und Polydispersität M_w/M_n (□, ○, ---, ---) gegen den Umsatz x_p ,
Experimentelle (■, ●, □, ○) und durch
Parameterschätzung erhaltene Werte (—, ---, ---, ---)
für $T_{eff} = -21\text{ °C}$ (■, □, —, ---) und $+2\text{ °C}$ (●, ○, ---, ---)

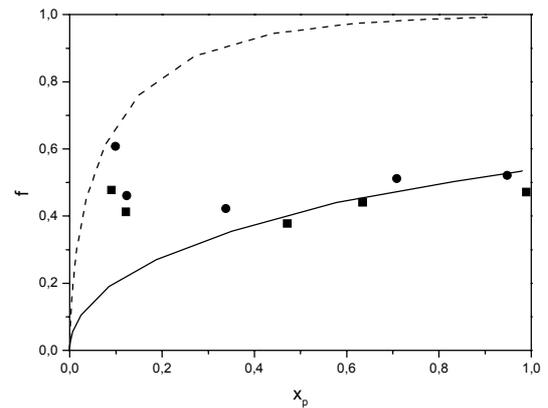


Abb. 4.11: Auftragung der momentanen Initiatoreffektivität f gegen den Umsatz x_p ,
Experimentelle Werte (■, ●)
Werte aus der Parameterschätzung (—, ---)
 $T_{eff} = -21\text{ °C}$ (■, —), 2 °C (●, ---)

Ein ähnliches Bild bietet sich auch in der Auftragung der Initiatoreffektivität f gegen den Umsatz x_p (Abb. 4.11). Für $T_{eff} = -21\text{ °C}$ deckt sich die berechnete Initiatoreffektivität f für einen Umsatz $x_p > 0.4$ wiederum gut mit den experimentellen Werten, die simulierten Werte für $T_{eff} = +2\text{ °C}$ sind aber ca. 100 % größer als gemessen. Eine alleinige Beeinflussung des Reaktionsverlauf durch einen langsamen Start der Polymerisation ist also für alle drei Reaktionstemperaturen sehr unwahrscheinlich.

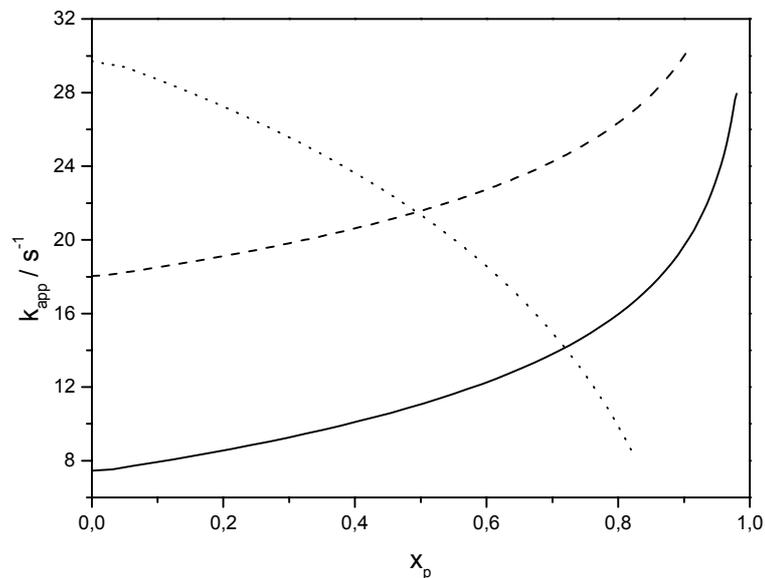


Abb. 4.12: Auftragung der apparenten Geschwindigkeitskonstanten k_{app} gegen den Umsatz x_p ,
berechnet aus den korrigierten Anpassungskurven, $T_m = -20\text{ °C}$ (—), 0 °C (---) und $+20\text{ °C}$ (···)

Betrachtet man die Auftragung der apparenten Polymerisationsgeschwindigkeiten k_{app} gegen den Umsatz x_p (Abb. 4.12), so erfahren die apparenten Geschwindigkeitskonstanten k_{app} für die beiden tieferen Temperaturen $T_m = -20\text{ °C}$ und 0 °C eine Erhöhung von bis zu 100 % mit steigendem

Umsatz, d.h. das Produkt $k_p \cdot [P^*]$ wird deutlich größer. Da die bisherigen kinetischen Daten (Initiatoreffektivität $f \approx \text{const.}$, keine sichtbare Terminierung) keine erforderliche Erhöhung der Konzentration an aktiven Zentren $[P^*]$ um einen Faktor von ungefähr 2 zeigen, die diese Beobachtung erklären könnten, muß dementsprechend die Geschwindigkeitskonstante k_p mit dem Umsatz steigen und kann damit nur als apparente Größe betrachtet werden, welche möglicherweise aufgrund von Gleichgewichtsverschiebungen zu reaktiveren Strukturen hin mit steigendem Umsatz eine Vergrößerung erfährt. Bei der Reaktionstemperatur $T_m = +20^\circ\text{C}$ hingegen scheint die Gleichgewichtseinstellung so schnell zu sein, das keine sichtbaren Auswirkungen auf die Zeit-Umsatz-Kurve und die Geschwindigkeitskonstante k_p mehr zu finden sind. Hier deutet das starke Abfallen von k_{app} deutlich auf eine Verringerung von $[P^*]$ hin, d.h. es findet Terminierung der Polymerketten, z.B. durch die Backbiting Reaktion, statt.

Abb. 4.13 zeigt die Arrhenius-Auftragung für die Polymerisation von Methylmethacrylat in THF für verschiedene Initiatoren in Abhängigkeit von den verwendeten Gegenionen. Die hierzu verwendeten Geschwindigkeitskonstanten k_p wurden aus den Anfangssteigungen der Zeit-Umsatz-Kurven bestimmt. Um die Werte der metallfreien Systeme besser bewerten zu können, wurden zusätzlich die Messdaten für die Polymerisation von MMA in Gegenwart anderer Gegenionen, z.B. des TPP- und des P_5 -Kations, sowie von freien Anionen mit angegeben.

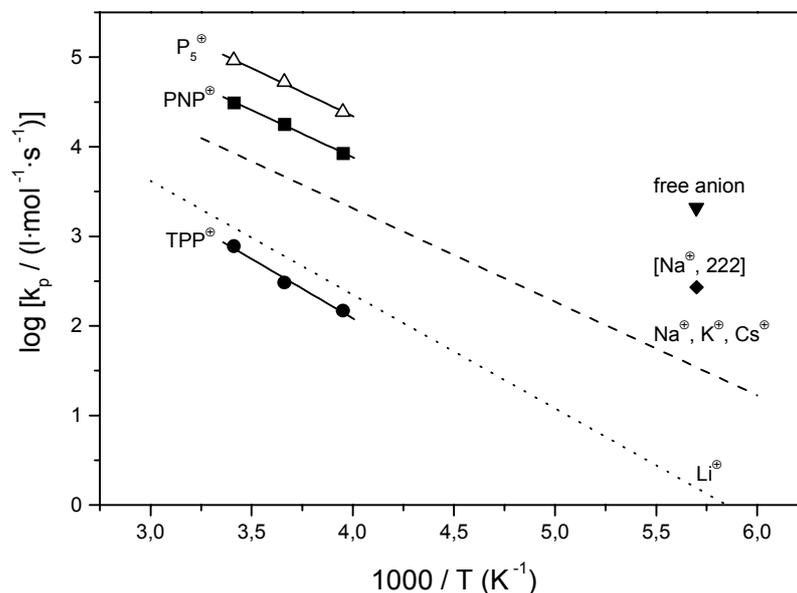


Abb. 4.13: Arrhenius Auftragung für die Polymerisation von MMA in THF in Gegenwart verschiedener Kationen: TPP⁺ (●), PNP⁺ (■), P₅⁺ (△), Li⁺ (⋯), Na⁺ / K⁺ / Cs⁺ (---), kryptiertes Na⁺ (◆), freie Anionen (▼)

Man erkennt, daß die Geschwindigkeitskonstanten für das PNP-System deutlich über denen von TPP liegen, welches eine starke Tendenz zur Ylidbildung zeigt, und etwas unterhalb des nicht ylidbildungsfähigen P₅-Kations. Dies führt zu der Vermutung, daß die Tendenz der PNP-Kationen zur Ylidbildung deutlich geringer ausgeprägt ist als die von TPP-Kationen, aber trotzdem noch ein geringer Anteil an Yliden im Gleichgewicht vorliegt.

Tab. 4.3: Häufigkeitsexponent $\log A$ und Aktivierungsenergie E_a für die metallfreien Initiatoren TPP, PNP und P₅

Trityl / TPP ⁷⁹ :	$\log A = 7.9 \pm 0.5$	$E_a = 28.3 \pm 2.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Trityl / PNP:	$\log A = 8.1 \pm 0.2$	$E_a = 20.1 \pm 0.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
DPH / P ₅ ⁸² :	$\log A = 8.4 \pm 0.2$	$E_a = 19.2 \pm 0.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Diese Schlußfolgerung drückt sich auch in dem Gang der ermittelten Aktivierungsenergien (Tab. 4.3) aus. Da mit großer Wahrscheinlichkeit nur Ionenpaare und freie Anionen zum Wachstum fähig sind, muß vor einem Wachstumsschritt zunächst eine endotherme Isomerisierung eines Ylids zum Ionenpaar stattfinden. Diese zusätzliche Isomerisierungsenergie ΔH_{iso} addiert sich mit der Aktivierungsenergie E_a des Anlagerungsschrittes zu der experimentellen Aktivierungsenergie $E_{a,exp}$ (Gl. 4.3):

$$E_{a,exp} = E_a + \Delta H_{iso} \quad \text{Gl. 4.3}$$

Da das P₅-Kation nicht befähigt ist Ylide auszubilden, hat es die geringste Aktivierungsenergie und mit steigendem Ylidanteil und Stabilität der Ylide wächst durch die zusätzlich aufzuwendende Isomerisierungsenergie die Aktivierungsenergie vom P₅-Kation über PNP⁺ zu TPP⁺ stark an. Da die Aktivierungsenergie des PNP-Systems nur ca. $1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ über der des P₅-Systems liegt, der Anteil der Isomerisierungsenergie ΔH_{iso} also sehr gering zu sein scheint, sollte bei Gültigkeit von Gl. 4.3 nur ein geringer Anteil der Polymerketten in Gegenwart von PNP-Kationen als Ylid vorliegen.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Polymerisation von MMA mit Trityl-K / PNP in THF wahrscheinlich einem komplexeren Mechanismus folgt, als anhand der Einfachheit des Reaktionssystems zu vermuten wäre. Besonders zu Beginn der Polymerisation scheinen reversible Nebenreaktionen einen Einfluß auf die Polymerisationskinetik zu haben, denkbar sind z.B. Gleichgewichte zwischen aktiven Ionenpaaren und schlafenden Ylidstrukturen, die sich im Verlauf der Reaktion zu aktiven Ionenpaaren hin verschieben. Das Modell des langsamen Initiierungsschrittes könnte auch einen Teil der experimentellen Daten, z.B. den Verlauf der Zeit-Umsatz-Kurven, erklären, der überwiegende Teil der Versuchsergebnisse widerspricht ihm aber und ist deshalb vermutlich auch nicht anwendbar.

Die wichtigsten experimentellen Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in Tab. 4.4 abschließend kurz zusammengefaßt:

Tab. 4.4: Kinetische Daten der Polymerisation von MMA mit Trityl-K / PNP in THF, $[I]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$, $[M]_0 = 0.2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$

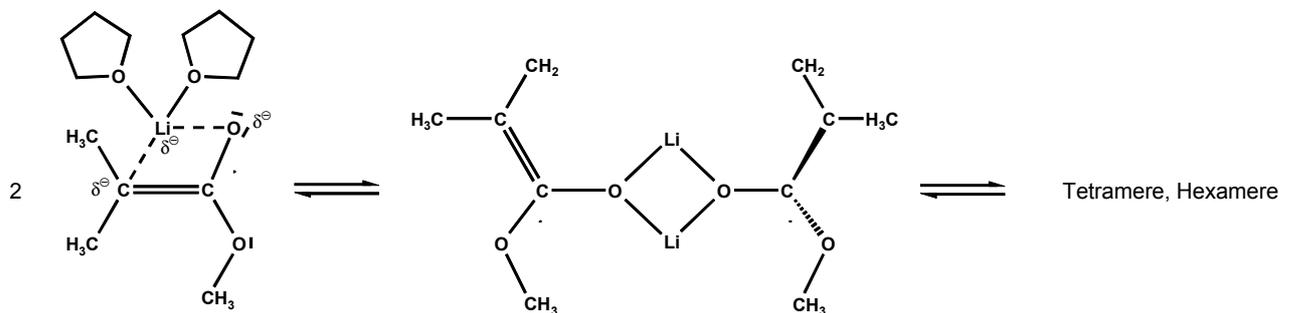
\bar{T}_m^a (°C)	t_{max} (s)	$x_{p,max}$	P_n^b (GPC)	M_w / M_n^b	f^c	$[P^*]^{d)} \cdot 10^3$ (mol·l ⁻¹)	k_{app}^e (s ⁻¹)	$k_p \cdot 10^{-3}^e$ (l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)
-20	0.252	1	209.6	1.14	0.44	0.88	7.4	8.44
0	0.180	1	182.1	1.16	0.50	1.0	18.0	17.81
+20	0.104	0.87	178.6	1.21	0.48	0.96	29.7	31.00

Erklärungen zu Tab. 4.4 siehe nächste Seite.

- Mittels Gl. 4.2 korrigiert von T_{eff} auf T_m .
- Werte für Proben mit maximalen Umsatz x_p .
- Statistischer Mittelwert aller Einzelinitiatoreffektivitäten $\sum f_i / n$
- Mittlere Konzentration an aktiven Kettenden $[P^*] = f \cdot [I]_0$
- Bestimmung von k_{app} und k_p anhand der Anfangssteigung der temperaturkorrigierten Zeit-Umsatz-Kurven

4.1.1.2. Einfluß der Metallgegenionen auf die Polymerisation von MMA mit Trityl / PNP in THF

Mit diesen Experimenten sollte ein möglicher Einfluß von in Lösung verbleibenden Metallionen auf die Polymerisation untersucht werden. Verwendet man Lithium-Initiator-Precursoren zur Synthese der metallfreien Initiatoren, so kann das bei der Metathese-Reaktion gebildete Lithiumhalogenid (LiCl) bei den in dieser Arbeit verwendeten Konzentrationen in THF in Lösung bleiben. Bei Verwendung von Kalium-Precursoren ist die Situation völlig anders; da Kaliumhalogenide eine sehr geringe Löslichkeit in THF haben, fällt das Salz nahezu quantitativ aus und wird damit aus dem Reaktionssystem entfernt. In den ersten Experimenten unter Verwendung von Tetraphenylphosphonium-Kationen wurde Lithioethylisobutyrat als Reagenz verwendet, unter anderem auch als Modellsubstanz zur Untersuchung der aktiven Spezies der lebenden Polymerketten. Da Lithiumionen starke Lewisäuren sind, ist eine Wechselwirkung mit den Esterenolaten des lebenden Polymers nicht auszuschließen, vor allem da sich stabile, chelatartige Aggregate ausbilden können.



Schema 4.1: Bildung höherer Enolat-Aggregate aus PMMA Anionen und Lithium-Kationen

Das Unimer aus Schema 4.1 reagiert, wie quantenchemische Berechnungen und NMR-Untersuchungen an MiB-Li als Modellsubstanz gezeigt haben^{83,84}, weiter zu höher aggregierten, stabileren Spezies, z.B. planare Dimere (MiB-Li)₂, kubische Tetramere (MiB-Li)₄ und sogar prismatische Hexamere der Form (MiB-Li)₆, die miteinander im Gleichgewicht stehen. Diese Aggregatbildung ist eine starke Konkurrenzreaktion zur Ionenpaarbildung der Enolate mit den PNP-Kationen. Falls die Bildung der Lithium-Esterenolate durch die Gegenwart des organischen Kations nicht, bzw. nur teilweise unterdrückt werden kann, so sollte mit einer Änderung der Reaktionskinetik zu rechnen sein.

4.1.1.3. Vergleich der Polymerisation von MMA mit Trityl-K bzw. -Li / PNP in THF

In Abb. 4.14 sind die unkorrigierten Zeit-Umsatz-Kurven für eine Reaktionskinetik 1. Ordnung für die Polymerisation von MMA mit dem Initiator Trityl / PNP bei Verwendung von Trityl-K und Trityl-Li als Initiator Precursor aufgetragen. Die Reaktionsbedingungen sind bei beiden Versuchsreihen so weit als möglich identisch, einzig das Metallkation der Initiatorvorstufen (K^+ bzw. Li^+) unterscheidet die Experimente. Bei Verwendung von Trityl-Li für die Metathese-Reaktion bleiben die Li^+ -Ionen als dimer aggregiertes $LiCl$ in Lösung⁸⁵ und können in den Reaktionsmechanismus eingreifen. Die Polymerisation von MMA in Gegenwart von Lithium-Ionen verläuft um Größenordnungen langsamer als bei Verwendung von Trityl-K zur Initiatorsynthese, die aktiven Kettenenden müssen also eine starke Änderung ihrer chemischen Struktur erfahren haben.

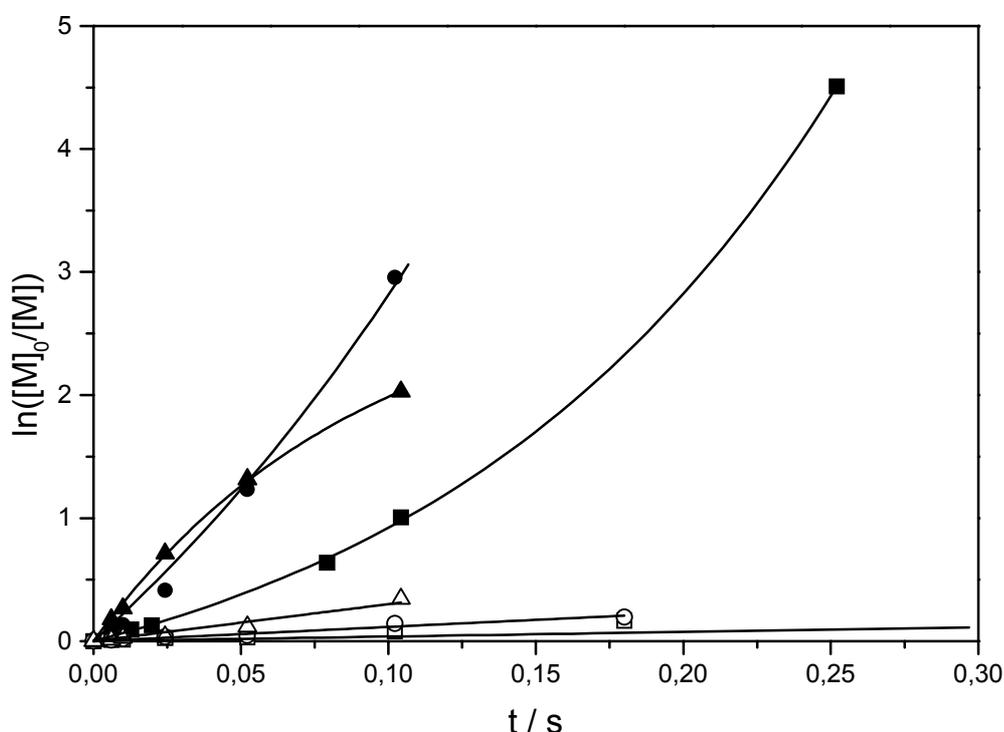


Abb. 4.14: Zeit-Umsatz-Kurven 1. Ordnung für die Polymerisation von MMA mit Trityl / PNP in THF:

Metathesereaktion durchgeführt mit Kalium-Precursor, $T_{eff} = -24\text{ °C}$ (■), 0 °C (●), $+22\text{ °C}$ (▲)

Metathesereaktion durchgeführt mit Lithium-Precursor, $T_{eff} = -23\text{ °C}$ (□), -1 °C (○), $+20\text{ °C}$ (Δ)

Betrachtet man die GPC-Eluogramme der resultierenden Polymere, so erhält man ohne Lithium-Ionen in der Reaktionslösung enge, unimodale Molekulargewichtsverteilungen ohne nennenswertes Tailing, während in Gegenwart von Li^+ auf der gleichen Reaktionszeitskala nur Oligomere, bzw. Polymere mit niedrigen Molekulargewicht und breiter MGW entstehen, welche bereits bei geringen Umsätzen ein Tailing in den niedermolekularen Bereich des Eluogramms zeigen. Dies zeigt ebenfalls deutlich, daß ein starker Einfluß der Lithium-Ionen vorhanden ist und nicht vernachlässigt werden darf.

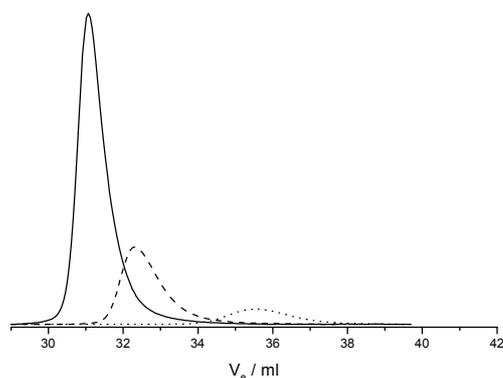


Abb. 4.15: Flächennormierte und umsatzgewichtete GPC-
Eluogramme von PMMA polymerisiert mit Trityl / PNP,

Kalium-Precursor, $T_{\text{eff}} = 0 \text{ } ^\circ\text{C}$

$$x_p = 0.100, M_n = 1900, D = 1.14 (\cdots)$$

$$x_p = 0.339, M_n = 8300, D = 1.18 (\text{---})$$

$$x_p = 0.998, M_n = 19000, D = 1.16 (\text{—})$$

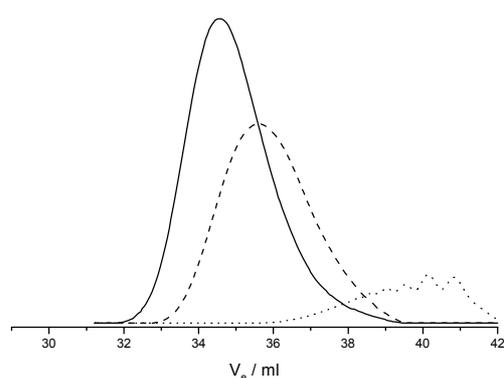


Abb. 4.16: Flächennormierte und umsatzgewichtete GPC-
Eluogramme von PMMA polymerisiert mit Trityl / PNP,

Lithium-Precursor, $T_{\text{eff}} = -1 \text{ } ^\circ\text{C}$

$$x_p = 0.034, M_n = 500, D = 1.16 (\cdots)$$

$$x_p = 0.144, M_n = 1700, D = 1.26 (\text{---})$$

$$x_p = 0.196, M_n = 2600, D = 1.27 (\text{—})$$

Die Auftragung des zahlenmittleren Polymerisationsgrades P_n gegen den Umsatz x_p ist in beiden Fällen in guter Näherung als linear zu betrachten, Übertragungsreaktionen können somit ausgeschlossen werden. Betrachtet man die Polydispersität M_w/M_n als Funktion des Umsatzes x_p , so ist in der lithiumfreien Reaktionslösung ein konstanter oder leicht abfallender Wert von $M_w/M_n \approx 1.2$ bei allen drei Reaktionstemperaturen zu beobachten, während in Gegenwart von Li^+ -Ionen bei $T = -20 \text{ } ^\circ\text{C}$ ein stetiger Anstieg auf einen Wert von $M_w/M_n > 1.4$ stattfindet und bei $T = 0, +20 \text{ } ^\circ\text{C}$ ein Anstieg bis $M_w/M_n \approx 1.3$ um dann konstant zu bleiben.

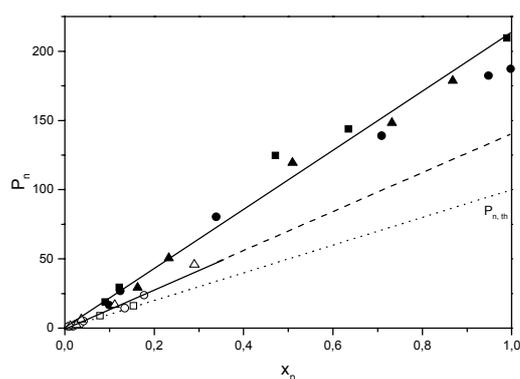


Abb. 4.17: Auftragung des zahlenmittleren
Polymerisationsgrades P_n gegen den Umsatz x_p ,
sonstige Symbole siehe Abb. 4.14

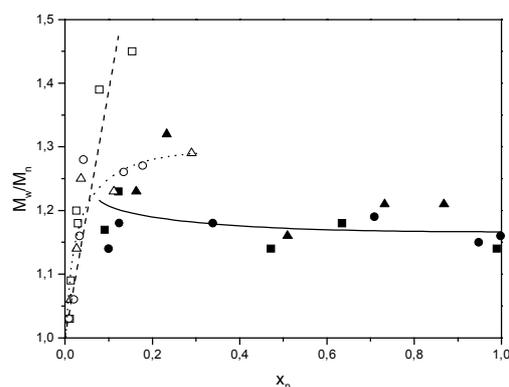


Abb. 4.18: Auftragung der Polydispersität M_w/M_n gegen
den Umsatz x_p , sonstige Symbole siehe Abb. 4.14
Kalium-Precursor $T = -20, 0, +20 \text{ } ^\circ\text{C}$ (—)
Lithium-Precursor $T = -20 \text{ } ^\circ\text{C}$ (---), $T = 0, +20 \text{ } ^\circ\text{C}$ (···)

In der Arrhenius-Auftragung liegen die experimentellen Werte der Polymerisation durchgeführt mit Trityl-Li / PNP in etwa auf der extrapolierten Gerade für die Polymerisation von MMA mit reinen Lithium-Initiatoren wie z.B. DPHLi. Dies deutet wiederum auf eine starke Beteiligung der Lithium-Ionen an der Struktur der polymerisationsaktiven Spezies hin.

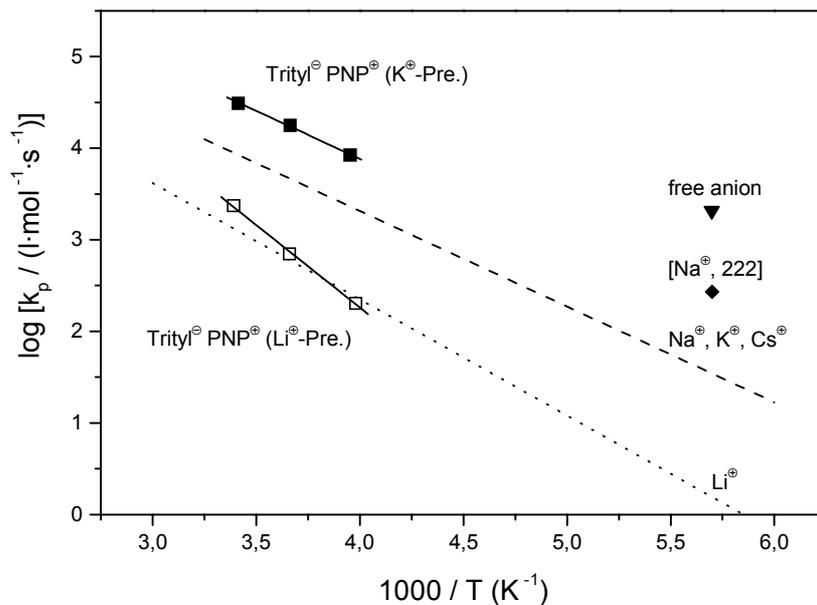


Abb. 4.19: Arrhenius Auftragung für die Polymerisation von MMA in THF in Gegenwart verschiedener Kationen: Trityl(K^+) / PNP $^+$ (■), Trityl(Li^+) / PNP $^+$ (□), Li^+ (···), Na^+ / K^+ / Cs^+ (---), kryptiertes Na^+ (♦), freie Anionen (▼)

Man erhält folgende Arrhenius Parameter aus der Auftragung:

$$\text{Trityl / PNP (Li-Precursor):} \quad \log A = 9.5 \pm 0.3 \quad E_a = 34.5 \pm 1.4 \text{ kJ/mol}$$

Hierbei handelt es sich sicherlich um apparente Aktivierungsparameter, da sich verschiedene aktive Strukturen, z.B. aggregierte Esterenolate, miteinander im Gleichgewicht befinden und somit die Umwandlungsenergien in der Aktivierungsenergie mit enthalten sind.

Die Versuchsdaten dieser Experimente zeigen bereits deutlich, daß ein starker Effekt auf die Polymerisation von Methylmethacrylat in Gegenwart von Lithium-Ionen ausgeübt wird, und das der Effekt der Metallionen anscheinend nicht vernachlässigt werden kann. Um dies genauer zu untersuchen wurde ein Experiment durchgeführt, in dem einer zuvor lithiumfreien Initiatorlösung LiCl zugemischt wird, um die direkten Auswirkungen von Li^+ Ionen auf die Polymerisationskinetik zu betrachten.

4.1.1.4. Einfluß des Zusatzes von LiCl auf die Polymerisation von MMA mit Trityl / PNP

Abb. 4.20 zeigt die Zeit-Umsatz-Kurve 1. Ordnung für die Polymerisation von MMA mit dem Initiator Trityl / PNP in THF für eine Mischtemperatur $T_m \approx 0$ °C. Ohne Zusatz von LiCl liegt die Halbwertszeit $t_{1/2}$ der Reaktion wie erwartet unterhalb von 50 ms, während sie bei Zugabe von nur einem Äquivalent LiCl pro Initiator-Molekül ($[LiCl]/[I]_0 = 1$) bereits auf $t_{1/2} \approx 1.5$ s ansteigt. Dies entspricht einer Verlangsamung der Polymerisationsreaktion um einen Faktor von ca 25-30. Die Zugabe eines zweiten Äquivalents LiCl erhöht die Halbwertszeit auf ≈ 4 s, die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt im Vergleich zur Zugabe des ersten Äquivalents nochmals um einen Faktor von ungefähr 2 ab, die relative Effekt ist jedoch geringer.

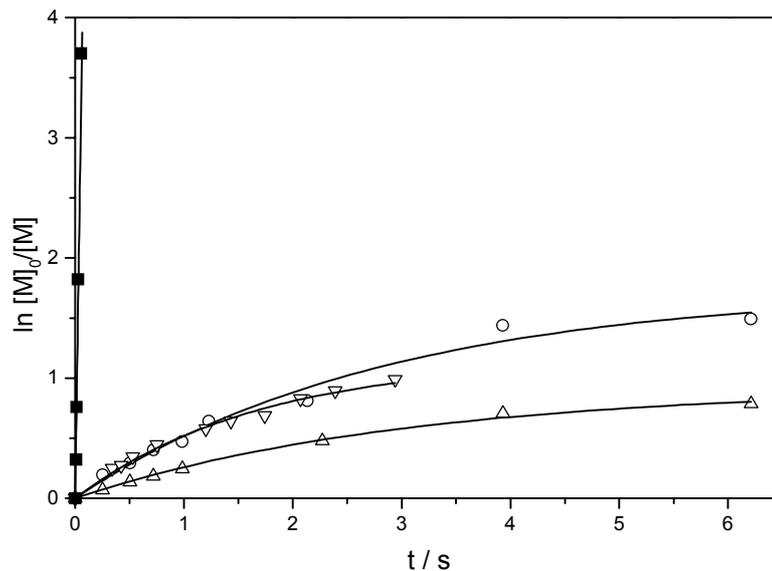


Abb. 4.20: Zeit-Umsatz-Kurven 1. Ordnung für die Polymerisation von MMA mit Trityl / PNP unter Zusatz von LiCl für $T = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$, Verhältnis $[I]_0/[LiCl] = 0$ (□), 1 (□), 2 (□), DPHLi als Initiator (□)⁶⁴

Zum Vergleich sind zusätzlich die Daten einer Polymerisation von MMA mit DPHLi als Initiator ohne weitere Additive dargestellt, man erkennt hier eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Experiment, dem ein Äquivalent Lithiumchlorid bezogen auf den Initiator zugegeben wurde. Die Wachstumskonstanten k_p sind mit Werten von 0.6-0.7 ebenfalls im Rahmen der Messgenauigkeit identisch. Dies deutet darauf hin, dass die Lithium-Ionen einen sehr starken Einfluß auf die Struktur des aktiven Zentrums haben und möglicherweise Lithiumenolate diese aktive Spezies darstellen.

Tab. 4.5: Polymerisation von MMA mit Trityl^f in Gegenwart versch. Kationen in THF, $[I]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$, $[M]_0 = 0.2\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$

\bar{T}_m ^{a)} (°C)	t_{max} (s)	$x_{p,max}$	P_n ^{b)} (GPC)	M_w / M_n ^{b)}	f ^{c)}	$[P^*]^{d)} \cdot 10^3$ (mol·l ⁻¹)	k_{app} ^{e)} (s ⁻¹)	$k_p \cdot 10^{-3}$ ^{e)} (l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)
PNP ⁺ (Li-Precursor)								
-20	0.417	0.17	15.9	1.45	1.07	2.14	0.43	0.20
0	0.180	0.20	23.2	1.27	0.86	1.72	1.22	0.71
+20	0.104	0.29	45.6	1.29	0.64	1.28	3.02	2.36
PNP ⁺ (K-Precursor), Addition von LiCl im Verhältnis $[LiCl]/[I]_0 = 1, 2$								
0	6.21	0.78	154.0	1.48	0.51	1.02	0.61	0.60
0	6.21	0.54	104.0	1.68	0.52	1.04	0.30	0.29
Li ⁺ , Initiator: DPHLi, $[I]_0 = 1.4 \cdot 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ Ref. 64								
-21	2.39	0.54	74.1	1.35	0.88	1.23	0.35	0.28
0	2.39	0.59	100.3	1.69	0.81	1.13	0.69	0.61
+19	2.39	0.55	93.5	1.95	0.89	1.25	1.8	1.44

a) Mittels Gl. 4.2 korrigiert von T_{eff} auf T_m

b) Werte für Proben mit maximalen Umsatz x_p

c) Statistischer Mittelwert aller Einzelinitiatoreffektivitäten $\sum f_i / n$

d) Mittlere Konzentration an aktiven Kettenden $[P^*] = f[I]_0$

e) Bestimmung von k_{app} und k_p anhand der temperaturkorrigierten Anfangssteigung der Zeit-Umsatz-Kurven

Wie bereits vorher bei den Experimenten mit einem Lithium-Initiator-Precursor (siehe Kap. 4.1.1.3) zeigen auch hier die in Gegenwart von Li⁺ synthetisierten Polymere eine deutlich breitere Mole-

kulargewichtsverteilung als die Polymere, deren Synthese in einer lithiumfreien Reaktionlösung durchgeführt wurde (Abb. 4.21 - Abb. 4.24).

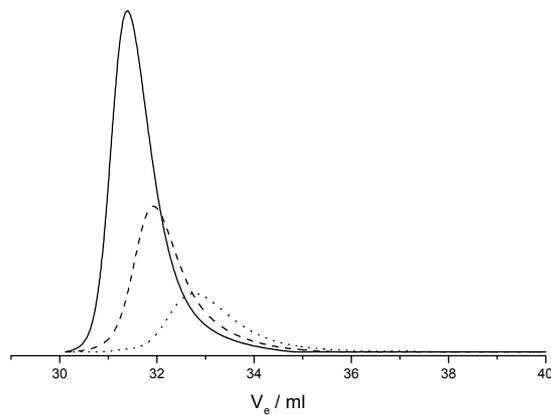


Abb. 4.21: Flächennormierte und umsatzgewichtete GPC-Eluogramme von PMMA polymerisiert mit Trityl / PNP,

$$[\text{LiCl}]/[\text{I}]_0 = 0, T_{\text{eff}} = 0 \text{ °C}$$

$$x_p = 0.261, M_n = 7250, D = 1.27 (\cdots)$$

$$x_p = 0.512, M_n = 12550, D = 1.22 (\text{---})$$

$$x_p = 0.999, M_n = 18400, D = 1.18 (\text{—})$$

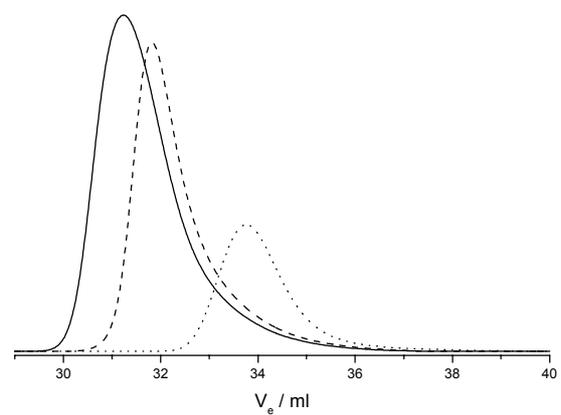


Abb. 4.22: Flächennormierte und umsatzgewichtete GPC-Eluogramme von PMMA polymerisiert mit Trityl / PNP,

$$[\text{LiCl}]/[\text{I}]_0 = 1, T_{\text{eff}} = 0 \text{ °C}$$

$$x_p = 0.254, M_n = 4450, D = 1.21 (\cdots)$$

$$x_p = 0.555, M_n = 11050, D = 1.38 (\text{---})$$

$$x_p = 0.775, M_n = 15700, D = 1.50 (\text{—})$$

Zusätzlich tritt ein starkes Tailing der Polymerpeaks auf, was auf Abbruch und/oder langsame Gleichgewichtsreaktionen (verglichen mit der Polymerisationsreaktion) zwischen verschiedenen polymerisationsaktiven Spezies mit unterschiedlichen Geschwindigkeitskonstanten schließen läßt.

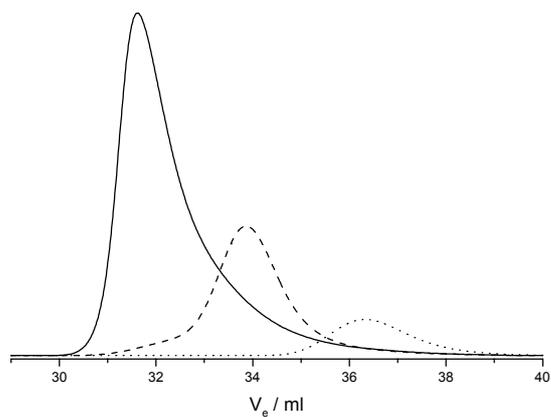


Abb. 4.23: Flächennormierte und umsatzgewichtete GPC-Eluogramme von PMMA polymerisiert mit Trityl / PNP,

$$[\text{LiCl}]/[\text{I}]_0 = 2, T_{\text{eff}} = -1 \text{ °C}$$

$$x_p = 0.067, M_n = 1550, D = 1.27 (\cdots)$$

$$x_p = 0.218, M_n = 4500, D = 1.32 (\text{---})$$

$$x_p = 0.544, M_n = 10650, D = 1.71 (\text{—})$$

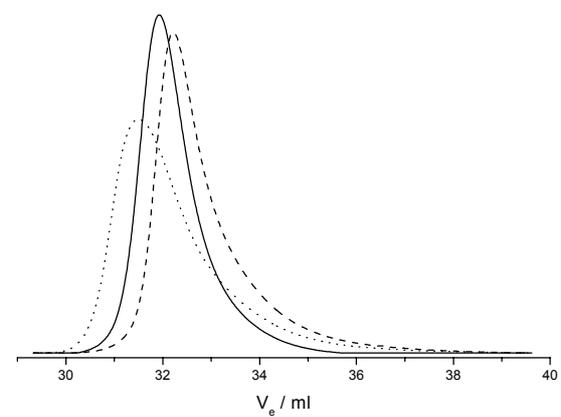


Abb. 4.24: Flächennormierte und umsatzgewichtete GPC-Eluogramme von PMMA polymerisiert mit Trityl / PNP unter Zusatz von LiCl, Umsatz $x_p = 0.52\text{-}0.55$, T_{eff} ca. 0 °C ,

$$[\text{LiCl}]/[\text{I}]_0 = 0, M_n = 12550, D = 1.22 (\text{—})$$

$$[\text{LiCl}]/[\text{I}]_0 = 1, M_n = 11050, D = 1.38 (\text{---})$$

$$[\text{LiCl}]/[\text{I}]_0 = 2, M_n = 10650, D = 1.71 (\cdots)$$

In dem Experiment mit $[\text{LiCl}]/[\text{I}]_0 = 2$ (Abb. 4.23) ist bei einem Umsatz $x_p = 0.22$ deutlich eine Schulter im hochmolekularen Bereich zu sehen, was auf mindestens zwei polymerisationsaktive Spezies hindeutet. Betrachtet man die Eluogramme für ein Verhältnis $[\text{LiCl}]/[\text{I}]_0 = 0, 1, 2$ bei

gleichen Umsatz $x_p = 0.52-0.55$ (Abb. 4.24), so erkennt man eine Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilung mit steigenden Li^+ Gehalt der Lösung.

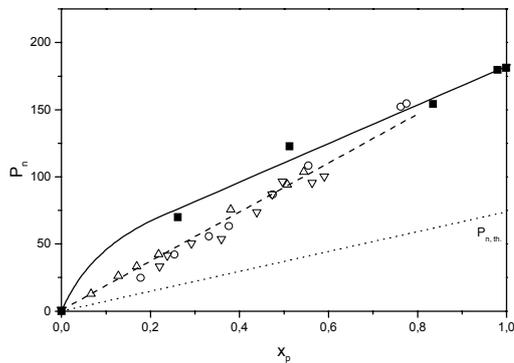


Abb. 4.25: Auftragung des zahlenmittleren Polymerisationsgrades P_n gegen den Umsatz x_p ,
Verhältnis $[\text{LiCl}]/[\text{I}]_0 = 0$ (\square), 1 (\square), 2 (\square),
DPHLi als Initiator (\square)⁶⁴

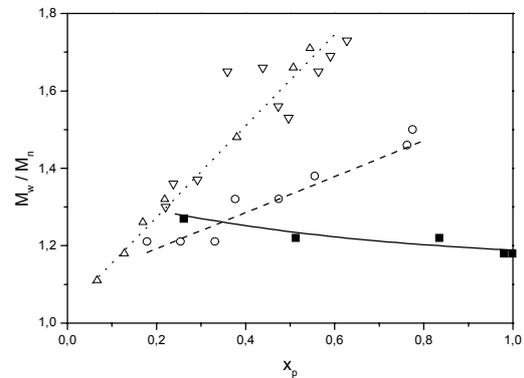


Abb. 4.26: Auftragung der Polydispersität M_w/M_n gegen den Umsatz x_p , Symbole siehe Abb. 4.25

Die Auftragung des zahlenmittleren Polymerisationsgrades P_n gegen den Umsatz x_p verläuft in Gegenwart von Lithium-Ionen linear, Übertragungsreaktionen können also auch hier ausgeschlossen werden. Ohne Li^+ Ionen verläuft die Kurve ab einem Umsatz $x_p > 0.2$ in guter Näherung linear, man findet jedoch einen Achsenabschnitt bei $P_n \approx 40$ für $x_p \rightarrow 0$. Dieser Befund könnte, wie bereits vorher in Kapitel 4.1.1.1 erwähnt, auf eine langsame Initiierungsreaktion hindeuten, aber auch eine Gleichgewichtsverschiebung zwischen schlafenden und aktiven Spezies mit steigendem Umsatz könnten diese Beobachtung erklären. Betrachtet man die Auftragung der Polydispersität M_w/M_n gegen den Umsatz x_p , so verläuft die Polydispersität in Abwesenheit von Li^+ nahezu konstant bei einem Wert von $M_w/M_n \approx 1.2$, während durch die Zugabe von LiCl ein starker Anstieg der Polydispersität mit dem Umsatz zu verzeichnen ist. In beide Abbildungen wurden wiederum die Werte für die Polymerisation von MMA mit DPHLi als reinem Lithium-Initiator eingetragen und wie schon im Plot der Zeit-Umsatz-Kurve ist eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Verlauf der Daten für ein Verhältnis Initiator : $\text{Li}^+ = 1, 2$ zu erkennen. Allerdings findet man die Werte für die Polydispersität der Polymerisation mit DPHLi in guter Übereinstimmung mit denjenigen, die ein Verhältnis $[\text{LiCl}]/[\text{I}]_0 = 2$ aufweisen; dies könnte darauf hindeuten das ein Äquivalent Lithiumchlorid in Gegenwart des PNP^+ Kations nicht ausreicht, um den Reaktionsmechanismus komplett zur Polymerisation über Lithiumenolate hin zu verschieben, mit 2 Äquivalenten LiCl jedoch ausschließlich die Lithium-Spezies vorliegen.

Fasst man die Ergebnisse aus Kapitel 4.1.1.3 und 4.1.1.4 nun zusammen, so muß davon ausgegangen werden, daß die Polymerisation nur dann "metallfrei" vonstatten geht und einem eigenem

Reaktionsmechanismus folgt, wenn die Metallionen bei der Synthese des metallfreien Initiators aus dem Reaktionssystem entfernt werden. Ist das entstehende Metallhalogenid in dem verwendeten Solvens gut löslich, so muß mit einer erheblichen Änderung des Reaktionsmechanismus gerechnet werden. So verläuft die Polymerisation von Methacrylaten mit PNP^+ als Gegenion bei Verwendung von Lithium-Initiator-Precursoren allem Anschein nach dennoch hauptsächlich über Lithium-Enolate ab. Dies führt jedoch genau zu den Problemen zurück, die man mit der Einführung des organischen Kations eigentlich vermeiden wollte. Aufgrund der Ausbildung von gemischten Aggregaten, die zum Teil in langsamen Gleichgewichtsreaktionen miteinander stehen, erhält man breite, multimodale Molekulargewichtsverteilungen und eine starke Herabsenkung der Reaktionsgeschwindigkeit durch die Verringerung des interionischen Abstandes zwischen dem Enolat-Anion und dem Li^+ Kationen. Durch die starke Koordinierung der Lithium-Ionen kommt es außerdem zu einer Vororientierung der aktiven Kettenenden in einer Position, die den Abbruch durch die intramolekulare Backbiting-Reaktion stark begünstigt, so daß auch deutlich mehr Terminierung gefunden wird. Im Hinblick auf die angestrebte Synthese von Methacrylat-Acrylat Blockcopolymeren ist also streng darauf zu achten, daß die Initiator-Precursoren keine Metallkationen enthalten, deren Halogenide sich im verwendeten Lösungsmittel zu lösen vermögen.

In Abwesenheit von Li^+ Ionen ist das System aber gut geeignet um in einem lebenden Prozess bei moderaten Temperaturen ($T \leq 0 \text{ }^\circ\text{C}$) Methacrylate mit einer engen, unimodalen Molekulargewichtsverteilung zu synthetisieren und sollte somit auch zur Synthese von Methacrylat-Acrylat-Blockcopolymeren geeignet sein, wenn man die schnelle Reaktion, z.B. mittels der Strömungsrohr-Reaktortechnik, beherrschen kann.

4.1.1.5. Kinetik der Polymerisation von MMA mit MiB-K / PNP in THF

Die Polymerisation von Methylmethacrylat mit Methylisobutyrat / PNP als Initiator verläuft ähnlich schnell wie mit Trityl / PNP als Initiator ($t_{1/2} < 0.2$ s). Da es sich um das gleiche Gegenion handelt, sollte auch eine ähnliche Reaktivität der aktiven Kettenenden zu finden sein, außer wenn der Initiator für die Struktur des aktiven Zentrums während der gesamten Polymerisation eine Rolle spielt, wovon im allgemeinen aber nicht ausgegangen werden kann.

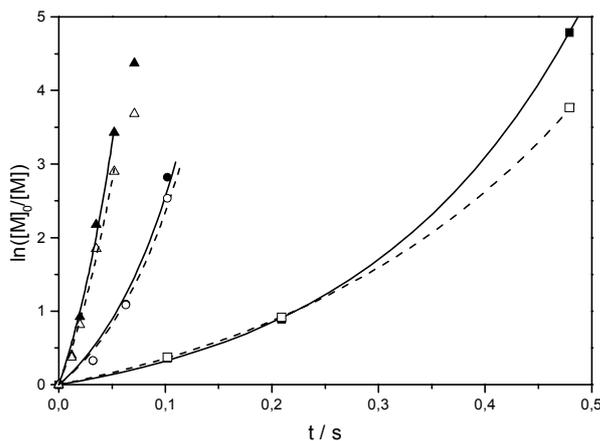


Abb. 4.27: Zeit-Umsatz-Kurven 1. Ordnung für die Polymerisation von MMA mit MiB / PNP in THF; $T_{\text{eff}} = -20$ °C (■), $+2$ °C (●) und $+24$ °C (▲), sowie korrigierte Werte $T_m = -20$ °C (□), 0 °C (○), $+20$ °C (Δ)

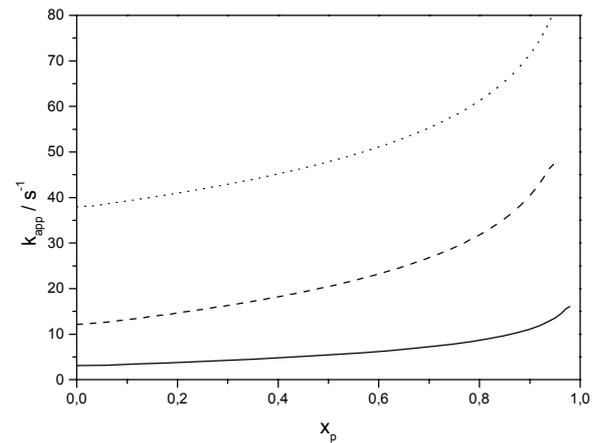


Abb. 4.28: Erste Ableitung der auf Mischtemperatur korrigierten Zeit-Umsatz-Kurven gegen den Umsatz x_p , $T_m = -20$ °C (—), 0 °C (---), $+20$ °C (···)

Abb. 4.27 zeigt die Auftragung des Umsatzes gegen die Zeit für eine Kinetik 1. Ordnung. Wie bereits bei Verwendung von Trityl / PNP als Initiator findet man eine Aufwärtskrümmung der korrespondierenden experimentellen Kurven, jedoch nicht nur für die Temperaturen -20 und 0 °C, sondern auch für die Polymerisation bei Raumtemperatur. Bei hohen Umsätzen ($x_p > 0.7$) beginnt sich hier die Kurve leicht nach unten wegzukrümmen, was auf Termierungsreaktionen schließen lassen könnte. Jedoch korrespondiert zum letzten Punkt der Kurve bei Raumtemperatur ein Umsatz $x_p > 0.99$ und bereits ein geringer Fehler der Umsatzbestimmung zieht einen sehr großen Fehler in der Zeit-Umsatz-Auftragung nach sich, so daß diese Abwärtskrümmung vermutlich keine große Bedeutung besitzt und bei der Auswertung nicht berücksichtigt wurde. Die auf Mischtemperatur korrigierten Zeit-Umsatz-Kurven haben immer noch eine deutliche Aufwärtskrümmung, wie die Auftragung der ersten Ableitung von $\ln [M]_0/[M]$, die der apparenten Geschwindigkeitskonstante k_{app} entspricht, gegen den Umsatz x_p (Abb. 4.28), zeigt. Bei allen drei Reaktionstemperaturen ($T_m = -20, 0, +20$ °C) steigt die apparente Geschwindigkeitskonstante k_{app} stetig um einen Faktor von 2.4, 2.3 bzw. 1.5 für $0 \leq x_p \leq 0.7$ an, wobei mit steigender Temperatur der Anstieg von k_{app} möglicherweise etwas geringer zu werden scheint. Die Werte für $x_p > 0.7$ wurden, wie oben bereits erwähnt, wegen möglicher starker Fehlerauswirkungen in der Umsatzbestimmung, nicht verwendet.

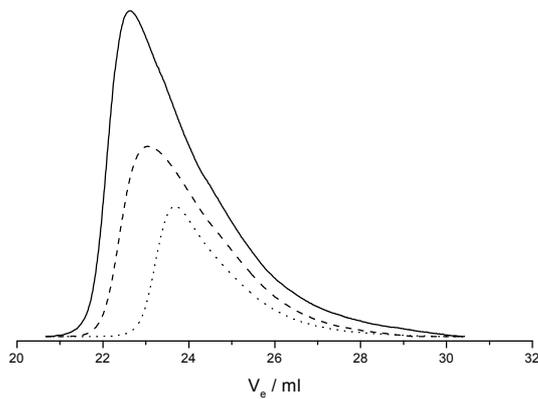


Abb. 4.29: Flächennormierte und umsatzgewichtete GPC-Eluogramme von PMMA polymerisiert mit MiB / PNP,

$$T_{\text{eff}} = -20 \text{ °C}$$

$$x_p = 0.305, M_n = 59750, D = 1.40 (\cdots)$$

$$x_p = 0.590, M_n = 72300, D = 1.49 (\text{---})$$

$$x_p = 1, M_n = 69400, D = 1.76 (\text{—})$$

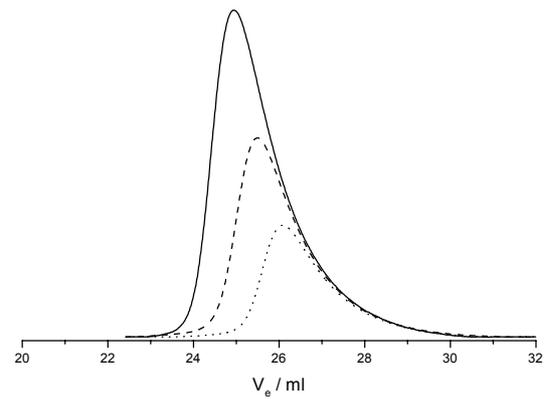


Abb. 4.30: Flächennormierte und umsatzgewichtete GPC-Eluogramme von PMMA polymerisiert mit MiB / PNP,

$$T_{\text{eff}} = +24 \text{ °C}$$

$$x_p = 0.329, M_n = 20900, D = 1.32 (\cdots)$$

$$x_p = 0.602, M_n = 26700, D = 1.39 (\text{---})$$

$$x_p = 1, M_n = 35100, D = 1.36 (\text{—})$$

Vom Verlauf der Zeit-Umsatz-Kurven her scheint die Polymerisation von MMA mit MiB / PNP als Initiator sehr ähnlich wie die mit Trityl / PNP zu verlaufen. Betrachtet man jedoch die GPC-Eluogramme der erhaltenen Polymere, so erkennt man sehr große Unterschiede. Die Molekulargewichtsverteilungen sind deutlich breiter ($M_w / M_n \geq 1.3$) und zeigen, vor allem bei tiefen Temperaturen, ein ausgeprägtes Tailing in den niedermolekularen Bereich des Eluogramms hinein. Es scheint sowohl ein Wachstum von hochmolekularen Spezies stattzufinden als auch ein Nachwachsen von niedermolekularen Polymeren. Langsamer Start der Polymerisation kann nicht der alleinige Grund für diese starke Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilung sein, die Polydispersität M_w / M_n dürfte dann einen Maximalwert von 1.33 nicht überschreiten, kann aber durchaus ein zusätzlicher Grund für die Form der beobachteten Molekulargewichtsverteilung sein.

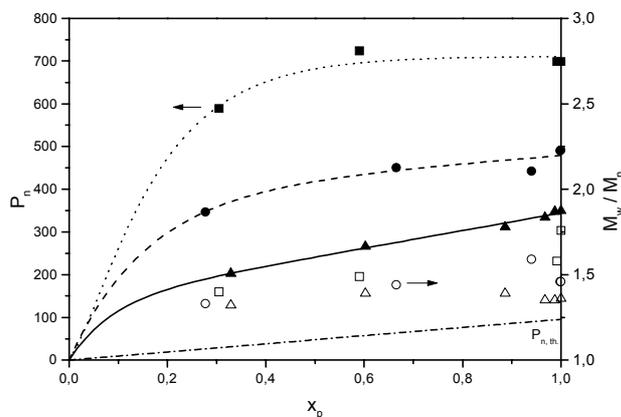


Abb. 4.31: Auftragung von Polymerisationsgrad P_n (■●▲) und Polydispersität M_w / M_n (□○Δ) gegen den Umsatz x_p , $T_{\text{eff}} = -20 \text{ °C}$ (■□), 2 °C (●○) und $+24 \text{ °C}$ (▲Δ), $P_n, \text{th.}$ (---)

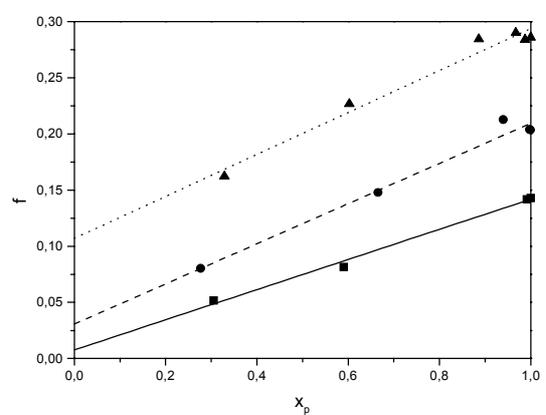


Abb. 4.32: Auftragung der momentanen Initiatoreffektivität f gegen den Umsatz x_p , Symbole siehe Abb. 4.31

Betrachtet man die Auftragung des zahlenmittleren Polymerisationsgrades P_n gegen den Umsatz x_p (Abb. 4.31), so ist höchstens bei den höheren Temperaturen ein linearer Zusammenhang zu erkennen, während bei $T_{eff} = -20\text{ °C}$ sogar ein Kurvenmaximum bei mittleren Umsätzen erreicht wird. Die Polydispersität M_w / M_n steigt bei den niedrigen Temperaturen mit dem Umsatz an, während bei Raumtemperatur ein konstanter Wert von $M_w / M_n \approx 1.35$ gewahrt wird. Dies alles deutet auf ein sehr schnelles Vorwachsen einiger weniger Ketten hin, die einen hohen Anteil an Monomer bereits in den ersten Millisekunden der Reaktion verbrauchen. So schneiden auch alle Kurven die Abzisse und laufen nicht durch den Ursprung, ein Phänomen, daß durch einen Anstieg der Konzentration der aktiven Kettenenden $[P^*]$ verursacht werden kann. Bei der Polymerisation von MMA mit MiB-K / PNP scheint also zumindest ein langsames Gleichgewicht (verglichen mit der Polymerisationsgeschwindigkeit), zwischen einer reaktiven und einer schlafenden Spezies vorzuliegen.

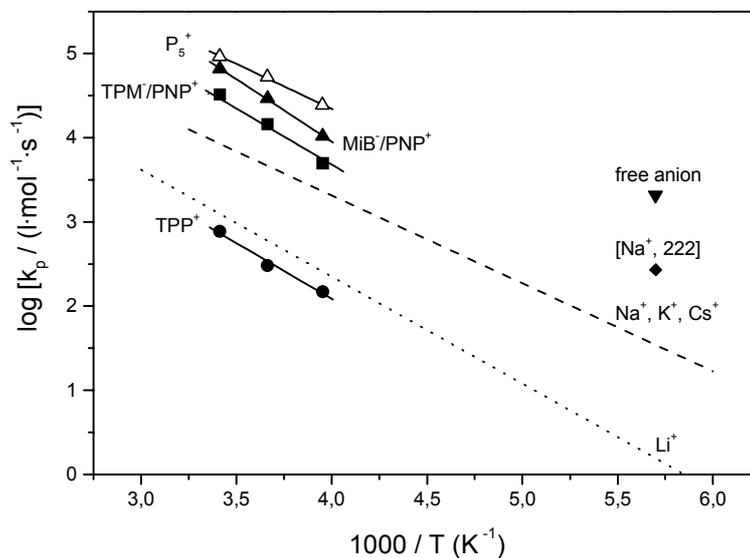


Abb. 4.33: Arrhenius Auftragung für die Polymerisation von MMA in Gegenwart verschiedener Kationen:

Trityl / TPP⁺ (●), Trityl / PNP⁺ (■), MiB⁻ / PNP⁺ (▲), P₅⁺ (Δ), Li⁺ (···), Na⁺ / K⁺ / Cs⁺ (---),
kryptiertes Na⁺ (◆), freie Anionen (▼)

In Abb. 4.33 sind die Anfangswerte der Geschwindigkeitskonstanten k_p für die Polymerisation von MMA mit MiB-K / PNP in einer Arrhenius-Auftragung dargestellt, welche mittels Gl. 4.2 durch fünfmalige Iteration auf eine Mischtemperatur $T_m = -20, 0, +20\text{ °C}$ korrigiert wurden. Die Geschwindigkeitskonstanten liegen etwas höher als bei der Polymerisation von MMA mit Trityl / PNP, aber noch unterhalb derer für das P₅-System. Die Aktivierungsenergie und der Häufigkeitsexponent $\log A$ betragen:

$$\log A = 9.9 \pm 0.1$$

$$E_a = 28.4 \pm 0.7 \text{ kJ/mol}$$

Der hohe Wert für die Aktivierungsenergie E_a läßt auch hier darauf schließen, daß es sich nur um eine apparenten Größe handelt. Die Aktivierungsenergie ist nahezu identisch mit der für das

Trityl / TPP System ($E_a = 28.3$ kJ/mol), die Struktur der aktiven Spezies zu Beginn der Polymerisationsreaktion ist deshalb möglicherweise in beiden Systemen sehr ähnlich.

Betrachtet man die Auftragung der momentanen Geschwindigkeitskonstante k_p gegen den Umsatz (Abb. 4.34), so erkennt man für alle drei Reaktionstemperaturen, daß die Kurven bei einem Umsatz $x_p \approx 0.6$ ein Minimum durchlaufen und dort über einen größeren Monomerumsatz hinweg relativ konstant sind. An dem Minimum ist k_p vom Umsatz unabhängig und könnte dort als über die ganze Reaktion gemittelte Geschwindigkeitskonstante interpretiert werden. Trägt man die entsprechenden Werte in einem Arrhenius-Plot (Abb. 4.35) auf, so erhält man folgende Parameter:

$$\log A = 8.4 \pm 0.8$$

$$E_a = 18.5 \pm 4.1 \text{ kJ/mol}$$

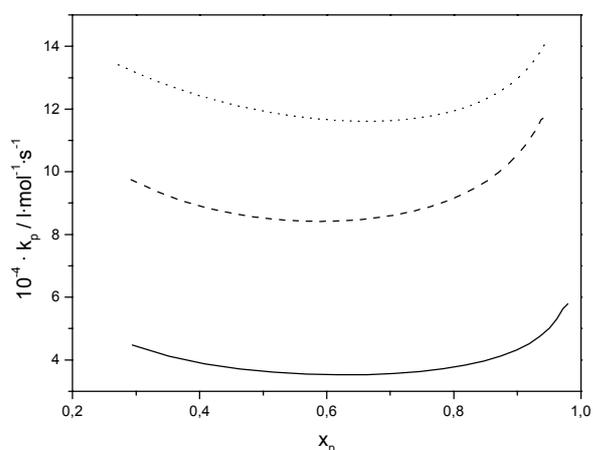


Abb. 4.34: Auftragung der Geschwindigkeitskonstante k_p gegen den Monomerumsatz x_p , Symbole siehe Abb. 4.31

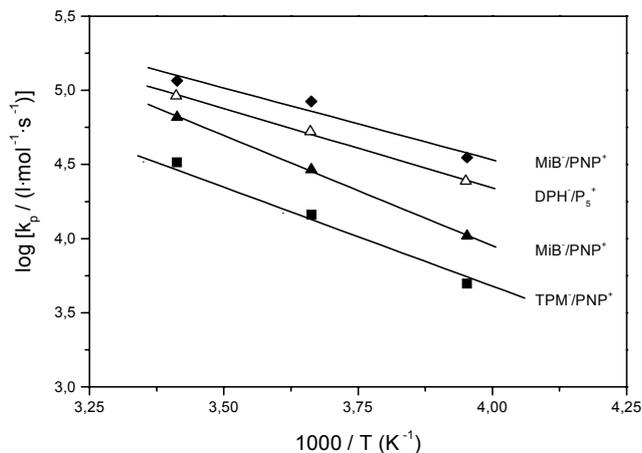
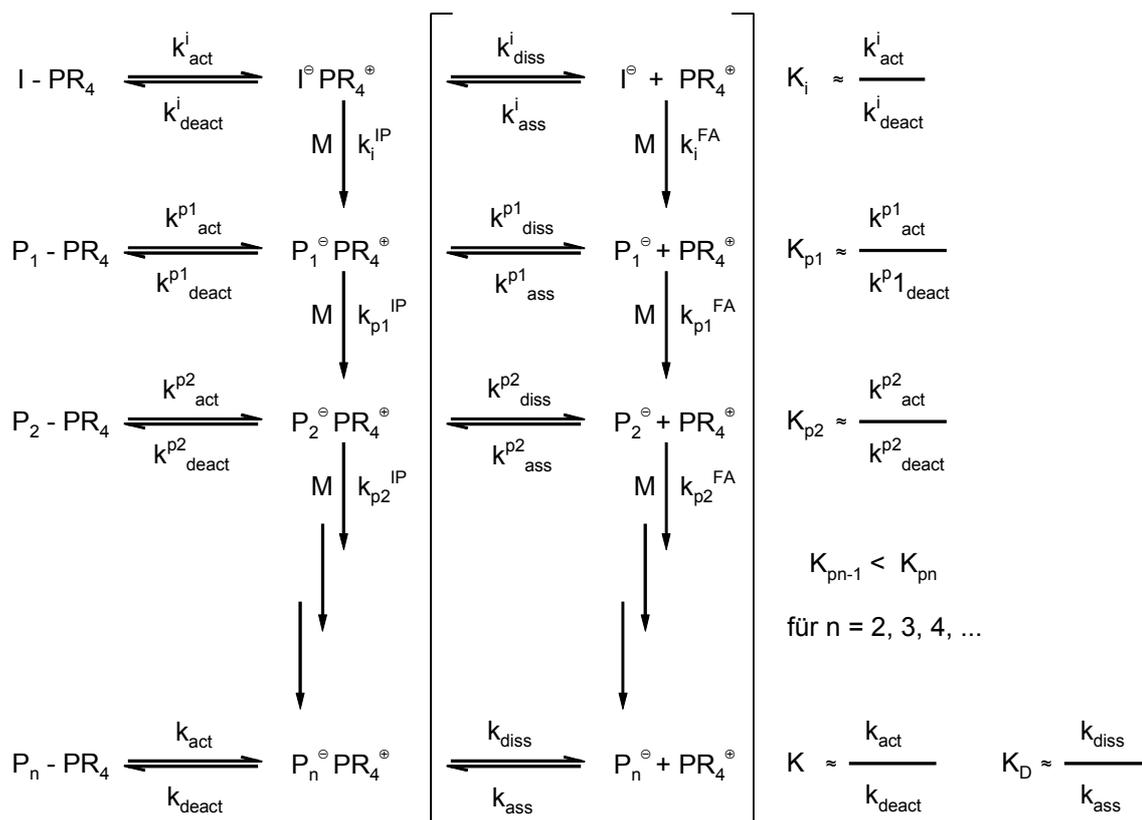


Abb. 4.35: Arrhenius Auftragung für die Polymerisation von MMA in Gegenwart metallfreier Kationen, Trityl / PNP⁺ (■), MiB / PNP⁺ ($x_p = 0$, ▲), MiB / PNP⁺ ($x_p \approx 0.6$, ◆), P₅⁺ (Δ)

Diese Werte liegen wiederum sehr nahe bei den für die Polymerisation von MMA mit DPH-Li / P₅ ($\log A = 8.4$, $E_a = 19.2$ kJ/mol) erhaltenen, einem Initiatorsystem welches nicht in der Lage ist, inaktive Spezies, z.B. Ylide, zu bilden. Die Reaktion ist somit zu Beginn von langsamen Start und langsamen Gleichgewichten zwischen schlafenden und aktiven Spezies geprägt, wobei die aktiven Polymerketten sehr schnell Monomer addieren. Im weiteren Verlauf der Polymerisation nimmt der Einfluß der Gleichgewichte zwischen aktiven und inaktiven Spezies anscheinend immer mehr ab, bis die Reaktion schließlich ähnlich dem P₅-System verläuft.

Die Ergebnisse der kinetischen Experimente sind in Schema 4.2 zu einem möglichen Reaktionsmechanismus zusammengefaßt:



X-PR₄ = Phosphorylid (X = Initiator bzw. Polymer), IP = Ionenpaare, FA = Freie Anionen

Schema 4.2: Möglicher Mechanismus der Polymerisation von MMA in Gegenwart von PNP-Kationen in THF

Vor Beginn der Polymerisation liegt die Initiatorlösung in einem Gleichgewicht zwischen inaktiven Phosphoryliden und aktiven Ionenpaaren vor. Je nach verwendeten Initiator ist das Gleichgewicht mehr auf die Seite der schlafenden (MiB / PNP) oder auf der Seite der aktiven Spezies (Trityl / PNP). Da die Initiatorlösung aus MiB-K / PNP in THF eine orangerote Färbung besitzt, muß sie einen beträchtlichen Anteil an Yliden enthalten, da sowohl MiB-K als auch PNP-Cl ungefärbt sind. Dies könnte die niedrige Initiatoreffektivität von $f \approx 0.2-0.3$ erklären, wenn ein Großteil des Initiators als Ylid vorliegt und nicht, bevor das Monomer verbraucht ist, in ein Ionenpaar umgewandelt wird. Um den Auswirkungen eines langsamen Starts auf den Reaktionsmechanismus besser beurteilen zu können, wurden für dieses System Simulationen mit der Software Predici durchgeführt. Tab. 4.6 zeigt die mit den experimentellen, temperaturkorrigierten Werten aus der Parameterschätzung erhaltenen Daten. Hier ist jedoch anzumerken, daß die Werte mit einem sehr großen Fehler behaftet sind und somit nur qualitativ bewertet werden dürfen.

Tab. 4.6: Kinetische Daten aus der Parameterschätzung des Initiatorsystems MiB-K / PNP für MMA

T_m (°C)	f	$x_{p, max}$ (Monomer)	k_i (l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	k_p (l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	k_p/k_i	M_n (g·mol ⁻¹)	M_w/M_n
-20	0.24	0.97	7.1	19942	2809	40553	1.32
0	0.37	0.99	48.5	51197	1055	26796	1.30
+20	0.99	0.98	1143	29724	26	9883	1.08

Die Anpassung an die Zeit-Umsatz-Werte gelingt für alle drei Reaktionstemperaturen recht gut (Abb. 4.36), dennoch weichen die anderen Ergebnisse der Simulation bezüglich der Polymerisationsprodukte stark von den Messwerten ab.

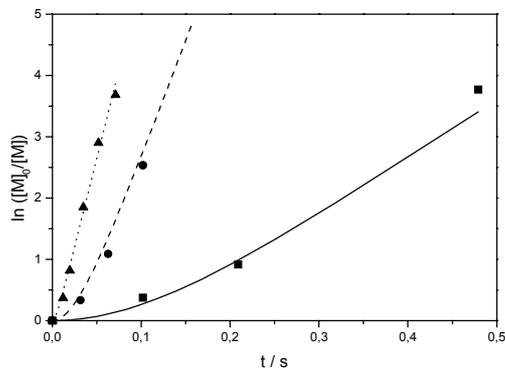


Abb. 4.36: Zeit-Umsatz-Auftragung 1. Ordnung der temperaturkorrigierten, experimentellen Werte für $T_m = -20$ (■), 0 (●), $+20^\circ\text{C}$ (▲), sowie der simulierten Werte: $T_m = -20$ (—), 0 (---), $+20^\circ\text{C}$ (⋯)

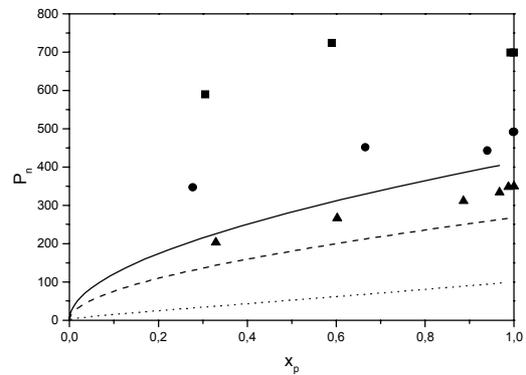


Abb. 4.37: Auftragung von P_n gegen den Umsatz x_p . Experimentell: $T_m = -20$ (■), 0 (●), $+20^\circ\text{C}$ (▲). Parameteranpassung: $T_m = -20$ (—), 0 (---), $+20^\circ\text{C}$ (⋯)

So sind die mittels GPC bestimmten zahlenmittleren Polymerisationsgrade bis zu einem Faktor 3 höher als die berechneten (Abb. 4.37), die Temperaturabhängigkeit (P_n steigt mit T_m an) wird hingegen zumindest qualitativ bestätigt.

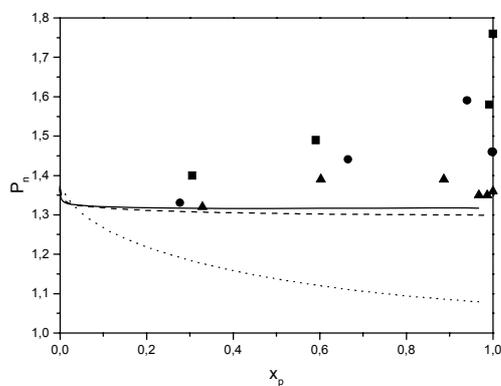


Abb. 4.38: Auftragung der Polydispersität M_w/M_n gegen den Umsatz x_p . Experimentell: $T_m = -20$ (■), 0 (●), $+20^\circ\text{C}$ (▲). Parameteranpassung: $T_m = -20$ (—), 0 (---), $+20^\circ\text{C}$ (⋯)

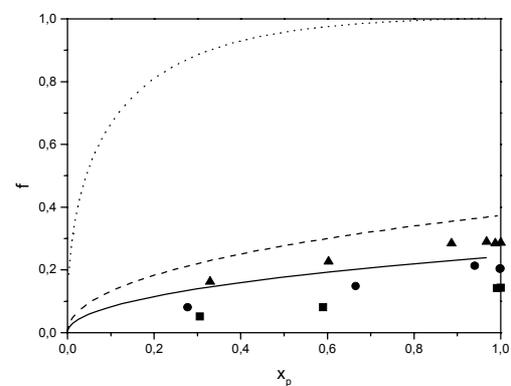


Abb. 4.39: Auftragung der Initiatoreffektivität f gegen den Umsatz x_p . Experimentell: $T_m = -20$ (■), 0 (●), $+20^\circ\text{C}$ (▲). Parameteranpassung: $T_m = -20$ (—), 0 (---), $+20^\circ\text{C}$ (⋯)

Ähnlich verhält es sich auch mit den Polydispersitäten, sie liegen zum Teil weit über dem theoretisch maximalen Wert der Simulation von 1.33. Betrachtet man hingegen die Abhängigkeit der Initiatoreffektivität vom Umsatz, so stimmen die simulierten Kurven mit einem Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten $k_p/k_i > 1000$ recht gut mit den experimentell ermittelten Werten überein, lediglich für die höchste Reaktionstemperatur ($T_m = +20^\circ\text{C}$) wird eine starke Abweichung gefunden ($f_{\text{exp}} \approx 0.3$; $f_{\text{sim}} = 1$). Die Ergebnisse der Anpassung der Zeit-Umsatz-Kurven mit dem Modell des

langsamen Starts deuten darauf hin, das die Ergebnisse der Polymerisation von MMA mit MiB / PNP in THF teilweise durch langsame Initiierung erklärt werden können, insbesondere die niedrige, langsam ansteigende Initiatoreffektivität. Nicht erklärt werden können jedoch die breiten Molekulargewichtsverteilungen mit Polydispersitäten $M_w / M_n > 1.35$ und die sehr viel höheren Molekulargewichtsmittelwerte. Hier müssen zusätzliche Gleichgewichtsreaktionen eine Rolle spielen, die im Vergleich zum Polymerisationsschritt langsam sind.

Deshalb wird im Polymerisationsmechanismus von zwei reaktionsbestimmenden Spezies ausgegangen die miteinander im Gleichgewicht stehen, eine schlafende Spezies, wahrscheinlich inaktive Phosphorylide aus PMMA-Oligomeren / Polymeren, und polymerisationsaktive Ionenpaare. Vereinfachend wurde angenommen, daß es sich nur um eine Art von Ionenpaaren handelt. Die Entwicklung der Molekulargewichtsverteilung ist dann abhängig von der Wachstumskonstante k_{deact} / k_p . Ist k_{deact} wesentlich größer als die Polymerisationsgeschwindigkeitskonstante, so kann eine enge Verteilung erwartet werden, anderenfalls ist mit einer deutlichen Verbreiterung der MGW zu rechnen⁸⁶. Da die Molekulargewichtsverteilungen im Experiment eine Polydispersität zwischen 1.3 und 1.8 besitzen, muß das Gleichgewicht zwischen schlafenden und aktiven Spezies also langsam im Vergleich zur Polymerisation sein. Desweiteren scheint sich die Austauschgeschwindigkeit mit steigender Reaktionstemperatur zu vergrößern, die apparente Geschwindigkeitskonstante k_p steigt an und die Polydispersität liegt sinkt auf $M_w / M_n \approx 1.35$.

Der Vollständigkeit wegen wurde auch das Wachstum der Polymerketten über freie Anionen aufgeführt, das Gleichgewicht zwischen Ionenpaaren und freien Anionen liegt im allgemeinen aber sehr weit auf der Seite der Ionenpaare ⁸⁷, so daß die freien Anionen wahrscheinlich nur im geringen Maße zur Polymerisation betragen.

4.1.1.6. Polymerisation von MMA mit *t*-Butanolat / PNP in THF

Da in der Literatur eine Polymerisation von Methylmethacrylat mit Alkoholaten in Gegenwart großer Kationen (z.B. Cs⁺)^{88,89} beschrieben ist, sollte das metallfreie PNP-System auch in der Lage sein die Initiierung von MMA zu bewerkstelligen. Abb. 4.40 zeigt eine Zeit-Umsatz-Auftragung für eine Kinetik 1. Ordnung für die Polymerisation von MMA mit *t*-BuO / PNP in THF bei einer Reaktionstemperatur $T_{eff} = -25$ °C. Die Kurve besitzt eine leichte Abwärtskrümmung, was auf geringfügige Abbruchreaktionen hindeuten kann. Sehr erstaunlich ist die sehr niedrige Polymerisationsgeschwindigkeit, nach 1 Stunde Reaktionszeit wird in diesem Experiment ein Monomerumsatz $x_p \approx 0.95$ erreicht, während bei Verwendung der anderen Initiatoren dieser Umsatz nach spätestens 0.5 Sekunden erzielt wird.

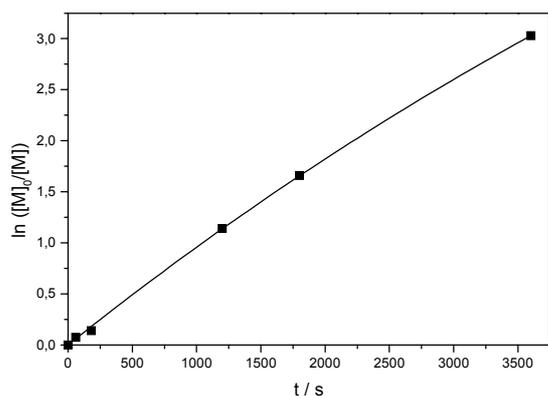


Abb. 4.40: Zeit-Umsatz-Kurve 1. Ordnung für die Polymerisation von MMA mit tBuO / PNP in THF bei einer Reaktionstemperatur $T_{\text{eff}} = -25 \text{ °C}$

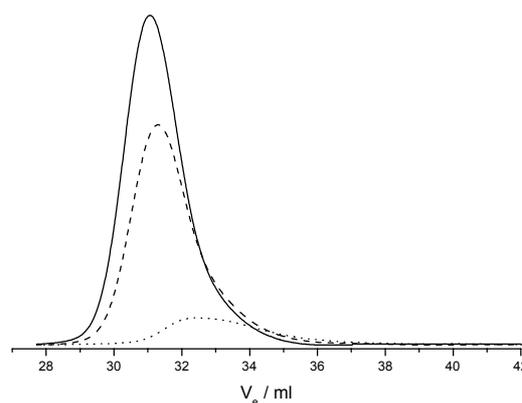


Abb. 4.41: Flächennormierte und umsatzgewichtete GPC-Eluogramme von PMMA polymerisiert mit tBuO / PNP, $T_{\text{eff}} = -25 \text{ °C}$

$$x_p = 0.131, M_n = 3900, D = 2.41 (\cdots)$$

$$x_p = 0.681, M_n = 12500, D = 1.70 (---)$$

$$x_p = 0.952, M_n = 18700, D = 1.54 (—)$$

Man erhält unter Berücksichtigung der Initiatoreffektivität $f = 0.54$ eine Geschwindigkeitskonstante $k_p = 0.95 \pm 0.02 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, ein Wert, der um gut 3 Größenordnungen niedriger liegt als bei der Polymerisation von MMA mit Trityl- bzw. MiB / PNP, wobei die Kurve keine Hinweise auf einen langsamen Initiierungsschritt zeigt. Der Initiator zeigt vor Monomerzugabe eine dunkelgelbe bis orange Farbe, die auch während der Polymerisation nicht verschwindet. Bei Abbruch der Reaktion mit angesäuerten Methanol wird die Lösung schlagartig farblos. Dies deutet stark auf die Existenz von Ylidstrukturen hin, die auch während der Polymerisation vorhanden sein müssen. Die bisherigen Ergebnisse lassen darauf schließen, dass es sich bei den Yliden hauptsächlich um Initiator-Ylide handeln müsste und nicht um Ylide, gebildet aus aktiven Polymerketten und Salz. Dagegen spricht aber die extrem niedrige Polymerisationsgeschwindigkeit; ein Ionenpaar bestehend aus Esterenolat und PNP-Kation sollte eigentlich, wie in den vorher beschriebenen Versuchen, eine sehr hohe Reaktivität besitzen und somit viel schneller Monomer addieren. Möglicherweise spielt hier auch der Initiator eine bisher nicht geklärte Rolle, aus der Literatur her sind einige Arbeiten über den Einfluß von Alkoholaten als Additiv auf die anionische Polymerisation von Methacrylaten bekannt^{90,91}.

Die GPC-Eluogramme (Abb. 4.41) zeigen eine breite, monomodale Molekulargewichtsverteilung, die bei niedrigen Umsätzen ein Tailing zum niedermolekularen Bereich aufweisen. Mit steigendem Umsatz wird die Molekulargewichtsverteilung hingegen enger (M_w/M_n sinkt von 2.5 auf 1.5 ab). Dies und der Umstand, daß die mittlere Gesamtinitiatoreffektivität etwa 50 % beträgt (ein sehr kleines mittleres $[P^*]$ kann also nicht alleiniger Grund für die niedrige apparente Geschwindigkeitskonstante k_{app} sein), läßt auf ein langsames Gleichgewicht zwischen inaktiven und aktiven Spezies schließen, welches sehr langsam im Vergleich zur Polymerisationsgeschwindigkeit ist. Die

Kurve des zahlenmittleren Polymerisationsgrades P_n aufgetragen gegen den Umsatz x_p schneidet die Abszisse bei einem Wert $P_n \approx 11$, d.h. im Anfangsstadium der Polymerisation müssen sich sehr schnell Oligomere bilden (während der ersten 2 Minuten), die dann nur noch langsam, aber auf alle Ketten gleichverteilt, Monomer addieren.

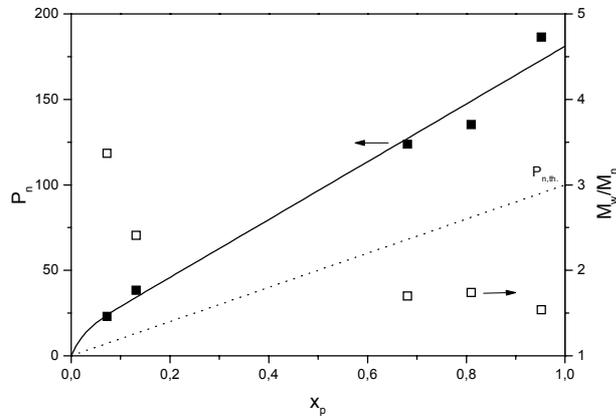


Abb. 4.42: Auftragung des zahlenmittleren Polymerisationsgrades P_n (■) und der Polydispersität M_w/M_n (□) gegen den Umsatz x_p

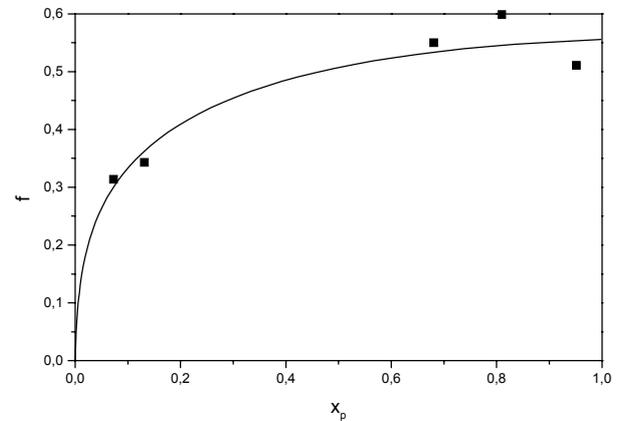


Abb. 4.43: Auftragung der Initiatoreffektivität f gegen den Umsatz x_p

Betrachtet man die Auftragung der momentanen Initiatoreffektivität f gegen den Umsatz x_p , so steigt die Initiatoreffektivität während der ersten 30% Monomerumsatz stark an, um später nur noch geringfügig größer zu werden ($f_{max} = 0.54$), für einen idealen Verlauf mit linearer Auftragung des zahlenmittleren Polymerisationsgrades P_n gegen den Umsatz x_p ergibt sich jedoch eine konstante Abhängigkeit der Initiatoreffektivität f vom Umsatz.

$$f = ([P^*] + [P']) / [I]_0 = const \cdot [P] \quad [P] = [P^*] + [P'] \quad f \text{ mit } x_p \text{ steigend} \quad \text{Gl. 4.4}$$

$$k_{app} = k_p \cdot [P^*] = const \quad \text{für } x_p \leq 0.8 \quad \text{Gl. 4.5}$$

Da $[I]_0$ eine Konstante ist, folgt aus Gl. 4.4 daß die Konzentration aller Polymerketten $[P]$ während der Reaktion steigen muß. Hierbei handelt es sich um die Gesamtkonzentration an Ketten, sowohl aktive, P^* , wie abgebrochene Polymere, P' , sind darin enthalten. Der Anstieg von $[P]$ kann also sowohl durch eine Erhöhung der Konzentration an aktiven Ketten $[P^*]$, als auch durch Übertragung verursacht werden (Erhöhung von P'). Da die Polydispersität mit dem Umsatz abnimmt, ist Transfer unter Bildung neuer Initiator-moleküle nicht möglich, da in diesem Falle im Elugramm ein ausgeprägtes Tailing in den niedermolekularen Bereich und ein Ansteigen der Polydispersität mit dem Umsatz zu beobachten sein müßte. Wenn Übertragung stattfindet, dann kann dies nur Übertragung auf andere Polymerketten sein, da mit diesem Mechanismus eine Polydispersitätsabnahme vereinbar ist. Allerdings gibt es keinen plausiblen Hinweis warum gerade in diesem Initiatorsystem eine solche Transferreaktion stattfinden und nach welchem Mechanismus sie ablaufen soll.

Weiterhin ist der Anstieg von f ein Indiz dafür, daß die niedrige Initiatoreffektivität nicht alleine durch Abbruch wegen Verunreinigungen in Monomer oder Lösungsmittel verursacht worden sein kann, ein Anstieg der Initiatoreffektivität wäre dann nämlich nicht zu erwarten.

Für die ersten 80% Monomerumsatz ist die apparente Geschwindigkeitskonstante k_{app} , die dem Produkt aus k_p und $[P^*]$ entspricht, in guter Näherung konstant. Da aber, wie oben ausgeführt, die Initiatoreffektivität und damit $[P^*]$ ansteigt, muß also k_p mit steigendem Umsatz kleiner werden, damit das Produkt aus k_p und $[P^*]$ konstant bleibt. Dies steht im Gegensatz zu den Ergebnissen die bei der Polymerisation von MMA mit Trityl- und MIB / PNP in THF erhalten wurden, hier steigt wahrscheinlich die Geschwindigkeitskonstante k_p an, bzw. nimmt zumindestens mit der Zeit nicht ab.

4.1.1.7. Polymerisation von MMA mit *t*-Butanolat / TPP in THF

Um die Ergebnisse der Polymerisation von MMA mit *t*BuO / PNP besser einordnen zu können, wurde die Polymerisation unter gleichen Bedingungen auch mit *t*BuO / TPP durchgeführt. Abb. 4.44 zeigt die entsprechende Zeit-Umsatz-Kurve dieser Polymerisation, auch hier verläuft die Reaktion um Größenordnungen langsamer als mit dem Trityl-Anion als Initiator, es werden aber trotzdem nahezu 100 % Monomerumsatz erreicht. Die Lösung aus Alkoholat und TPP-Salz zeigt ebenso wie die Reaktionslösung keine Färbung, es sollten hier also keine oder nur sehr geringe Konzentrationen an *t*BuO-TPP-Yliden in der Lösung vorliegen. Möglicherweise weisen die Ylide aber auch keine Färbung auf, eine schlüssige Erklärung für diese Beobachtung konnte aber leider nicht gefunden werden.

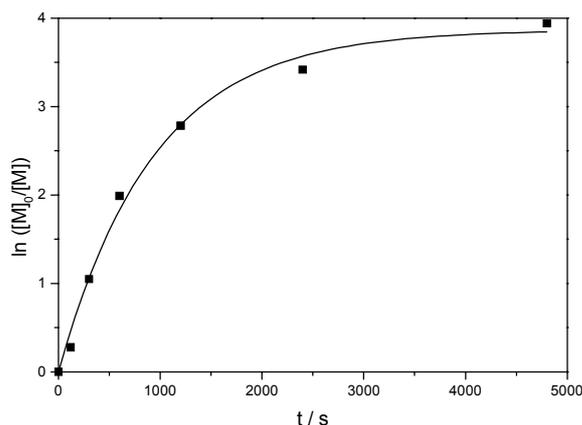


Abb. 4.44: Zeit-Umsatz-Kurve für die Polymerisation von MMA mit *t*BuO / TPP als Initiator, Anpassung mit einer Funktion für unimol. Abbruch (---), siehe Gl. 2.9

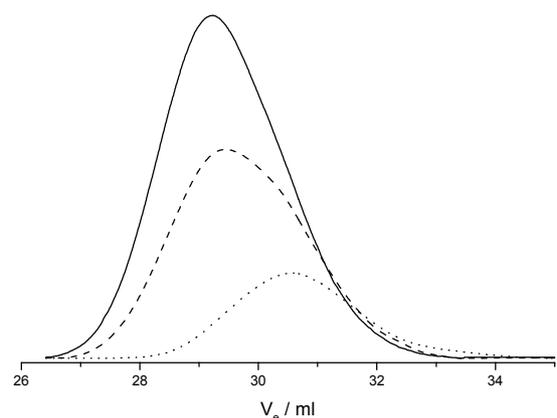


Abb. 4.45: Normierte und umsatzgewichtete GPC-Eluogramme von PMMA polymerisiert mit *t*BuO / TPP,

$$T_{eff} = -25 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$x_p = 0.244, M_n = 25950, D = 1.65 (\cdots)$$

$$x_p = 0.650, M_n = 49800, D = 1.55 (---)$$

$$x_p = 0.980, M_n = 60250, D = 1.51 (—)$$

Die Kurve weicht stark von dem linearen Verlauf einer lebenden Polymerisation ab, die experimentellen Werte lassen sich gut mit einer Funktion für unimolekularen Abbruch anpassen, es kann also mit Abbruch der Ketten durch die Backbiting-Reaktion gerechnet werden. Für die geringe Polymerisationsgeschwindigkeit könnte die schlechte Löslichkeit des Alkoholats in THF eine Erklärung sein, es ist sehr schwierig, aufgrund eines geringen Überschusses an Phosphoniumsalz zu entscheiden, ob das Alkoholat und das Phosphoniumsalz in Lösung gegangen sind. Falls dieses System keine oder nur eine geringe Tendenz zur Bildung von Yliden besitzt, fehlt ihm außerdem die Triebkraft um das Phosphoniumsalz in Lösung gehen zu lassen und die Polymerisation wird nur vom Alkoholat gestartet und beeinflusst.

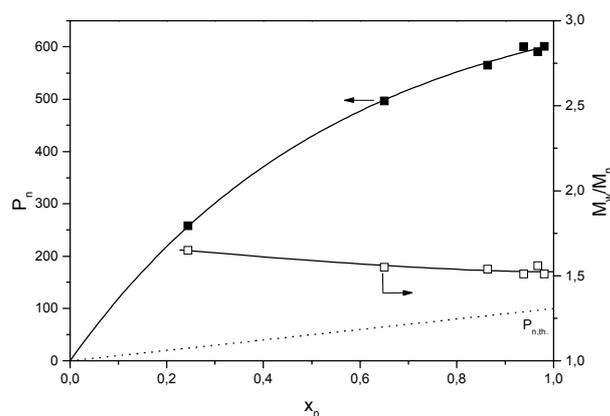


Abb. 4.46: Auftragung des zahlenmittleren Polymerisationsgrades P_n (■) und der Polydispersität M_w/M_n (□) gegen den Umsatz x_p , P_n theoretisch (···)

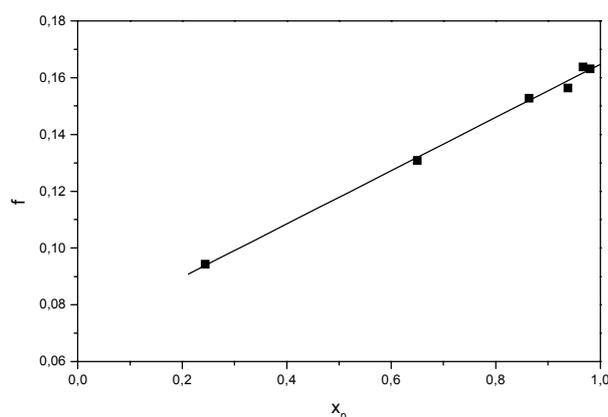


Abb. 4.47: Auftragung der Initiatoreffektivität f gegen den Umsatz x_p

Die mit diesem Initiator synthetisierten Polymethylmethacrylate zeigen, ebenso wie die mit *t*BuO / PNP hergestellten, eine breite Molekulargewichtsverteilung und ein Tailing zum niedermolekularen Bereich, bei mittleren Umsätzen ist die Verteilung wahrscheinlich bi- bzw. sogar multimodal (siehe Abb. 4.45). Die Polydispersität M_w / M_n nimmt leicht von ca. 1.65 auf 1.5 ab, eine signifikante Änderung ist also nicht gegeben, spricht aber gegen eine langsame Initiierung durch nach und nach in Lösung gehendes Alkoholat, in diesem Fall sollte eine sehr breite MGW resultieren, die zudem mit wachsendem Umsatz noch breiter werden sollte. Die Initiatoreffektivität f steigt mit dem Umsatz x_p linear an (Abb. 4.47), was nach Gl. 4.4 gleichbedeutend sein muß mit einer Erhöhung der Konzentration an Polymerketten $[P]$ oder einer Verringerung der Anfangsinitiatorkonzentration an Alkoholat $[I]_0$, was aber nicht möglich ist. Bei diesem System handelt es sich also allem Anschein nach um einen relativ komplexen Prozeß, der durch eine einfache Kinetik für eine ideale, lebende Polymerisation nicht mehr beschrieben werden kann. Da aber die erhaltenen Polymere aus der Polymerisation von MMA mit Alkoholaten in Gegenwart von Phosphoniumsalzen eher unbefriedigende Eigenschaften zeigten, wurde die Versuchsreihe nach den ersten orientierenden Experimenten nicht mehr fortgeführt.

4.1.2. Polymerisation von *t*-Butylmethacrylat (TBMA)

Um zu zeigen, daß das metallfreie Initiatorsystem Trityl / PNP universell zur kontrollierten Polymerisation von Methacrylaten verwendbar ist, wurde die Leistungsfähigkeit des Systems anhand der Polymerisation eines anderen Methacrylates, *t*-Butylmethacrylat (TBMA), getestet.

4.1.2.1. Kinetik der Polymerisation von TBMA mit Trityl-K / PNP in THF

In Abb. 4.48 sind die Zeit-Umsatz-Kurven für die effektiven Temperaturen $T_{eff} = -17, +1, +23$ °C aufgetragen, sowie die auf Mischtemperaturen $T_m = -20, 0, +20$ °C korrigierten. Auch hier zeigt sich für die beiden niedrigen Reaktionstemperaturen eine deutliche, stetige Aufwärtskrümmung der Kurven, ähnlich der Polymerisation von MMA mit diesem Initiator, welche auch durch die Temperaturkorrektur nicht beseitigt wird. Zusätzlich nimmt hier die apparente Geschwindigkeitskonstante k_{app} im Anfangsstadium der Reaktion bei $T_{eff} = +23$ °C zu, dieses Verhalten wurde für die Polymerisation von MMA mit MiB-K / PNP beobachtet. Nach einem Umsatz $x_p \approx 0.64$ nimmt die apparente Geschwindigkeitskonstante k_{app} jedoch wieder ab, wie man gut an der ersten Ableitung der Zeit-Umsatz-Kurven (Abb. 4.49) erkennen kann. Dies läßt auf Abbruchreaktionen schließen, deren Auswirkungen im späteren Verlauf der Polymerisation durch einen Anstieg der Geschwindigkeitskonstante k_p nicht mehr kompensiert werden kann, so daß es zu einer Verringerung der Polymerisationsgeschwindigkeit kommt. Wie bereits bei der Polymerisation von MMA mit MiB-K / PNP könnte die Aufwärtskrümmung der Zeit-Umsatz-Kurven auch hier zumindest teilweise durch einen langsamen Start der Polymerisation erklärt werden. Da die Krümmung bei tiefen Temperaturen relativ stark ist, müßte das Verhältnis k_p / k_i deutlich größer als 100 sein.

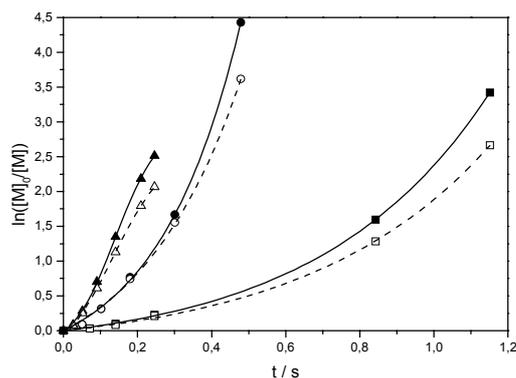


Abb. 4.48: Zeit-Umsatz-Kurven 1. Ordnung für die Polymerisation von TBMA mit Trityl / PNP in THF für $T_{eff} = -17$ °C (■), $+1$ °C (●) und $+23$ °C (▲) und korrigiert auf $T_m = -20$ °C (□), 0 °C (○), $+20$ °C (Δ)

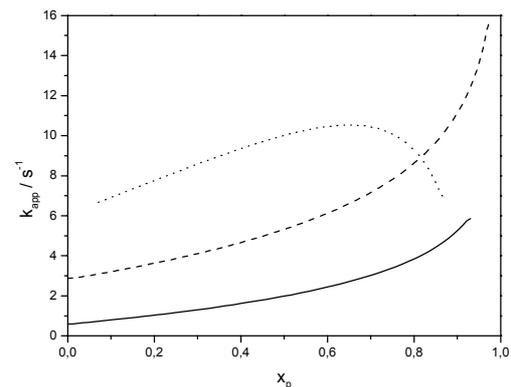


Abb. 4.49: Erste Ableitung der auf Mischtemperatur korrigierten Zeit-Umsatz-Kurven aufgetragen gegen den Umsatz x_p , $T_m = -20$ °C (—), 0 °C (---), $+20$ °C (⋯)

Die GPC-Eluogramme des synthetisierten PTBMA zeigen eine sehr enge, unimolekulare Molekulargewichtsverteilung ohne nennenswertes Tailing in den niedermolekularen Bereich hinein, Nebenreaktionen die zu einer Verbreiterung führen scheinen für Temperaturen $T_m \leq 0$ °C nicht

abzulaufen. Die engen Molekulargewichtsverteilungen sprechen hier jedoch gegen einen langsamen Start, ein Verhältnis $k_p / k_i \geq 100$ würde Polydispersitäten $M_w / M_n \geq 1.2$ hervorrufen.

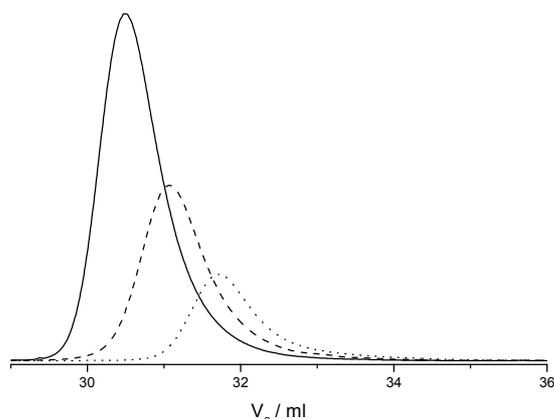


Abb. 4.50: Flächennormierte und umsatzgewichtete GPC-Eluogramme von PTBMA polymerisiert mit Trityl / PNP,

Kalium-Precursor, $T_{eff} = +23 \text{ }^\circ\text{C}$

$x_p = 0.247$, $M_n = 18800$, $D = 1.10$ (···)

$x_p = 0.505$, $M_n = 27700$, $D = 1.08$ (---)

$x_p = 0.919$, $M_n = 43700$, $D = 1.11$ (—)

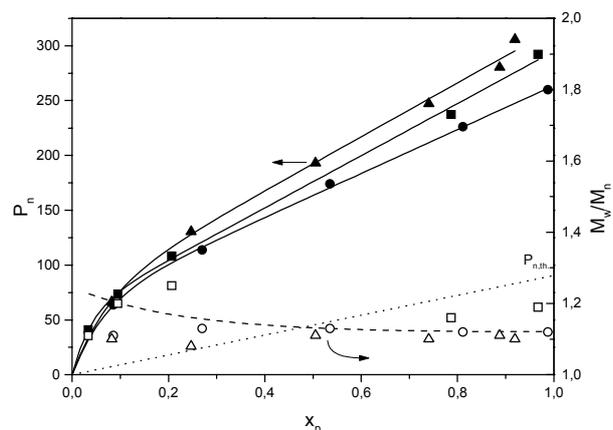


Abb. 4.51: Auftragung von Polymerisationsgrad P_n (■●▲) und Polydispersität M_w / M_n (□○Δ) gegen den Umsatz x_p ,

$T_{eff} = -17 \text{ }^\circ\text{C}$ (■□), $1 \text{ }^\circ\text{C}$ (●○) und $+23 \text{ }^\circ\text{C}$ (▲Δ)

Die zahlenmittleren Polymerisationsgrade P_n folgen ab einem Umsatz $x_p \geq 0.2$ einem linearen Verlauf wie für eine kontrollierte Polymerisation gefordert, die Kurven verlaufen jedoch nicht durch den Ursprung, sondern schneiden die Ordinate bei $P_n \approx 60$. Dies deutet auf einen stärkeren Anstieg des Polymerisationsgrades in der Anfangsphase als später in der Reaktion hin, da aber enge, unimodale Verteilungen erhalten werden, müssen alle Ketten Monomer addieren, d.h. es muß ein äußerst schnelles Gleichgewicht vorliegen, in dem nur ein sehr geringer Prozentsatz an Ketten aktiv ist, in dieser Phase aber sehr schnell Monomer addieren. Dies wiederum spricht stark für einen langsamen Initiierungsschritt, auch die Kurvenform der Auftragung von P_n gegen den Umsatz wird so gut wiedergeben.

Die wichtigsten Ergebnisse der Polymerisation von TBMA mit Trityl-K / PNP in THF sind in Tab. 4.7 kurz zusammengefasst:

Tab. 4.7: Kinetische Daten der Polymerisation von TBMA mit Trityl-K / PNP in THF, $[I]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$, $[M]_0 = 0.181 \text{ mol/l}$

\bar{T}_m^a ($^\circ\text{C}$)	t_{max} (s)	$x_{p,max}$	P_n^b (GPC)	M_w / M_n^b	f^b	$[P^*]^c \cdot 10^3$ ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$)	k_{app}^d (s^{-1})	$k_p \cdot 10^{-3}^d$ ($\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
-20	1.151	0.92	292.3	1.10	0.30	0.60	1.0	2.87
0	0.479	0.99	259.9	1.12	0.34	0.68	4.5	9.20
+20	0.246	0.97	305.6	1.19	0.27	0.54	10.1	21.23

a) Mittels Gl. 4.2 korrigiert von T_{eff} auf T_m

b) Werte für Proben mit maximalen Umsatz x_p

c) Konzentration an aktiven Kettenden bei maximalen Umsatz $[P^*] = f[I]_0$

d) Bestimmung von k_{app} und k_p bei dem Umsatz, wo $k_p(x_p) = 0$ wird

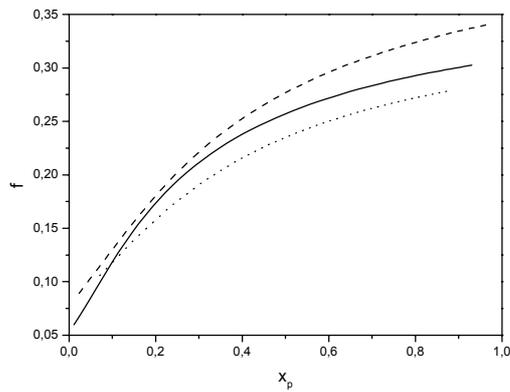


Abb. 4.52: Auftragung der momentanen Initiatoreffektivität f gegen den Monomerumsatz x_p ,
 $T_m = -20\text{ °C}$ (—), 0 °C (---), $+20\text{ °C}$ (···)

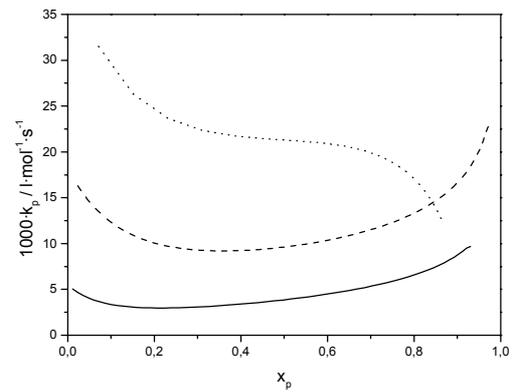


Abb. 4.53: Auftragung der temperaturkorrigierten Geschwindigkeitskonstante k_p gegen den Umsatz x_p ,
 Symbole siehe Abb. 4.52

Die Initiatoreffektivität f liegt für alle drei Versuchstemperaturen bei $0.06 \leq f \leq 0.35$, bei $T_{eff} = 1\text{ °C}$ ist sie am größten. Außerdem ist eine starke Erhöhung der Initiatoreffektivität mit dem Umsatz festzustellen, in dem Bereich wo der Verlauf des Polymerisationsgrades durch experimentelle Werte gesichert ist ($0.1 \leq x_p \leq 1$), beträgt der Anstieg in allen Fällen weit über 100 % (Abb. 4.52). Ebenso ist eine Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k_p von dem Umsatz erkennbar, bei den beiden niedrigen Temperaturen fällt k_p erst leicht ab um dann für $0.3 \leq x_p \leq 0.6$ relativ konstant zu bleiben. Dann findet für $T_m = -20, 0\text{ °C}$ ein Anstieg von k_p statt, während bei $+20\text{ °C}$ die effektive Reaktionsgeschwindigkeit durch Abbruchreaktionen stark abnimmt. Deswegen gestaltet sich die Bestimmung der Aktivierungsparameter als sehr schwierig, da man keine konstante Werte für den Geschwindigkeitsparameter k_p erhält. Verwendet man die Werte an dem k_p ein Minimum besitzt und damit unabhängig vom Umsatz ist, so ergibt sich folgende Arrhenius-Auftragung:

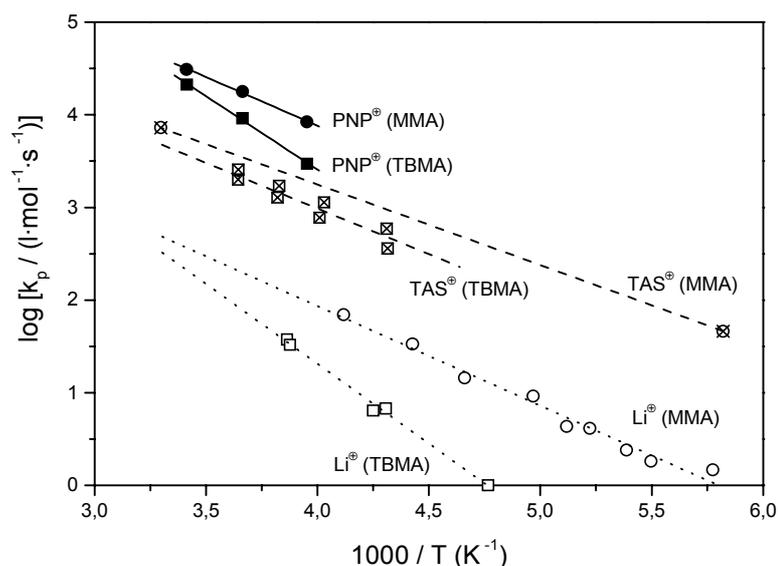


Abb. 4.54: Arrhenius Auftragung für die Polymerisation von MMA ($\square\square\bullet$) und TBMA ($\square\square\square$) in THF mit verschiedenen Polymerisationsystemen: Li^+ (···)^{92,93}, TAS^+ (GTP, ---)⁹⁴, PNP^+ (—)

Die Geschwindigkeitskonstanten für die Polymerisation von TBMA sind deutlich geringer als die für MMA bei gleicher Temperatur, gleichen sich aber mit steigender Reaktionstemperatur an. Insofern ähnelt der Verlauf der Arrhenius-Auftragung für PNP⁺ der mit Li⁺ als Gegenion, die Reaktion verläuft mit PNP aber um Größenordnungen schneller. Durch lineare Regression erhält man folgende Arrhenius-Parameter:

Tab. 4.8: Häufigkeitsexponent $\log A$ und Aktivierungsenergie E_a für die Polymerisation von TBMA mit Li⁺, Na⁺, Cs⁺, TAS⁺ (GTP) und PNP⁺ in THF

Gegenion	$\log A$	E_a (kJ/mol)	$k_{p,TBMA} / k_{p,MMA}$ (-40 °C)
Li ⁺ : ⁹³	8.2	32.8	0.06
Na ⁺ : ⁹³	8.7	31.2	0.07
Cs ⁺ : ⁹³	7.5	23.0	0.21
TAS ⁺ (GTP): ⁹⁴	7.0	19.1	0.64
PNP ⁺ :	9.7 ± 0.3	30.4 ± 1.3	0.23 ^{a)}

a) k_p -Werte berechnet durch lineare Extrapolation auf eine Reaktionstemperatur $T = -40$ °C

Die Aktivierungsenergie ist mit 30 kJ/mol sehr hoch und könnte auf eine darin enthaltene Isomerisierungsenthalpie hindeuten, wahrscheinlich geht auch hier ein Gleichgewicht zwischen schlafenden Yliden und reaktiven Ionenpaaren mit ein. Da die Auftragung im untersuchten Temperaturintervall linear ist, scheint sich die Gleichgewichtslage zwischen Yliden und Ionenpaaren für $-20 \leq T_m \leq +20$ °C nicht wesentlich zu verschieben.

Das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten $k_{p,TBMA} / k_{p,MMA}$ ist mit einem Wert von 0.23 bei einer Temperatur von -40 °C relativ groß und liegt etwas über dem für Cs⁺ Ref. 93, aber deutlich unter dem für die GTP mit TAS⁺ (0.64). Mit steigender Temperatur nimmt der Reaktivitätsunterschied ab und das Verhältnis $k_{p,TBMA} / k_{p,MMA}$ steigt auf bis zu 0.68 bei einer Reaktionstemperatur $T_m = +20$ °C.

Da auch die Polymerisation von *tert.*-Butylmethacrylat bei moderaten Temperaturen schnell und nahezu ohne Nebenreaktionen abläuft, kann das Initiatorsystem Trityl-K / PNP als ein universelles Verfahren zur kontrollierten und lebenden Polymerisation von Methacrylaten angesehen werden. Dadurch wären gute Chancen auf eine erfolgreiche Synthese von Metacrylat-Acrylat-Blockcopolymeren gegeben, sofern das System ebenfalls zur lebenden und kontrollierten Synthese von Acrylatmonomeren in der Lage ist.

4.1.3. Anionische Polymerisation von Acrylaten mit metallfreien Initiatoren

Zur Herstellung von thermoplastischen Elastomeren, bzw. Schlagzäh-Modifikatoren auf Basis von ABA-Blockcopolymeren mit einer möglichst tiefen Gebrauchstemperatur von unter -30 °C werden elastische Acrylatmittelblöcke mit einer möglichst tiefen Glasübergangstemperatur benötigt. Deshalb wurde die Polymerisation von n-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat mit metallfreien Initiatoren im Strömungsrohr-Reaktor im Hinblick auf eine mögliche Synthese von Blockcopolymeren untersucht. Der Großteil der synthetischen Arbeit wurde bereits während der Diplomarbeit geleistet und soll hier zum besseren Verständnis noch einmal kurz wiederholt werden, damit die Ergebnisse der später erfolgten Polymercharakterisierung in einem Zusammenhang stehen.

4.1.3.1. Polymerisation von n-Butylacrylat (NBA) mit Trityl-K / PNP in THF

Wie man den Zeit-Umsatz-Kurven 1. Ordnung (Abb. 4.55) entnehmen kann, verläuft die Polymerisation von n-Butylacrylat im Temperaturbereich $-18 \leq T_{\text{eff}} \leq +21\text{ °C}$ keineswegs ideal, bereits nach wenigen Millisekunden krümmt sich die Kurve stark nach unten weg, was auf massive Abbruchreaktionen hindeutet. Ebenfalls denkbar ist die langsame Bildung von Yliden, wobei sich das Gleichgewicht nur langsam einstellen kann.

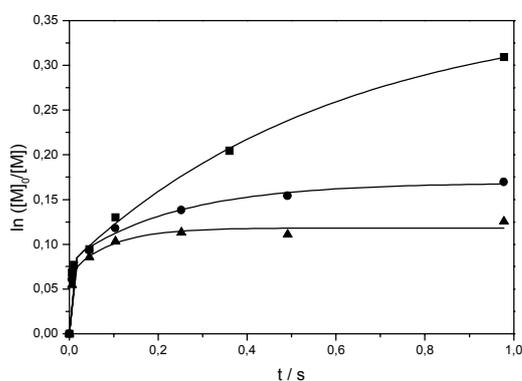


Abb. 4.55: Zeit-Umsatz-Kurven 1. Ordnung für die Polymerisation von NBA mit Trityl-K / PNP in THF für $T_{\text{eff}} = -18\text{ °C}$ (■), 0 °C (●) und $+21\text{ °C}$ (▲)

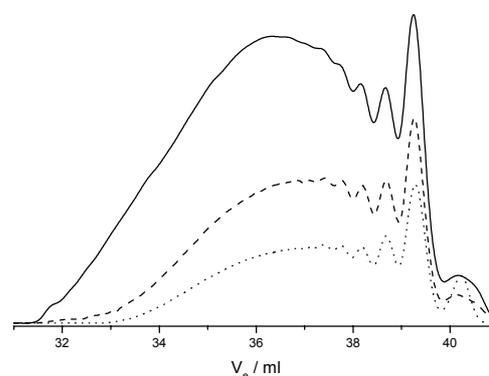


Abb. 4.56: Flächennormierte und umsatzgewichtete GPC-Eluogramme von PNBA polymerisiert mit Trityl-K / PNP, Effektive Temperatur $T_{\text{eff}} = -18\text{ °C}$
 $x_p = 0.066$, $M_n = 1010$, $D = 1.47$ (···)
 $x_p = 0.122$, $M_n = 1120$, $D = 1.60$ (---)
 $x_p = 0.266$, $M_n = 1300$, $D = 1.98$ (—)

Der maximal erzielbare Monomerumsatz liegt bei $x_p = 0.26$ im Experiment mit $T_{\text{eff}} = -18\text{ °C}$, hier scheint auch die Kurve nach den Abknicken in der Anfangsphase noch zu höheren Umsätzen weiterzulaufen. Für Mischtemperaturen $T_m \geq 0\text{ °C}$ wird höchstens ein Umsatz von 10, bzw. 15 % erreicht, dann wird kein Monomer mehr umgesetzt. Hier kann als Terminierungsreaktion vor allem die intramolekulare Backbiting-Reaktion (Schema 2.2) in Betracht gezogen werden, da sie, wie aus der Literatur bekannt⁹⁵, besonders stark bei primären Acrylaten auftritt.

Die GPC-Eluogramme in Abb. 4.56 zeigen exemplarisch die Reaktionsprodukte für alle drei Reaktionstemperaturen. Man erhält nur Oligomere und niedermolekulare Verbindungen mit einem mittleren Polymerisationsgrad $P_n < 10$, wobei der erhaltene Polymerisationsgrad mit steigender Reaktionstemperatur auf einen Wert von ca. 3 absinkt. Es scheinen sich demnach in starken Maße cyclische Trimere der Backbiting Reaktion zu bilden, diesen kann der starke Peak bei einem Elutionsvolumen $V_e = 39.25$ ml zugeordnet werden. Desweiteren sieht man nur eine geringe Verschiebung des Polymerpeaks zu niedrigeren Elutionsvolumina (\square größerem Molekulargewicht) mit steigenden Umsatz, was auf eine Reinitierung durch Übertragungsreaktionen hindeutet. Dies erkennt man besonders deutlich in den auf den internen Standard Toluol normierten Eluogrammen (Abb. 4.57), es findet nur ein sehr geringer Zuwachs an höhermolekularen Ketten statt.

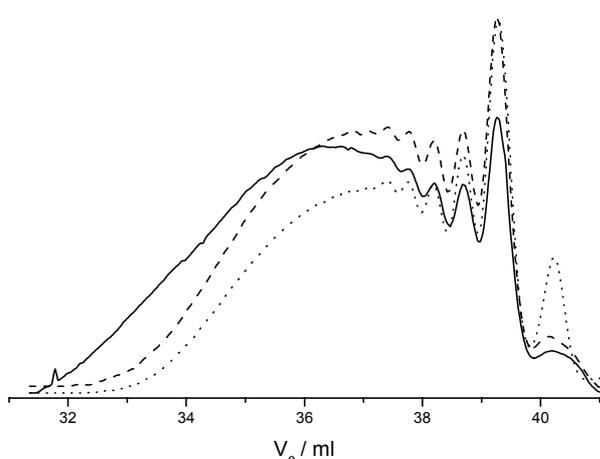


Abb. 4.57: GPC-Eluogramme von PNBA normiert auf den Peak des internen Standards Toluol, $T_{eff} = -18$ °C
 $x_p = 0.066$ (—), 0.122 (---), 0.266 (⋯)

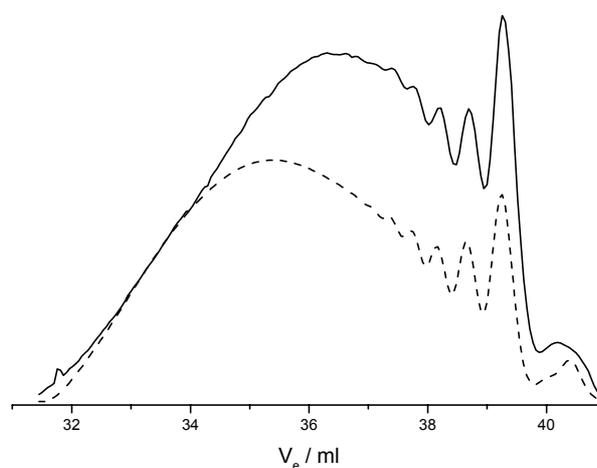


Abb. 4.58: GPC-Eluogramm von PNBA, $T_{eff} = -18$ °C,
 $x_p = 0.266$, RI-Signal (—), UV (260 nm)-M (---)

Der Vergleich des molmassengewichteten UV-Signals (260 nm) mit dem RI-Signal (Abb. 4.58) zeigt eine deutliche Abweichung der beiden Signale, vor allem im niedermolekularen Bereich des Polymers. Hier zeigt das UV-Signal eine deutlich geringere Intensität als das RI-Signal, d.h. die Oligomere tragen im Mittel deutlich weniger UV-aktive Triphenylmethylgruppen als die höhermolekularen Ketten. Dies deutet auf Übertragung mit einem Initiator hin, der keine Absorption bei einer Wellenlänge $\lambda = 260$ nm zeigt, möglicherweise erfolgt die Reinitierung durch das bei der Backbiting-Reaktion freigesetzte Alkoholat-Anion, wie auch schon für das unreaktivere MMA gezeigt werden konnte⁸⁸.

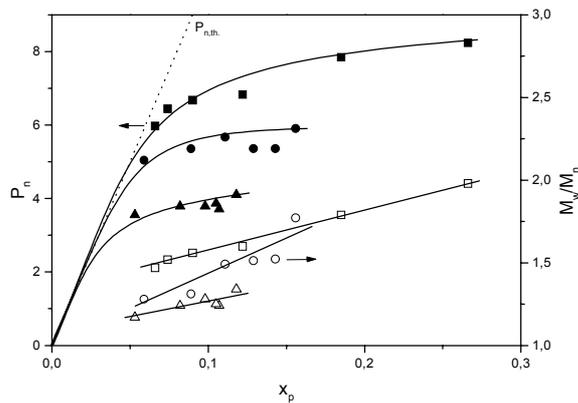


Abb. 4.59: Auftragung von Polymerisationsgrad P_n (■●▲) und Polydispersität M_w/M_n (□○△) gegen den Umsatz x_p ,
 $T_{\text{eff}} = -18\text{ °C}$ (■□), 0 °C (●○) und $+21\text{ °C}$ (▲△)

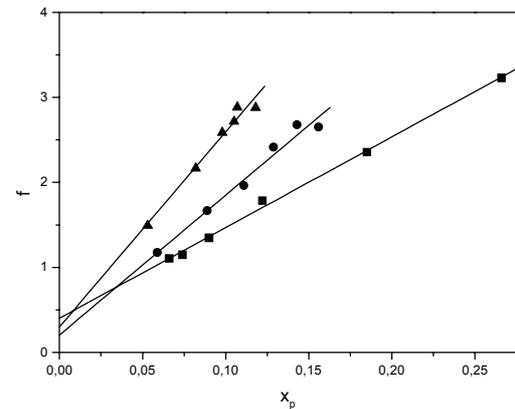


Abb. 4.60: Abhängigkeit der Initiatoreffektivität f vom Monomerumsatz x_p , $f(x_p \rightarrow 0) = 0.2 - 0.4$,
 Symbole siehe Abb. 4.55

Auch die Auftragung des zahlenmittleren Polymerisationsgrades P_n und der Initiatoreffektivität f gegen den Umsatz x_p weisen stark auf Transferreaktionen hin. Bereits ab Umsätzen $x_p > 5\%$ sind die experimentellen Polymerisationsgrade deutlich kleiner als die theoretisch erwarteten (Abb. 4.59). Die Initiatoreffektivität steigt auf Werte $f \approx 3$ an, die Gesamtzahl an gestarteten Polymerketten ist bei maximalen experimentellen Umsatz also dreimal höher als theoretisch vorliegen sollten. Für alle drei Reaktionstemperaturen zeigt f in guter Näherung einen linearen Verlauf mit dem Umsatz. Extrapoliert man f auf den Grenzfall für verschwindenden Umsatz, so erhält man eine Anfangsinitiatoreffektivität $f(x_p \rightarrow 0) \approx 0.2 - 0.4$, welche in guter Übereinstimmung mit der für Methacrylate erhaltenen ist.

Im Gegensatz zur Polymerisation von Methacrylaten wie MMA und TBMA verläuft die von n-Butylacrylat also keineswegs kontrolliert und lebend ab. Die kinetischen Daten deuten auf starke Terminierung hin, voraussichtlich durch eine intramolekulare Reaktion mit der vorletzten Carbonylgruppe zu einem cyclischen Ketoester (Backbiting). Das bei dieser Reaktion freiwerdende Alkoholat scheint ein guter Initiator für das reaktive Acrylatmonomer zu sein, so daß es zur Reinitiiierung und der Bildung neuer aktiver Ketten kommt. Dadurch werden nur oligomere Polyacrylate mit geringen Molekulargewichten und breiten Molekulargewichtsverteilungen gebildet.

Aufgrund dieser Tatsachen scheint es fragwürdig, ob die Synthese von Methacrylat-Acrylat-Blockcopolymeren mit diesem Initiatorsystem gelingen kann. Da Acrylate mit sperrigen Estergruppen (z.B. *tert.*-Butylacrylat, TBA) im allgemeinen eine geringere Tendenz zu Nebenreaktionen zeigen, wurde zusätzlich die Polymerisation von 2-Ethylhexylacrylat (EHA) untersucht. Die Carbonylgruppe dieses Monomer sollte durch die sperrige Estergruppe sterisch gehindert sein, so Terminierungsreaktionen unterdrückt werden. Außerdem liegt der Glaspunkt von PEHA mit $T_g < -60\text{ °C}$ noch unterhalb des von Poly(-n-butylacrylat), entsprechende Blockcopolymeren mit

diesem Monomer wären damit sogar besser zur Schlagzähmodifizierung geeignet als solche mit PNBA-Block.

4.1.3.2. Polymerisation von 2-Ethylhexylacrylat (EHA) mit Trityl-K / PNP

Die Zeit-Umsatz-Kurven, aufgetragen nach einer Kinetik 1. Ordnung, zeigen für die Polymerisation von EHA den gleichen Verlauf wie für n-Butylacrylat (Abb. 4.61). Innerhalb der ersten Millisekunden steigt der Umsatz sehr steil an, um dann bedingt durch Abbruchreaktionen schnell abzufallen. Je höher die gewählte Reaktionstemperatur ist, desto schneller erfolgt der Abbruch und desto niedriger ist der maximal erreichbare Monomerumsatz $0.2 < x_{p,max} < 0.35$. Für $T_{eff} = -22\text{ °C}$ läuft die Kurve aber nicht in ein Plateau ein, deshalb wurde der Versuchsreihe ein Experiment im Rührkesselreaktor bei einer Reaktionstemperatur $T_{eff} = -25\text{ °C}$ mit einer maximaler Reaktionsdauer von $t = 34\text{ min}$ angeschlossen.

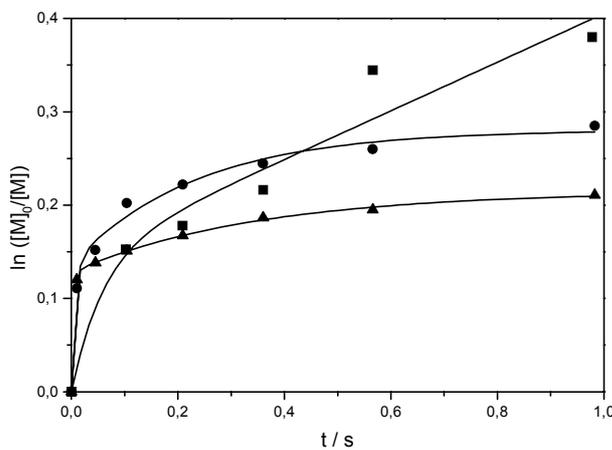


Abb. 4.61: Zeit-Umsatz-Kurven 1. Ordnung für die Polymerisation von EHA im Strömungsrohr-Reaktor mit Trityl-K / PNP in THF für $T_{eff} = -22\text{ °C}$ (■), 0 °C (●) und $+21\text{ °C}$ (▲)

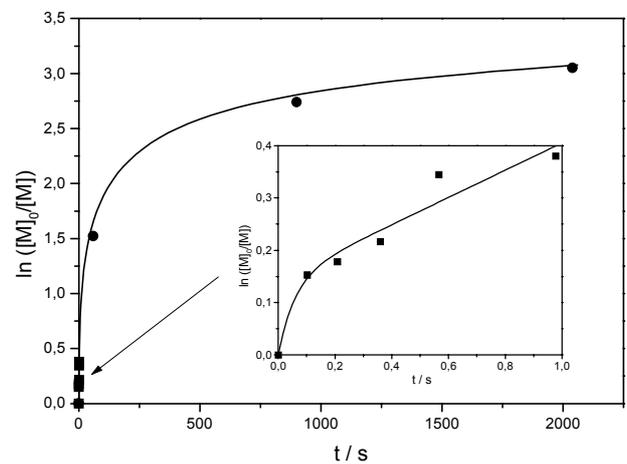


Abb. 4.62: Zeit-Umsatz-Kurven 1. Ordnung für die Polymerisation von EHA mit Trityl-K / PNP in THF, Reaktionsführung im Strömungsrohr-Reaktor, $T_{eff} = -22\text{ °C}$ (■) und im Rührreaktor, $T_{eff} = -25\text{ °C}$ (●)

Abb. 4.62 zeigt das Ergebnis des Experiments im Rührreaktor kombiniert mit dem aus dem Strömungsrohr-Reaktor für $T_{eff} = -22\text{ °C}$. Man erreicht nach 34 min einen Umsatz an EHA von $x_p = 0.95$, die Polymerisation ist also nicht bereits nach wenigen Sekunden beendet, sondern es findet weiterhin ein Monomerumsatz statt. Die Kurve weicht aber stark vom idealen, linearen Verlauf ab, so daß nicht von einer kontrollierten Polymerisation ausgegangen werden kann.

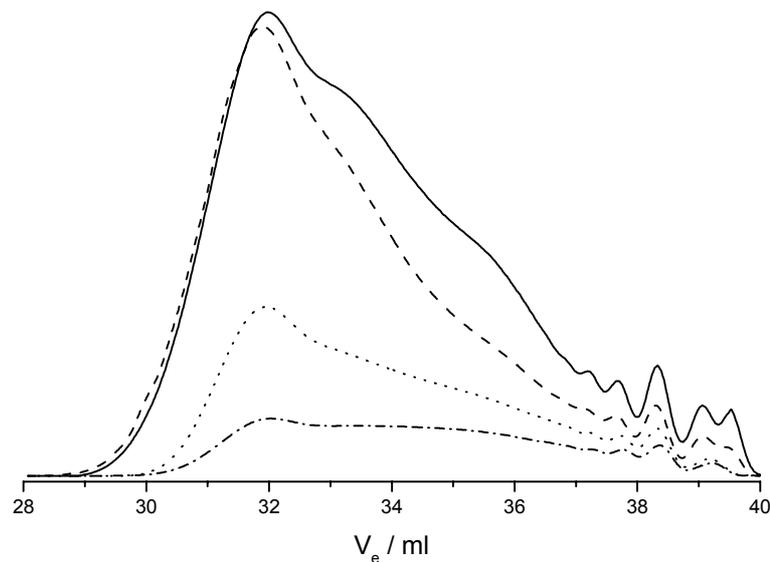


Abb. 4.63: Flächennormierte und umsatzgewichtete GPC-Eluogramme von PEHA polymerisiert mit Trityl-K / PNP, Strömungsrohr-Reaktor, $T_{\text{eff}} = -22\text{ °C}$, $x_p = 0.142$, $M_n = 1010$, $D = 1.47$ (·-·), $x_p = 0.316$, $M_n = 1120$, $D = 1.60$ (···) Rührreaktor, $T_{\text{eff}} = -25\text{ °C}$, $x_p = 0.781$, $M_n = 1300$, $D = 1.98$ (---), $x_p = 0.953$, $M_n = 1300$, $D = 1.98$ (—)

Dies zeigt auch die Betrachtung der GPC-Eluogramme der resultierenden Polymere, es findet kein Zuwachs im hochmolekularen Bereich des Polymerpeaks statt, sondern es wachsen nur niedermolekulare Oligomere nach (Abb. 4.63). Dies weist deutlich auf Abbruchreaktionen gekoppelt mit Übertragung hin, ebenso wie die sehr breiten, multimodalen Molekulargewichtsverteilung. Auch hier findet man eine relative Abnahme des molmassengewichteten UV-Signals bei einer Wellenlänge $\lambda = 260\text{ nm}$ im niedermolekularen Bereich des Polymerpeaks (vergl. Abb. 4.58), die Reinitiiierung findet auch hier durch einen UV inaktiven Initiator statt. Denkbar ist hier ebenfalls ein Abbruch durch Backbiting mit anschließender Reinitiiierung durch die freigesetzten Alkoholat-Anionen.

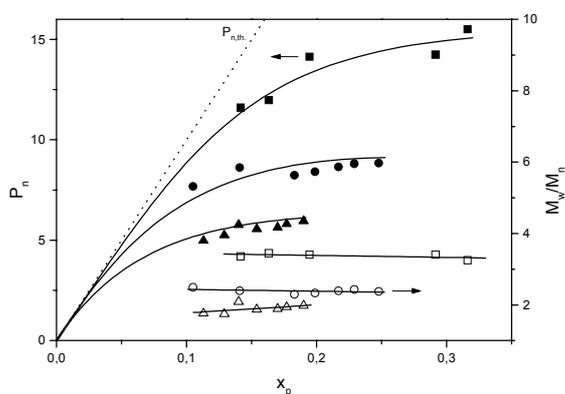


Abb. 4.64: Auftragung von Polymerisationsgrad P_n (■●▲) und Polydispersität M_w/M_n (□○Δ) gegen den Umsatz x_p , FTR: $T_{\text{eff}} = -22\text{ °C}$ (■□), 0 °C (●○) und $+21\text{ °C}$ (▲Δ)

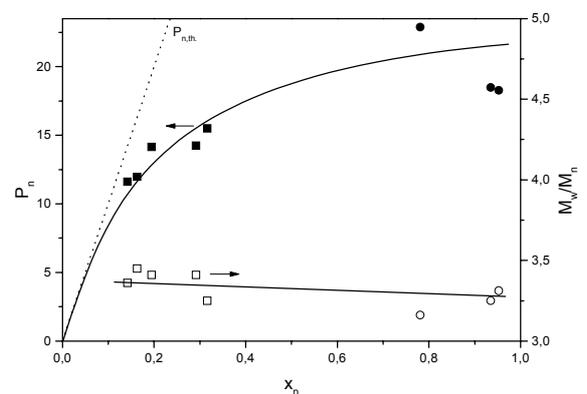


Abb. 4.65: Auftragung von Polymerisationsgrad P_n (■●) und Polydispersität M_w/M_n (□○) gegen den Umsatz x_p , FTR: $T_{\text{eff}} = -22\text{ °C}$ (■□) und Rührreaktor: -25 °C (●○)

Die Auftragungen des zahlenmittleren Polymerisationsgrades P_n gegen den Umsatz x_p untermauern das Auftreten von Transferreaktionen zusätzlich. Die erzielten Polymerisationsgrade liegen weit

unter den theoretisch erwarteten, so das für hohe Umsätze Initiatoreffektivitäten $f > 5$ erhalten werden.

Die erzielten Ergebnisse mit 2-Ethylhexylacrylat zeigen zwar, daß hohe Umsätze bei einer Reaktionstemperatur $T = -25\text{ °C}$ erreicht werden können, die Reaktion aber unkontrolliert und durch Transfermechanismen getragen verläuft. Da sowohl n-Butyl- als auch 2-Ethylhexylacrylat nicht lebend und kontrolliert polymerisierbar sind, muß davon ausgegangen werden, daß die Polymerisation und vor allem die Blockcopolymerisation von Acrylaten mit diesem Reaktionssystem nicht möglich sind. Daher wurde auf weitere Polymerisationsexperimente mit diesem System und Acrylatmonomeren verzichtet und versucht, die Nebenreaktionen der Acrylatmonomere, die zu Abbruch und Übertragung führen, näher zu untersuchen.

4.1.3.3. Polymerisation von EHA mit 2-Ethylhexanolat / PNP

Dieses Experiment diente zur Überprüfung der Vermutung, daß das in der Backbiting Reaktion freiwerdende Alkoholat-Anion in der Lage ist, die Polymerisation von Acrylaten zu initiieren und somit als Übertragungsreagenz zu fungieren. Ähnliche Ergebnisse wurden bereits bei der Polymerisation von MMA mit großen Alkalimetallionen, z.B. Cäsium, gefunden⁸⁸, sowie bei der Polymerisation von Acrylatmonomeren mit diversen anderen Reaktionssystemen^{30,96,97}.

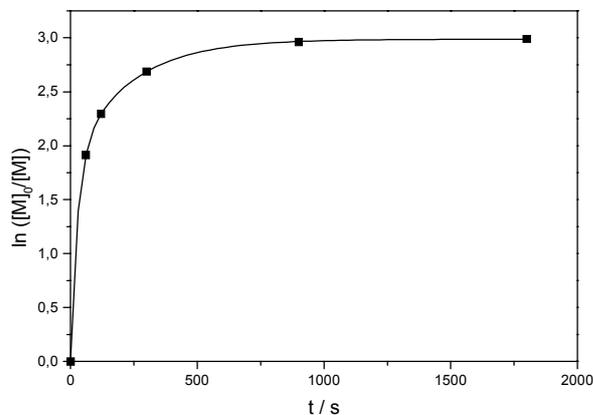


Abb. 4.66: Zeit-Umsatz-Kurven 1. Ordnung für die Polymerisation von EHA im Rührreaktor mit Isooctyl-K / PNP in THF, $T_{eff} = -25\text{ °C}$ (■)

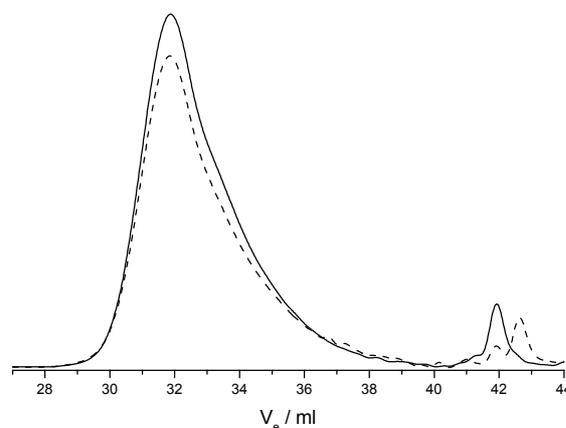


Abb. 4.67: Flächennormierte und umsatzgewichtete GPC-Eluogramme von PEHA polymerisiert mit Isooctyl-K / PNP, $T_{eff} = -25\text{ °C}$, $x_p = 0.85$, $M_n = 3980$, $D = 3.58$ (---), $x_p = 0.95$, $M_n = 4500$, $D = 3.16$ (—)

Wie man Abb. 4.66 entnehmen kann, ist die Polymerisation in der Anfangsphase recht schnell, bereits nach einer Minute wird bei einer Reaktionstemperatur $T_{eff} = -25\text{ °C}$ ein Umsatz $x_p = 0.85$ erzielt. Nach ca. 15 Minuten wird ein Plateau bei $x_p \approx 0.95$ erreicht, die Reaktion scheint nun durch Nebenreaktionen vollständig abzurechnen. Die GPC-Eluogramme (Abb. 4.67) zeigen keine Verschiebung des Peakmaximums in den höhermolekularen Bereich des Eluogramms, lediglich die Lage des Oligomerpeaks wird zu höheren Molekulargewichten verschoben, was zu einem leicht

höheren Molekulargewicht M_n und einer geringeren Polydispersität M_w / M_n führt. Die multimodalen Molekulargewichtsverteilungen sind generell sehr breit mit Polydispersitäten $M_w / M_n > 3$ und zeigen ein ausgeprägtes Tailing zum Oligomerenbereich hin, typisch für Polymerisationen mit Abbruchreaktionen und / oder Transfer.

Obwohl die Polymerisation nicht kontrolliert und lebend verläuft, ist dieses Experiment dennoch ein direkter Beweis für die mögliche Initiierung von 2-Ethylhexylacrylat mit dem entsprechenden Alkoholat-Anion des Monomers. Somit ist bei Auftreten der intramolekularen Backbiting Reaktion als Hauptabbruchreaktion auch mit starker Reinitiierung und Transfer zu rechnen, was die kinetischen Untersuchungen der Polymerisation von Acrylaten bereits angedeutet haben.

4.1.3.4. Untersuchung der Nebenreaktionen mittels massenspektroskopischer Verfahren

Da es sich bei den erhaltenen Polyacrylaten hauptsächlich um Oligomere und Polymere mit niedrigem zahlenmittleren Molekulargewicht $M_n < 5000$ g/mol handelt, stellt die Endgruppenanalyse mittels massenspektroskopischer Methoden eine erfolgsversprechende Methode zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus der Polymerisation von Acrylatmonomeren mittels metallfreier Initiatorsysteme dar. Hierbei wurden zwei verschiedene Verfahren eingesetzt, die MALDI-TOF-MS und die ESI-MS, die bereits in Kap. 3.3.2.3 und 3.3.2.4 kurz beschrieben wurden.

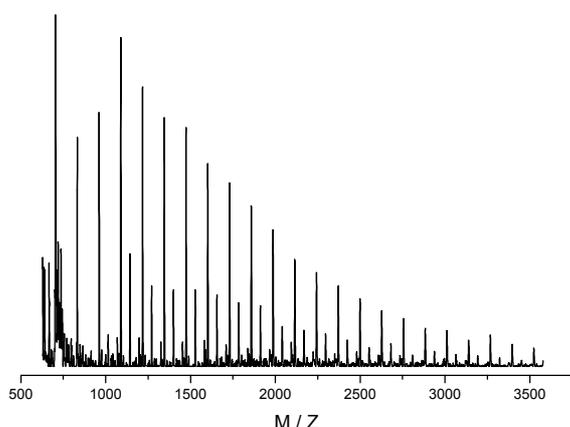


Abb. 4.68: MALDI-TOF-MS Massenspektrum von PNBA,
Initiator: Trityl-K / PNP, $T_{eff} = -18$ °C, $x_p = 0.266$

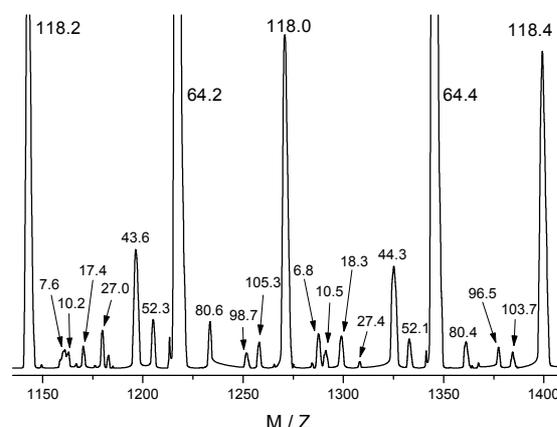


Abb. 4.69: Ausschnittsvergrößerung des MALDI-TOF
Massenspektrums (Abb. 4.68) mit Restmassen der Signale

Abb. 4.68 zeigt das MALDI-TOF Massenspektrum der PNBA Probe mit höchstem Umsatz synthetisiert bei einer effektiven Temperatur $T_{eff} = -18$ °C. Man kann deutlich drei unterschiedliche Serien von Polymeren mit einem Massenunterschied von ca. 128.2 g/mol, der Monomermasse von n-Butylacrylat, erkennen. Schaut man sich eine Ausschnittsvergrößerung des Spektrums an, so werden noch weitere, allerdings nur sehr schwache Signale mit einer Massendifferenz von ca. 128 g/mol sichtbar (Abb. 4.69). Leider sind die Signale nicht exakt mit den berechneten Massen für PNBA Polymerisierungen, gestartet mit Trityl-Anionen, bzw. Butoxid-Anionen, korrelierbar. Die

Schwankungen der Restmassen in den Peakmaxima von zum Teil $\pm 2-3$ Masseneinheiten machen eine sichere Zuordnung der Signale nicht möglich. Ähnlich sehen auch die Spektren der Polyethylhexylacrylat-Proben aus, hier ist das Signal / Rausch Verhältnis aber noch schlechter als bei den PNBA Proben (siehe Abb. 4.70 und Abb. 4.71).

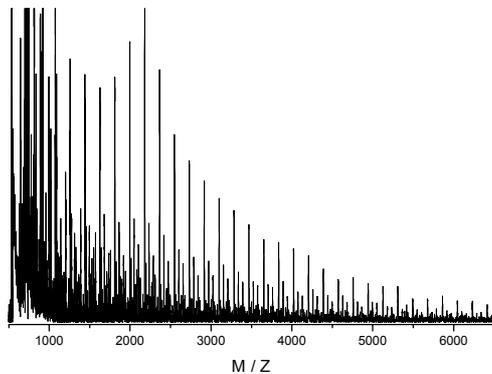


Abb. 4.70: MALDI- TOF-MS Massenspektrum von PEHA, Initiator: Trityl-K / PNP, $T_{\text{eff}} = -22 \text{ }^\circ\text{C}$, $x_p = 0.316$, $M_{n,\text{app.}}(\text{GPC}) = 3470 \text{ g/mol}$ (Kalibration mit PNBA)

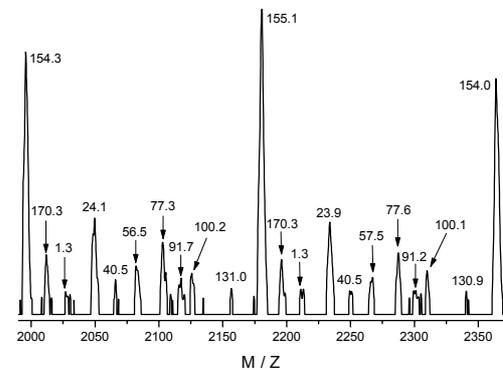


Abb. 4.71: Ausschnittsvergrößerung des PEHA-MALDI-Spektrums mit Restmassen, Signale unterhalb 1% des Maximalwertes sind ausgeblendet.

Deshalb wurde versucht, den Reaktionsablauf der Acrylatpolymerisation hauptsächlich anhand der Poly-(n-butylacrylat)-Proben zu rekonstruieren. Die anhand der Reaktionskinetik und -produkte gezogenen Rückschlüsse gelten wahrscheinlich auch für 2-Ethylhexylacrylat, da die Polymerisation von EHA sowohl in der Kinetik als auch von der Produktverteilung her der von NBA sehr ähnlich ist.

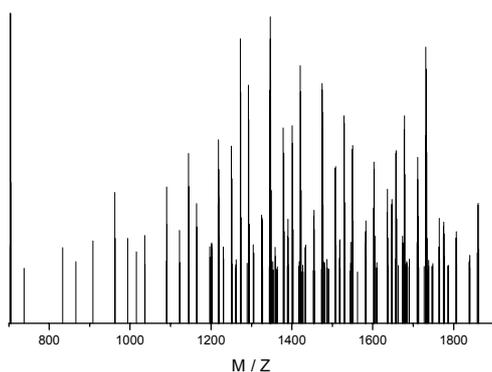


Abb. 4.72: ESI-MS Massenspektrum von PNBA, Initiator: Trityl-K / PNP, $T_{\text{eff}} = -18 \text{ }^\circ\text{C}$, $x_p = 0.266$

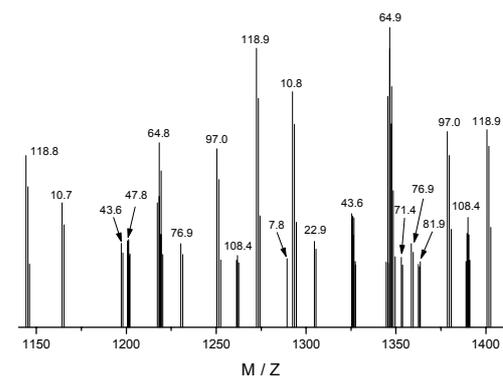


Abb. 4.73: Ausschnittsvergrößerung des ESI-MS-Spektrums (Abb. 4.72) mit Restmassen der Polymersignale

Abb. 4.72 zeigt das ESI-MS Spektrum der PNBA-Polymerprobe in Abhängigkeit des Masse / Ladungs-Verhältnisses M / Z . Man erkennt deutlich die höhere Auflösung und Genauigkeit der Massendetektion der ESI-Massenspektroskopie. Aus diesen Gründen wurden hauptsächlich die ESI-MS Massenspektren zur Untersuchung des Reaktionsmechanismus herangezogen und nicht die

MALDI-Spektren. Teilweise findet man in dem vergrößerten Ausschnitt des Spektrums eine gute Übereinstimmung der Polymerrestmassen mit denen des MALDI-Spektrums, in beiden Spektren sind aber auch Signale vorhanden die in dem jeweils anderen nicht zu finden sind. Ob hier die verschiedenen Meßmethoden bestimmte Polymerarten diskriminieren, kann anhand der geringen Anzahl von Spektren jedoch nicht gesagt werden, hier wären eingehendere Untersuchungen vonnöten, die den Rahmen dieser Arbeit gesprengt hätten. Die Interpretation der ESI-Spektren ist normalerweise deutlich schwieriger als die der MALDI-Spektren, da hier auch mehrfache Ionisierung stattfinden kann, was die Zuordnung zu den entsprechenden Polymerserien schwieriger macht. Deshalb erfolgte eine Beschränkung auf die einfach ionisierten Polymerspezies die günstigerweise den Großteil der detektierten Massen ausmachen und anhand von Isotopenpeaks mit einer Massendifferenz von 1.0 Da und durch Abstände von 128.2 Da identifiziert werden können.

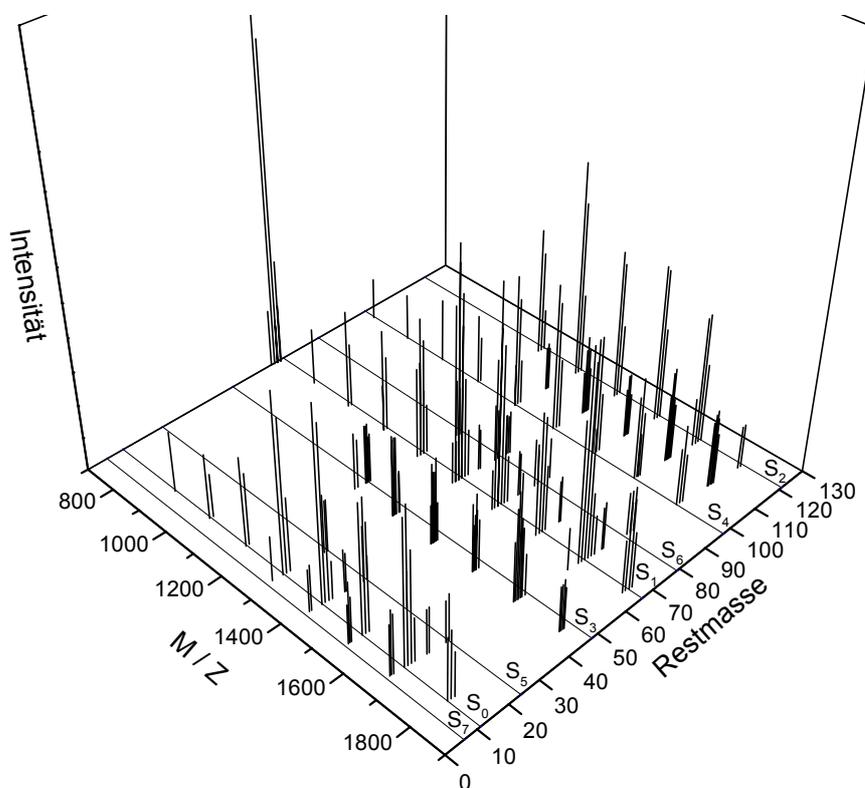


Abb. 4.74: Darstellung des ESI-MS Massenspektrums von PNBA mit Restmassen und Signalintensitäten,
 Berechnete Massen: $S_0 - S_3$: Initiator = Trityl-Anionen, $S_4 - S_7$: Initiator = BuO-Anionen,
 $S_0 + S_4 = \text{lineares PNBA}$, $S_1 + S_5 = \text{Backbiting } \times 1$, $S_2 + S_6 = \text{Backbiting } \times 2$, $S_3 + S_7 = \text{Backbiting } \times 3$

Abb. 4.74 zeigt das ESI-Massenspektrum als 3D-Darstellung mit den Restmassen und Intensitäten der verschiedenen Polymerserien. Unter Auswertung aller Meßsignale sind bis zu 12 verschiedene Polymerrestmassen erkennbar, betrachtet man nur die Peaks höherer Intensität, sind es immer noch 6 verschiedene Polymerarten. Tab. 4.9 und Tab. 4.10 zeigen die berechneten und damit übereinstimmende, experimentell gefundenen Restmassen in der PNBA-Probe, bei der Massenberechnung wurde von Trityl-Anionen (Tab. 4.9), sowie von Butanolat-Anionen (Tab. 4.10) als Initiator ausgegangen, welche während der Backbiting-Abbruchreaktion freierwerden.

Tab. 4.9: ESI-Daten für PNBA, Initiator = Trityl-Anion, $T_{\text{eff}} = -18\text{ °C}$, $x_p = 0.266$, $S_0 = \text{Linear}$, $S_1 = 1 \times \text{Backbiting}$, $S_2 = 2 \times \text{Backbiting}$, $S_3 = 3 \times \text{Backbiting}$, Massen mit Na^+ als Kation

Gefundene Restmassen für eine Ladung $Z = 1$									
Serie	Restmasse berechnet	$P = 7$	$P = 8$	$P = 9$	$P = 10$	$P = 11$	$P = 12$	$P = 13$	$P = 14$
S_0	11.0	10.7	10.7	10.8	10.8	10.9	10.9	11.1	11.1
S_1	66.0	65.8	65.8	65.8	65.9	66.0	66.0	66.1	66.2
S_2	121.1	-	120.9	120.9	121.0	121.1	121.2	-	-
$S_3^{\text{a)}$	48.0	-	-	47.8	-	-	-	-	-

Tab. 4.10: ESI-Daten für PNBA, Initiator = Butanolat-Anion, $T_{\text{eff}} = -18\text{ °C}$, $x_p = 0.266$, $S_4 = \text{Linear}$, $S_5 = 1 \times \text{Backbiting}$, $S_6 = 2 \times \text{Backbiting}$, $S_7 = 3 \times \text{Backbiting}$, Massen mit Na^+ als Kation

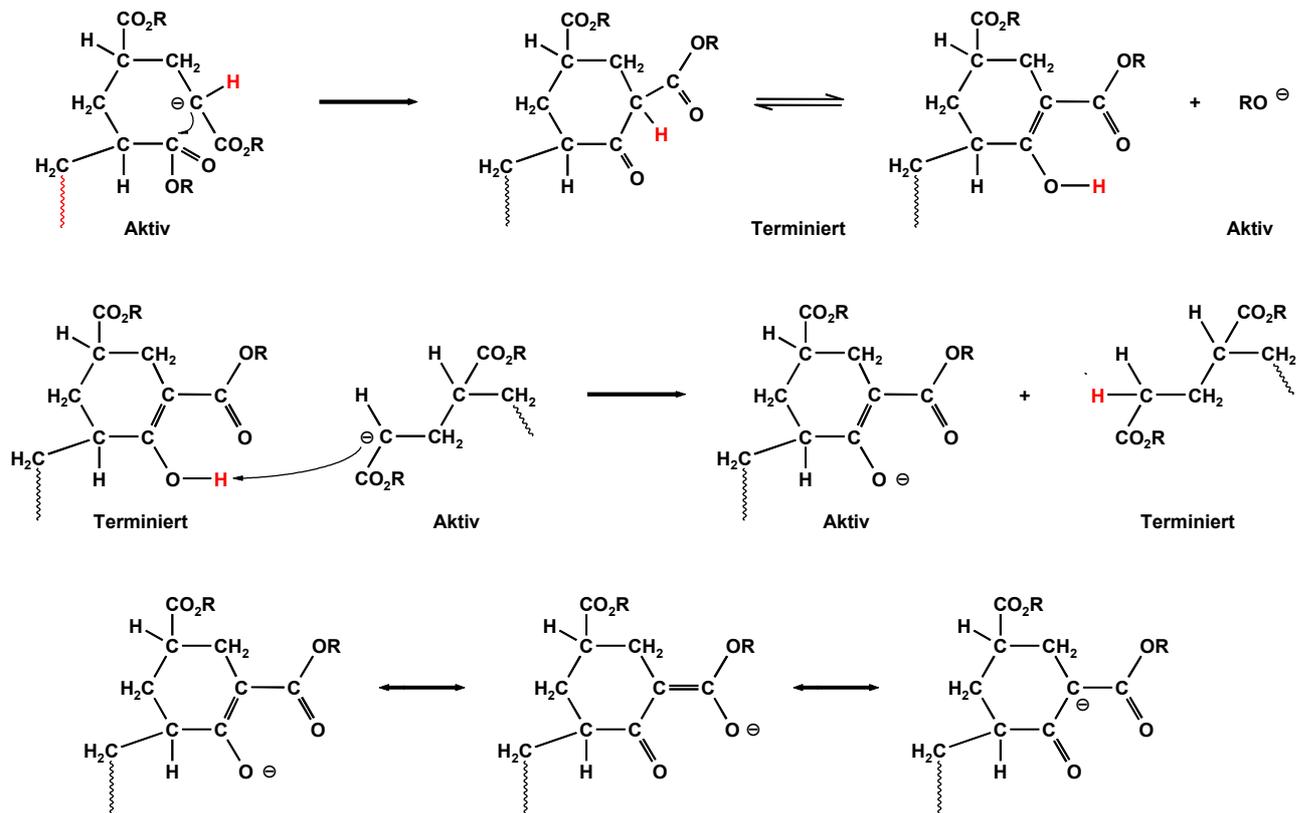
Gefundene Restmassen für eine Ladung $Z = 1$											
Serie	Restmasse berechnet	$P = 5$	$P = 6$	$P = 7$	$P = 8$	$P = 9$	$P = 10$	$P = 11$	$P = 12$	$P = 13$	$P = 14$
S_4	97.1	96.9	96.9	96.9	96.9	96.9	96.9	97.1	97.1	97.2	-
S_5	24.0	-	-	-	-	-	23.9	24.0	24.0	24.1	-
$S_6^{\text{b)}$	79.1	-	-	-	-	-	(77.9)	(77.9)	(78.0)	-	-
$S_7^{\text{b)}$	5.9	-	-	-	-	-	-	(7.8)	(7.9)	(6.9)	(7.0)

a) Keine Polymerserie, sondern 7 Einzelwerte mit einer Restmasse im Bereich 47.1 – 48.5 Da

b) Differenz der experimentell bestimmten zur berechneten Restmasse $\geq 1\text{ Da}$

Die größten Intensitäten besitzen die Polymerreihen mit den Restmassen 11, 66, 97 und 121, der größte Teil der Polymere wurde also von Trityl-Anionen gestartet, wie ein Vergleich mit obiger Tabelle zeigt. Von den alkoholatgestarteten Polymeren wurde nur die lineare Serie in größerer Menge detektiert, was darauf hindeutet, daß die Alkoholat-Anionen die Polymerisation von n-Butylacrylat anscheinend nur recht langsam zu starten vermögen. Die Intensitäten der verschiedenen Polymerserien dürfen aber nicht überbewertet werden, da massenspektroskopische Methoden teilweise aus bisher noch ungeklärten Gründen eine Diskriminierung einzelner Polymerserien durchführen und diese im Massenspektrum nicht oder mit falscher Intensitätsverteilung auftauchen.

Schema 4.3 zeigt im Detail die Abruch- und Übertragungsreaktionen, die während der Polymerisation von Acrylatmonomeren mit dem PNP-Initiatorsystem möglicherweise ablaufen.



Schema 4.3: Entstehung der Neben-Initiatoren durch die Backbiting Reaktion bei Acrylatpolymerisation

Anhand des ESI-MS-Massenspektrums sind folgende Polymerserien mit recht großer Sicherheit identifizierbar:

Tab. 4.11: Nachgewiesene Polymerserien einer PNBA-Probe synthetisiert mit Trityl / PNP in THF, $T_{eff} = -18\text{ °C}$

I = Triphenylmethyl⁻ (S₀-S₃) oder BuO⁻ (S₄-S₇)

S₀ + S₄: I-[NBA]_n-H

S₁ + S₅: I-[NBA]_n-Backbiting-H bzw.

I-[NBA]_n-Backbiting-[NBA]_m-H

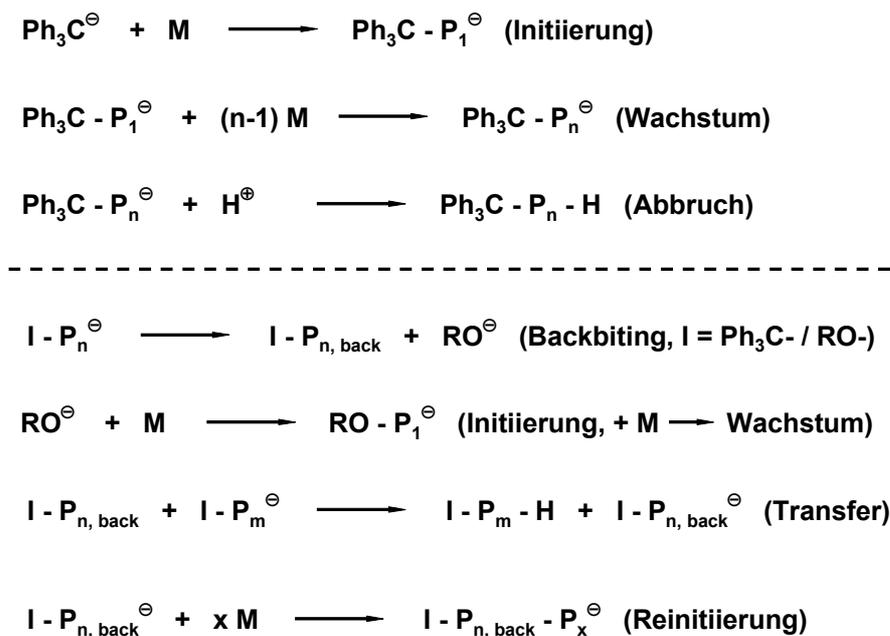
S₂: I-[NBA]_n-Backbiting-[NBA]_m-Backbiting-H bzw.

I-[NBA]_n-Backbiting-[NBA]_m-Backbiting-[NBA]_o-H

Es sind aber nur lineare Polymerserien ohne jeglichen Abbruch durch Backbiting zweifelsfrei identifizierbar, das Backbiting-Produkt kann aufgrund eines C-H aciden Protons eine weitere aktive Kette terminieren und damit selbst wieder aktiviert werden und Monomer anlagern. Erfolgt anschließend Termination durch ein Proton, so ist dieses verlängerte Backbiting Produkt anhand des Massenspektrums nicht von einer am Ende durch Backbiting terminierten Kette zu unterscheiden. Da sie jedoch eine leicht unterschiedliche Strukturen aufweisen (unterschiedliche Stellungen des 6-Ringes in der Kette), ist möglicherweise mit geringfügig unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften der Ketten zu rechnen. Der Nachweis von Polyacrylaten mit 3 Backbiting-Einheiten in

einer Polymerkette kann anhand der aufgenommenen Spektren nicht sicher belegt werden, die Abweichung der Restmassen ist im Vergleich zu den anderen Serien zu groß, bzw. es werden zu wenig Signale der entsprechenden Restmasse gefunden um von einer Polymerserie sprechen zu können.

Aufgrund der Ergebnisse aus den Polymerisationsexperimenten und der massenspektroskopischen Untersuchungen läßt sich folgender schematischer Mechanismus der Acrylatpolymerisation mit dem Initiator Trityl / PNP in THF ableiten (Schema 4.4):



Schema 4.4: Reaktionsmechanismus der Acrylat-Polymerisation mit Trityl / PNP in THF für $T_{\text{eff}} > -20^\circ \text{C}$

Zu Beginn der Reaktion wird die Polymerisation normal durch den eingesetzten Initiator gestartet und in der Wachstumsreaktion findet der Aufbau von Polyacrylat-Ketten statt. Im Idealfall gibt es keine Nebenreaktionen und das lebende Polymer wird durch das zugegebene protische Abbruchmittel terminiert. In dem in dieser Arbeit verwendeten Polymerisationssystem kommt es jedoch bereits nach wenigen Anlagerungsschritten zu starken Konkurrenzreaktionen. Ab einem Polymerisationsgrad $P_n \geq 3$ terminiert ein Teil der lebenden Polymere durch intramolekularen Abbruch (Backbiting-Reaktion). Dabei entsteht ein cyclischer β -Ketoester sowie ein Alkoholat-Anion (Strukturen siehe Schema 4.3), diese Reaktionsprodukte können ihrerseits nun weitere Folgereaktionen eingehen. Die enolisierte Form des Ketoesters kann als protisches Abbruchmittel wirken und eine weitere Polymerkette irreversibel terminieren, während das Alkoholat-Anion eine neue Polymerisation starten kann. Die deprotonierte Form des β -Ketoesters ist in Gegenwart eines großen organischen Gegenions ebenfalls in der Lage eine Polymerisation von Acrylatmonomeren zu starten und somit bleibt die Konzentration an aktiven Ketten $[P^*]$ konstant. Die neu gebildeten Polymerspezies können wiederum für $P_n \geq 3$ die Backbiting-Reaktion und damit auch die oben genannten Folgereaktionen eingehen. Somit kommt es zur Bildung vieler verschiedener Polymer-

spezies mit unterschiedlichen Restmassen. Ein ähnlicher Reaktionsmechanismus wurde bereits von anderen Arbeitsgruppen für die anionische Polymerisation von Acrylaten formuliert⁹⁷⁻⁹⁹, die Reinitiierung durch den deprotonierten β -Ketoesters, welche sogar mehrfach möglich ist, wurde jedoch bisher noch nicht nachgewiesen.

Dieser Reaktionsmechanismus kann aber leider immer noch nicht als umfassend angesehen werden, da mit ihm nicht alle detektierten Polymermassen erklärt werden können. So findet man z.B. die Signale einer Polymerreihe mit Restmassen von ca. 43.5–46 Da, welche alle einen Massenabstand von 128.2 besitzen, also nur einfach ionisiert sein sollten. Dennoch findet man für einen Polymerisationsgrad sehr viele Signale, die sehr dicht beieinander liegen (0.2–0.9 Da). Da keine Polymerisierungen mit Massenabständen $M(\text{Monomer}) / Z$ für $Z > 1$ detektiert wurden, kann es sich also nicht um eine Isotopenverschiebung höher ionisierter Polymerketten handeln. Eine ähnlich ausgeprägte Serie mit Restmassen im Bereich von 107.3–110.3 Da kann ebenfalls mittels des aufgestellten Mechanismus nicht erklärt werden. Wenn es sich nicht um fragmentierte Polymere einer identifizierten Reihe handelt, dann entstehen mindestens zwei weitere Polymerspezies, welche auf zusätzliche unbekanntete Nebenreaktionen in der anionischen Acrylatpolymerisation hindeuten.

4.1.4. NMR Untersuchungen der metallfreien Polymerisation an Modellverbindungen

Um die bisherigen Einblicke in dieses Reaktionssystem zu vertiefen und insbesondere um die Ylidbildungstendenz von PNP-Kationen mit Esterenolat-Anionen näher zu untersuchen, wurden ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR Untersuchungen an Methylisobutyrat / PNP Lösungen vorgenommen. Leider sind Vergleichsmessungen mit der analogen Modellsubstanz für eine lebende Acrylatkette, einem Alkylpropionat, wegen der geringen Stabilität dieses Esterenolats nicht möglich.

Die NMR-Spektren für das reine PNPCI sind recht einfach aufgebaut und deuten somit auf eine hohe Symmetrie des Moleküls, d.h. eine homogene Ladungsverteilung über das ganze Molekül und freie Rotation der Phenylgruppen, hin. Die Spektren wurden allerdings in Methanol- d_4 aufgenommen, da das Phosphoniumsalz PNPCI nur eine sehr geringe Löslichkeit in THF zeigt, deshalb können die chemischen Resonanzen zu denen in THF leicht verschoben sein.

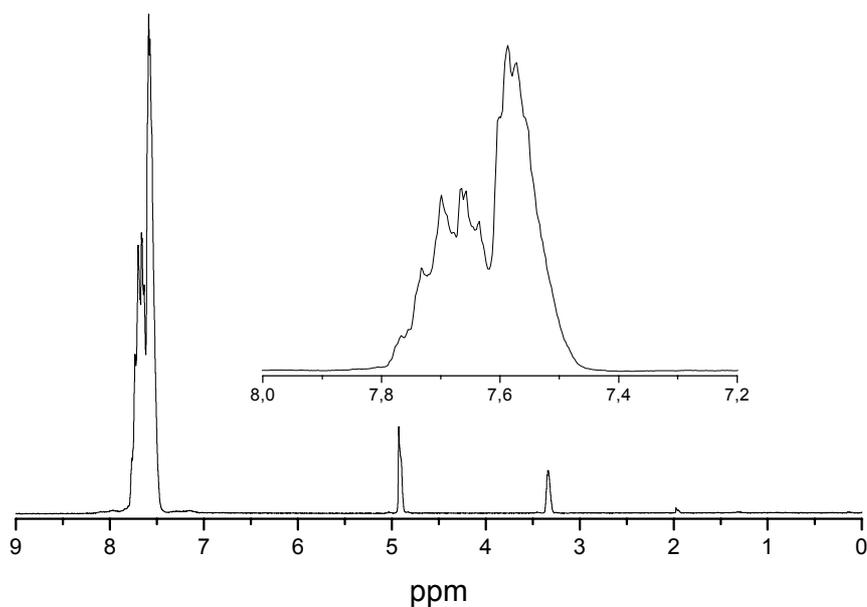


Abb. 4.75: ^1H -NMR-Spektrum (200MHz) von PNPCI in Methanol- d_4 bei Raumtemperatur, Konzentration ca. 0.1 mol/l

Das Protonenspektrum zeigt die erwarteten Resonanzen im Bereich von ca. 7.5-7.8 ppm, wegen der positiven Ladung des Phosphoniumsalzes sind die Signale der Phenylgruppen gegenüber Phenylgruppen ohne positiv geladene Substituenten leicht tieffeldverschoben.

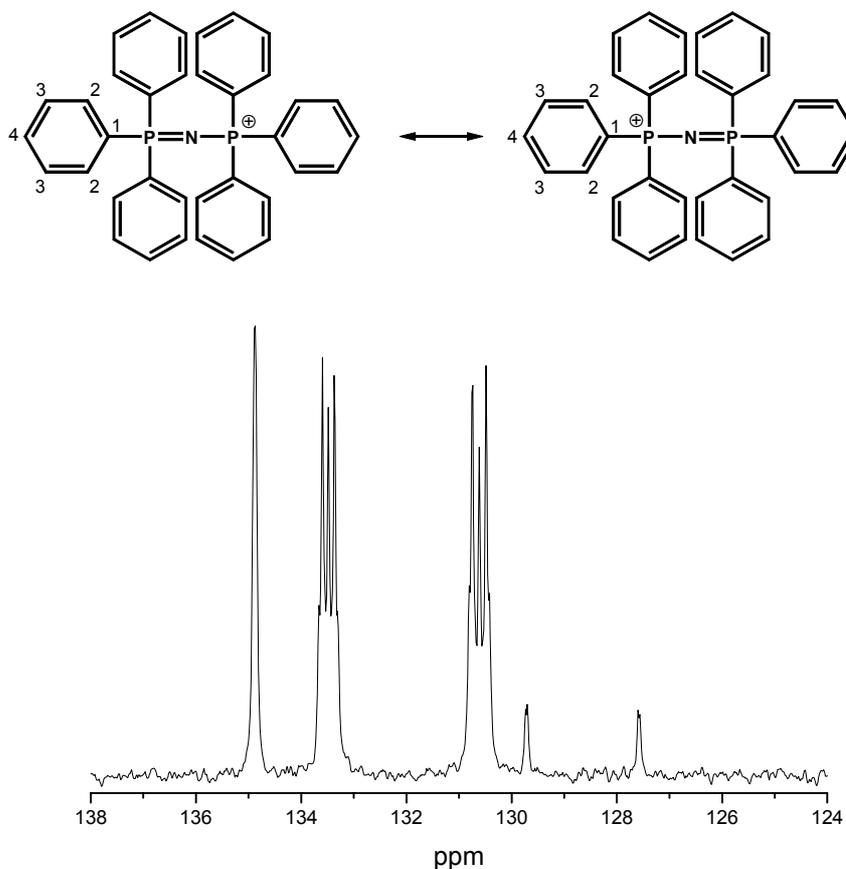


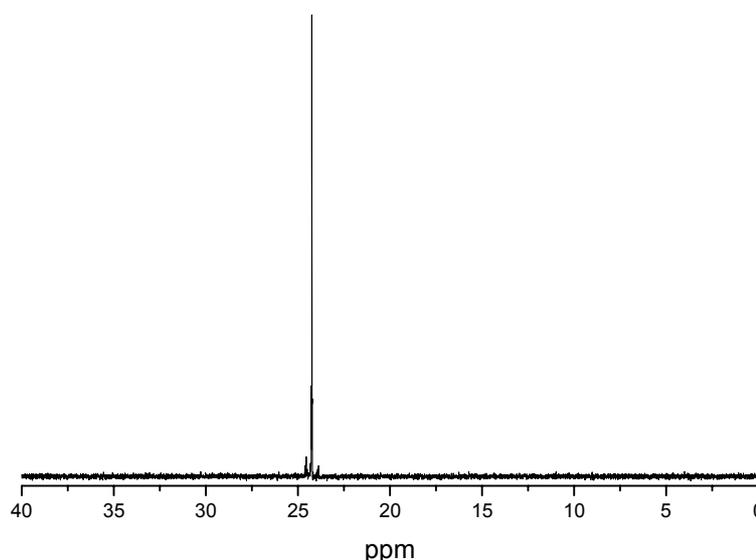
Abb. 4.76: ^{13}C -NMR-Spektrum (50 MHz) von PNPCI in Methanol- d_4 bei Raumtemperatur, Konzentration ca. 0.1 mol/l

Abb. 4.76 zeigt das ^{13}C -NMR-Spektrum von PNPCI. Die Zuordnung zu den entsprechenden C-Atomen findet sich in Tab. 4.12:

Tab. 4.12: ^{13}C -NMR Signale von PNPCI in Methanol- d_4 mit ^{31}P , ^{13}C -Kopplungskonstanten

Resonanz (ppm)	C-1	C-2	C-3	C-4
$J - ^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}$ (Hz)	106 (^1J)	6.4 (^2J)	5.6 (^3J)	- (^4J)
PNPCI	128.7 (d)	133.5 (t)	130.6 (t)	134.9 (s)

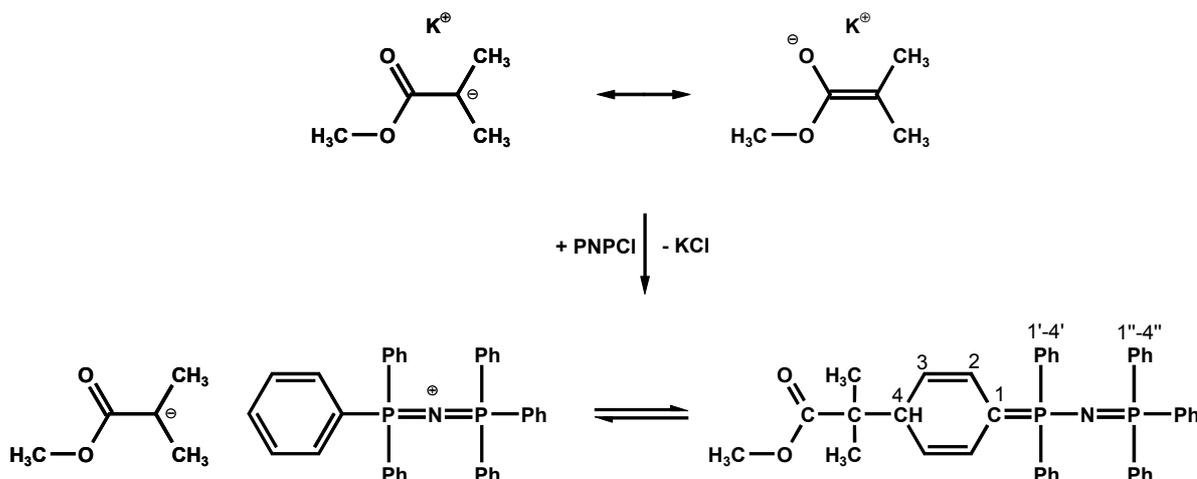
Hier findet man nur 4 durch C,P-Kopplung aufgespaltene Signale, sämtliche Phenylgruppen sind also im Zeitfenster der ^{13}C -NMR-Spektroskopie identisch.

Abb. 4.77: ^{31}P -NMR-Spektrum (162 MHz) von PNPCI in Methanol- d_4 bei Raumtemperatur, Konzentration ca. 0.1 mol/l

Auch das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt nur ein scharfes Signal bei $\delta = 24.25$ ppm, die beiden Phosphoratome befinden sich in Lösung in gleicher Umgebung, da ansonsten entweder mit einer Linienverbreiterung oder dem Auftreten von zwei unterschiedlichen Signalen zu rechnen wäre. Das PNP-Molekül liegt ohne Zusatz von organischen Anionen für die NMR-Spektroskopie also in einer solchen Struktur vor, daß sowohl die Phenylgruppen als auch die beiden Phosphoratome magnetisch äquivalent sind, da die Spektren ansonsten eine wesentlich kompliziertere Form annehmen müssten.

Bringt man äquimolare Mengen von MiBK und PNPCI in trockenem THF zusammen, bildet sich spontan eine orange Lösung aus den vorher farblosen Komponenten. Eine mögliche Erklärung der Farbentstehung findet sich in der Bildung einer Ylidstruktur, welche bereits in einer Lösung aus MiB-Lithium, bzw. -Kalium und Tetraphenylphosphoniumchlorid gefunden wurde^{63,100}. Hier konnte anhand von ^{31}P -NMR Spektren ein ungefähres Verhältnis Ionenpaar : Ylid von 1 : 10 ermittelt werden, die Messungen wurden jedoch zum Teil mit MiB-Lithium ausgeführt, was möglicherweise eine Verschiebung der Gleichgewichtslage zwischen Ionenpaar und Ylid zum Ionenpaar hin bewirken kann (siehe Kap. 4.1.1.2 bis 4.1.1.4). Schema 4.5 zeigt den möglichen Reaktionsablauf für MiB-K und PNPCI in THF, durch die Unlöslichkeit des entstehenden KCl in

THF wird hier der vollständige Kationenaustausch erzwungen und es bildet sich ein Gleichgewicht zwischen dem polymerisationsaktiven Ionenpaar und dem schlafenden Ylid aus:



Schema 4.5: Bildung eines Ionenpaar – Ylid Gleichgewichts aus MiBK und PNP-Cl in THF

Abb. 4.78 zeigt das 400 MHz Protonenspektrum einer ca. 0.1m MiB-PNP Initiatorlösung, welche aus meßtechnischen Gründen ungefähr 50 mal konzentrierter ist, als die zur Polymerisation eingesetzten Lösungen:

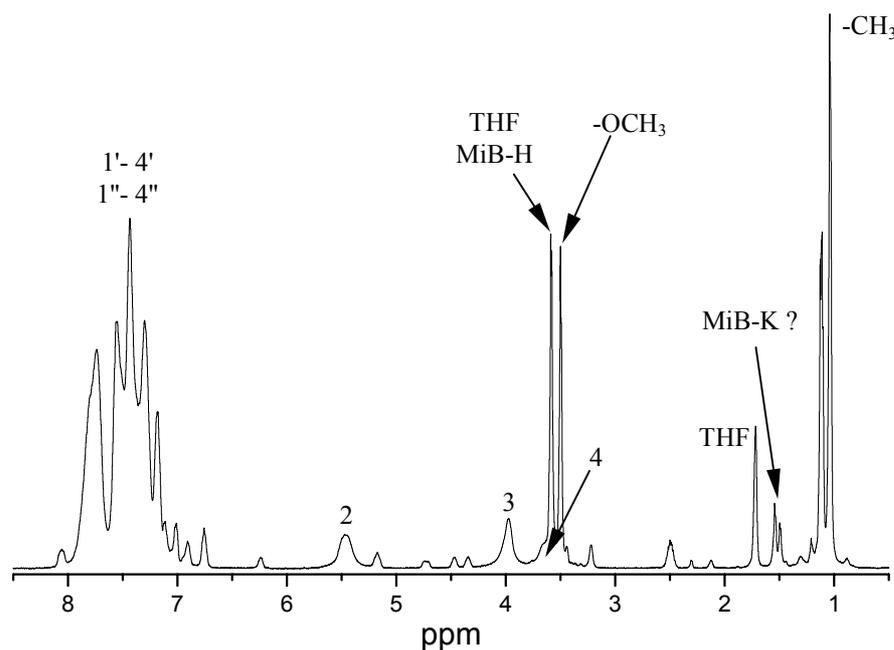


Abb. 4.78: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400MHz) von MiB / PNP in THF-d_8 bei Raumtemperatur, Konzentration ca. 0.1 mol/l

Man erkennt deutlich mehrere breite Signale im Bereich für olefinische Protonen (4-7 ppm), welche stark auf die Anwesenheit einer Ylidstruktur (siehe Schema 4.5) hindeuten. Erfolgt der Angriff des MiB-Anions ausschließlich in para-Stellung eines Phenylrings, so wären aus Symmetriegründen bei freier Drehbarkeit des Systems nur drei olefinische Signale der Protonen 2, 3 und 4 (Schema 4.5) in einem Verhältnis 2 : 2 : 1 zu erwarten. Ein solches $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum findet man z.B. für eine Lösung von MiB-K mit TPP-Cl in THF (Abb. 4.79):

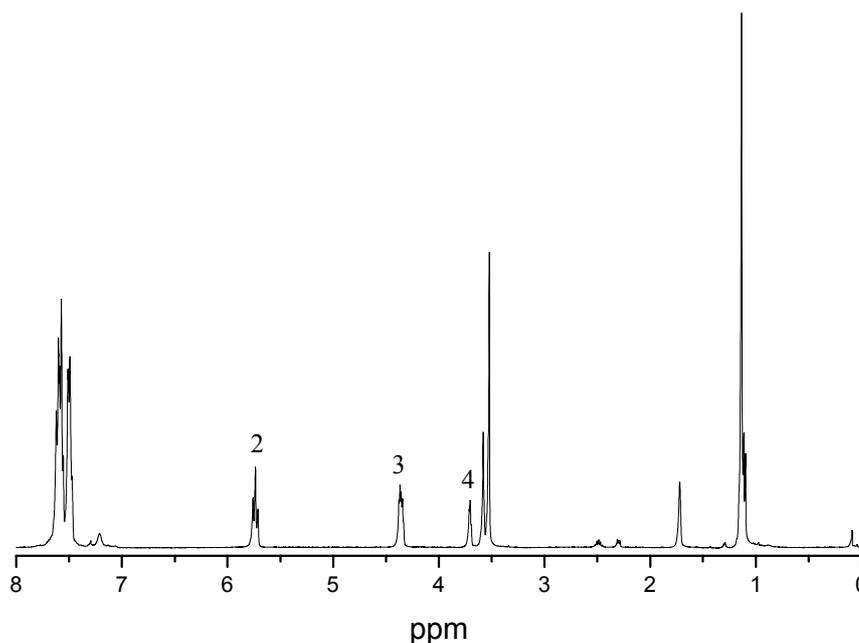
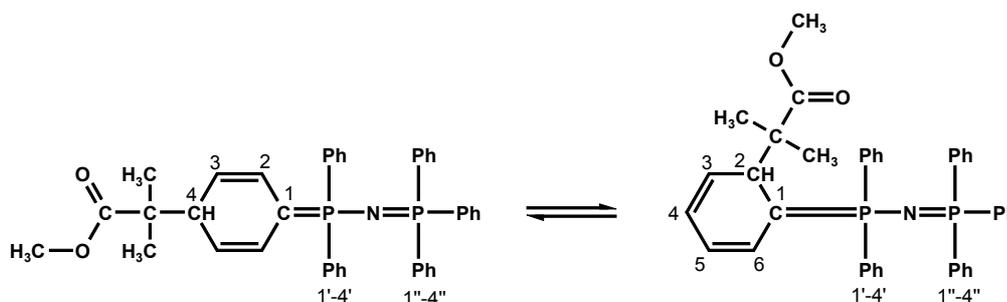


Abb. 4.79: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400MHz) von MiB / TPP in THF-d_8 bei Raumtemperatur, Konzentration ca. 0.1 mol/l

Hier werden scharfe olefinische Signale erhalten, man erkennt deutlich die Aufspaltung durch die Kopplungen mit den benachbarten Protonen und dem Phosphoratom. Die wesentlich höhere Anzahl an Peaks deutet also darauf hin, daß in der Lösung von MiB-PNP wahrscheinlich nicht nur eine Ylidstruktur vorhanden ist, sondern das mindestens zwei solcher Spezies existieren sollten. Denkbar wäre hier z.B ein Angriff des Isobutyrat-Anions in der ebenfalls positivierten ortho-Stellung eines Phenylrings unter Bildung eines asymmetrischen Ylids mit fünf magnetisch unterschiedlichen Protonen. Allerdings kann man für H-4 und H-5 des asymmetrischen Ylids sehr ähnliche chemische Verschiebungen erwarten, so daß sie wegen der großen Linienbreite wahrscheinlich zu einem Signal zusammenfallen würden. Tatsächlich findet man fünf schwächere Signale mit einer chemischen Verschiebung $\delta = 4.35, 4.47, 4.73, 5.15$ und 6.24 und Intensitätsverhältnissen von $0.10: 0.09 : 0.08 : 0.15 : 0.08$, die möglicherweise durch ein solches asymmetrisches Ylid erklärt werden könnten (Schema 4.6):



Schema 4.6: Gleichgewicht zwischen ortho- und paraständigen Ylid

Desweiteren findet man zwei stärkere, ebenfalls breite Signale bei einer chemischen Verschiebung $\delta = 3.97$ und 5.47 , die wahrscheinlich H-2 und H-3 des paraständigen Ylids zuzuordnen sind. Das

entsprechende Signal des aliphatischen Protons H-4 fällt wahrscheinlich mit dem Lösungsmittelsignal von THF (3.60 ppm) und den Signalen der Methoxygruppe zusammen und könnte die breite Unterstruktur dieser Signale bei $\delta = 3.63$ ppm bilden. Anhand der Intensitätsverhältnisse der olefinischen Signale läßt sich grob ein Anteil für das asymmetrische Ylid von ca. 20 % abschätzen. Für ein dynamisches Gleichgewicht zwischen den beiden verschiedenen Ylidstrukturen spricht auch die starke Linienverbreiterung der aromatischen und olefinischen Signale. Findet der Austausch mit ähnlichen Frequenzen wie die der NMR-Spektroskopie statt, so findet man eine starke Verbreiterung der NMR-Signale.

Tab. 4.13: $^1\text{H-NMR}$ Signale im olefinischen Bereich von MiB-TPP und MiB-PNP in THF- d_8 , $T = 20$ °C, 400 MHz

Resonanz (ppm)	H-2	H-3	H-4	H2'-H-4'	H2''-H-4''
MiB-TPP	5.72 (t)	4.35 (m)	3.70 (t)	7.4-7.9 (m)	-
MiB-PNP	5.47	3.97	3.63	6.7-8.2 (b)	6.7-8.2 (b)

Auch die Resonanzen der Isobutyrat-Teilstruktur lassen sich mit zwei Ylidstrukturen vereinbaren, so weisen die Signale der Ylid-Methoxygruppen (3.50 ppm) und der Methylgruppen (1.04 ppm) jeweils eine leicht hochfeldverschobene Schulter auf, dies deutet ebenfalls auf zwei sehr ähnliche Strukturen hin, welches das symmetrische und asymmetrische Phosphorylid sein könnten. Eindeutig zu identifizieren sind die Signale des protonierten Esterenolats MiB-H (-OCH₃ 3.58, -CH 2.48, -CH₃ 1.10 ppm), ein Zeichen dafür, daß das verwendete PNP-Salz nicht vollständig trocken war.

Ein schwächeres aufgespaltenes Dublett bei 1.51 ppm könnte auf das Vorhandensein von MiB-K-Ionenpaaren hindeuten, welche ein Quartett mit einer chemischen Verschiebung $\delta = 1.52$ zeigen. Dies steht im Gegensatz zu dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von MiB-K mit TPPCl in THF, dort findet man keine sichtbaren Signale der freien Ionenpaare. Dies ist ein weiteres Indiz für die aus den kinetischen Experimenten geschlossene Vermutung, daß das PNP-Kation eine geringere Tendenz zur Ylidbildung zeigt als die TPP-Kationen.

In Tab. 4.14 sind die identifizierten Resonanzen von MiB-PNP zusammen mit denen von MiB-H und MiB-K angegeben:

Tab. 4.14: $^1\text{H-NMR}$ Signale von Isobutyrat in MiB-H, MiB-K, MiB-TPP und MiB-PNP in THF- d_8 , $T = 20$ °C, 400 MHz

Resonanz (ppm)	-CH	-CH ₃	-OCH ₃
MiB-H	2.48 (sep)	1.10 (d)	3.59 (s)
MiB-K	-	1.52 (q)	3.38 (s)
MiB-TPP ⁶³	-	1.15, 1.58	3.55, 3.65
MiB-PNP	2.50 (b)	1.04 (b)	3.59-3.22

Abb. 4.80 zeigt das ^{13}C -NMR-Spektrum von MiB-PNP, auch hier findet man wieder breite Signale im aromatischen Bereich (120-140 ppm), die auf einen dynamischen Prozeß der Phenylgruppen hindeuten.

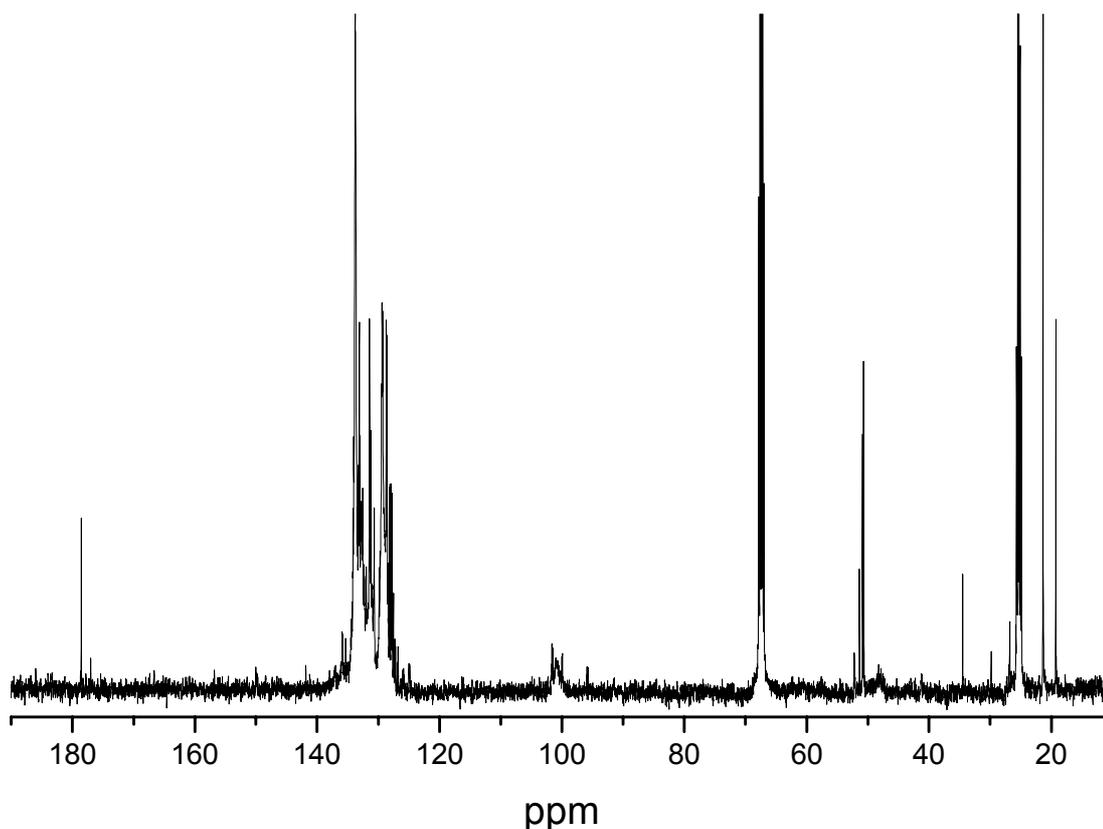


Abb. 4.80: ^{13}C -NMR Spektrum (100MHz) von MiB-PNP in THF-d_8 bei Raumtemperatur, Konzentration ca. 0.1 mol/l

Die Interpretation des ^{13}C -NMR-Spektrums gestaltet sich jedoch schwierig, da die Signale zum Teil nur recht schwach und breit sind. Eindeutig nachweisbar ist das durch Abbruch mit protischen Verunreinigungen entstandene MiB-H durch Signale bei 177.0, 51.4 und 34.5 ppm. Peaks des freien Phosphoniumsalzes aus dem Ionenpaar sind im aromatischen Bereich nicht auffindbar, da die Spektren aber in unterschiedlichen Lösungsmitteln (Methanol bzw. THF) aufgenommen wurden, könnte aber auch eine Änderung der chemischen Verschiebung eingetreten sein, so daß die Signale zu anderen Resonanzen hin verschoben sind. Aber auch für die Carboxylgruppe des Methylisobutyrate findet man nur ein Signal bei $\delta = 178.5$ ppm, welches wahrscheinlich einer Ylidspezies zuzuordnen ist. Im Bereich bei 165 ppm, wo die Carboxyl-Signale des Enolat-Anions zu erwarten wäre, sind keine klaren Peaks erkennbar. Die Resonanzen der Carboxylgruppe kann somit weder das Gleichgewicht zwischen einem symmetrischen und asymmetrischen Ylid, noch die Anwesenheit von freiem Esterenolat des Ionenpaares bestätigen. Dafür daß sich ein Gleichgewicht zwischen zwei verschiedenen Phosphoryliden ausbildet, sprechen die zwei scharfen Signale mit sehr ähnlicher chemischer Verschiebung bei 50.9 und 50.7 ppm, die wahrscheinlich dem Kohlenstoffatom der Methoxygruppe zuzuordnen sind. Auch in dem Bereich um 20 ppm, in dem die Signale der

Methylgruppen zu finden sein sollten, sind 4 Peaks erkennbar. Zwei starke Signale findet man bei einer chemischen Verschiebung von ca. 20 ppm, ein Bereich, in dem auch die paraständigen Methylgruppen von MiB-TPP gefunden wurden⁶³. Zwischen 26.8 und 29.8 ppm sind zwei wesentlich schwächere Peaks, die eventuell dem orthoständigen Phosphorylid zugeschrieben werden können. Setzt man voraus, daß diese Zuordnung stimmt und das die Relaxationszeiten der Methylkohlenstoffe der beiden Spezies gleich sind, so daß man eine sinnvolle Integration durchführen kann, so erhält man einen Anteil an asymmetrischen Ylid von ca. 10 %, dies wäre ein deutlich niedrigerer Wert als der aus dem ¹H-NMR-Spektrum ermittelten. Allerdings findet man im ¹³C-NMR-Spektrum von MiB-Kalium auch mehrere Signale in der Region zwischen 18 und 20 ppm, so daß eventuell auch ein Ylid-Ionenpaar-Gleichgewicht die Erklärung für die überzähligen Peaks sein könnte.

Tab. 4.15: ¹³C-NMR Signale von MiB-H, MiB-K, MiB-TPP und MiB-PNP in THF-*d*₈, T = 20 °C, 100 MHz

Resonanz (ppm)	-C=O	C _α	-CH ₃	-OCH ₃
MiB-H	177.0	34.5	19.27	51.4
MiB-K	181.6, 162.5, 161.8	53.8 (b), 50.2 (b)	26.2, 20.0, 19.5, 18.9, 18.2	51.4
MiB-TPP ⁶³	178.2	50.7	21.4	50.9
MiB-PNP	178.5	52.2, 48.3 (b)	29.8, 26.8, 21.4, 19.3	50.9, 50.7

Die Peaks bei ca. 100 ppm, die von den C-3 Atomen herrühren, belegen das mindestens eine Ylidstruktur vorliegen muß. Daß sogar mehrere, zum Teil sehr breite Signale in dieser Region vorhanden sind, könnte wiederum gut durch ein Gleichgewicht zwischen der symmetrischen und der asymmetrischen Ylidstruktur erklärt werden. Das ¹³C-NMR-Spektrum kann also auch mit den postulierten Strukturen in Einklang gebracht werden.

Da sich bei einem Übergang vom Phosphoniumsalz zum Phosphorylid der Zustand der Phosphor- atome stark ändern sollte, wurden ebenfalls ³¹P-NMR-Spektren der Modellspezies aufgenommen, um die Änderung in der Umgebung der Phosphor-Atome näher zu untersuchen.

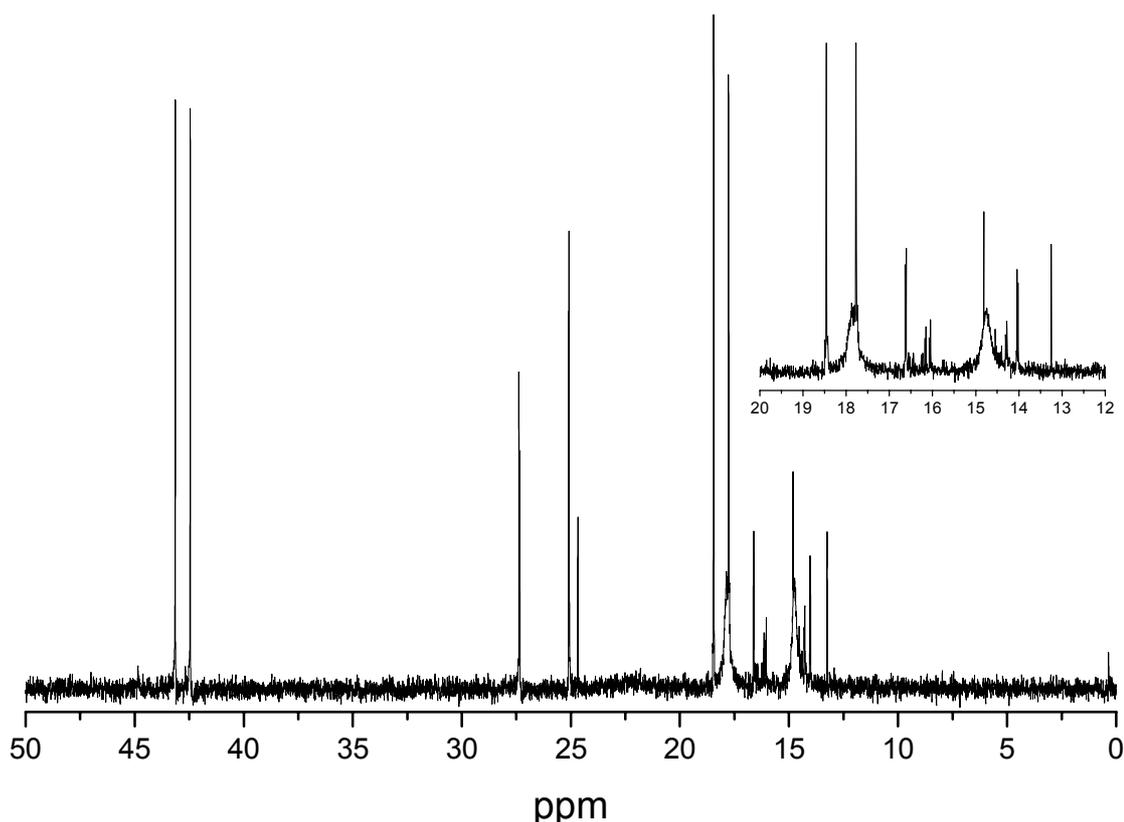


Abb. 4.81: ^{31}P -NMR Spektrum (162 MHz) von MiB-PNP in $\text{THF-}d_8$ bei Raumtemperatur, Konzentration ca. 0.1 mol/l

Wie man dem Spektrum entnehmen kann, findet tatsächlich eine dramatische Veränderung in der Struktur des Moleküls statt, in einem Bereich zwischen 10 und 45 ppm detektiert man 18 Signale, die durch zum Teil durch Kern-Kern-Kopplungen aufgespalten sind. Man muß also annehmen, daß eine Vielzahl verschiedener Strukturen vorhanden sind, während in dem reinen Salz nur eine Spezies vorlag, in der beide Phosphoratome magnetisch äquivalent sind.

Tab. 4.16: ^{31}P -NMR Signale von MiB-PNP in $\text{THF-}d_8$, $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$, 162 MHz

Resonanz (ppm)	43.1, s	42.5, s	27.4, d	25.1, d	24.7, s	18.6, s	17.8, b	17.8, s	16.6, d	16.3, d
Kopplung (Hz)			4.9	4.9	PNP ⁺ ?				4.0	4.9
Resonanz (ppm)	16.2, d	16.1, d	14.8, s	14.8, b	14.4, d	14.3, d	14.0, d	13.3, s		
Kopplung (Hz)	4.0	4.0			4.0	4.9	4.0			

Wenn die chemische Verschiebung des ungestörten PNP-Kations in THF ähnlich der in Methanol ist ($\delta = 24.3$ ppm), dann findet durch Reaktion mit dem Esterenolat-Anion eine Bildung sowohl hoch- als auch tieffeldverschobener Phosphorspezies statt. In der Tat findet man bei 24.7 ppm ein scharfes Singulett, welches eventuell der Ausgangsverbindung PNP⁺ zugeordnet werden kann. Allerdings beträgt die Fläche dieses Peaks nur ca. 1 % der gesamten Signalfläche, der Anteil an freien, unveränderten Phosphoniumionen wäre also nur sehr gering. Der Flächenanteil der Signale die in Bezug auf diesen Peak tieffeldverschoben sind, beträgt ca. 28 % der Gesamtfläche und 71 %

der Phosphorresonanzen wurden hochfeldverschoben. Die Vielzahl der Signale deuten, wie bereits erwähnt, auf mehrere verschiedene Folgeprodukte des Phosponiumsalzes mit dem Esterenolat hin, außerdem sind die zwei Signale mit der höchsten Intensität sehr stark verbreitert, auch hier man kann also von dynamischen Strukturänderungen ausgehen. Welche Strukturen dies genau sind, läßt sich leider nicht aus den Phosphorspektren bestimmen, sicher ist jedoch eine starke strukturelle Änderung des Phosphoniumions nach Zugabe eines Esterenolats. Das der größte Teil der Signale eine Hochfeldverschiebung erfährt und dort auch intensive, breite Peaks beobachtet werden, deutet auch hier auf die Ausbildung von Phosphoryliden hin.

Die NMR-Untersuchung bringt also leider keine endgültige Klarheit über die Struktur des lebenden Kettenendes, die Bildung von Yliden kann jedoch als gesichert angesehen werden und es kann sich nicht nur um eine Spezies handeln, sondern es entstehen mindestens zwei unterschiedliche Produkte die eine Austauschgeschwindigkeit langsamer als die NMR-Zeitskala besitzen. Möglicherweise ist dies der in Schema 4.6 gezeigte Austausch zwischen einer ortho- und paraständigen Ylidstruktur. Wenn dieser Austausch über einen Dissoziationsmechanismus in Ionenpaare verläuft, dann sollte ständig zumindest eine geringe Konzentration an Ionenpaaren im Reaktionssystem vorhanden sein. Eine Tatsache die man nicht verschweigen sollte ist, daß die Konzentration der in der NMR verwendeten Lösungen deutlich höher ist als in den Polymerisationsexperimenten. Dadurch kann es möglicherweise zu Verschiebungen von Gleichgewichten kommen, so daß die in der NMR beobachteten Strukturen bei einer niedrigeren Konzentration möglicherweise gar nicht oder in anderen Verhältnissen zu finden wären. Auch lassen die mit einer niedermolekularen Modellsubstanz gefundenen Strukturen nicht ohne weiteres Rückschlüsse auf die Struktur einer lebenden Polymerkette zu. So ist die Lösung von MiB-PNP in THF tief orange gefärbt, während eine lebende PMMA-Lösung in Gegenwart von PNP-Kationen nahezu farblos ist. Diese Beobachtung legt den Schluß nahe, daß die Ylidbildungstendenz lebender Polymerketten bei hohen Polymerisationsgraden wesentlich geringer ist als die des niedermolekularen MiB-Anions. Das Gleichgewicht zwischen Ylid und Ionenpaar wird also anscheinend mit zunehmender Kettenlänge des Polymeren, möglicherweise aufgrund steigender sterischer Hinderung, auf die Seite des farblosen, reaktiven Ionenpaares verschoben. Dies steht im Gegensatz zu der Polymerisation von MMA in Gegenwart des TPP-Kations, hier ist auch die lebende Polymerlösung orangerot gefärbt³⁴. Die Ylidbildung wird bei dem TPP-Kation also nicht bzw. deutlich weniger durch die Polymerkette gehemmt. Dies ist wiederum ein Hinweis darauf, daß die Ylidbildungstendenz des PNP-Kations wesentlich geringer ausgeprägt ist als die des TPP-Kations, die Änderung der Molekülstruktur durch das Wachstum der Polymerkette scheint hier bereits auszureichen um die Ionenpaare energetisch zu begünstigen und die Ylidbildung zu unterdrücken.

4.1.5. Quantenchemische Berechnungen der Phosphoniumsalz-Initiatorsysteme

Die Ergebnisse der kinetischen und NMR-Untersuchungen konnten zusätzlich durch die Bestimmung von Molekülenergien und –strukturen von Phosphoniumsalzen in Gegenwart von Esterenolaten durch quantenchemische Berechnungen ergänzt werden¹⁰¹. Die Berechnungen wurden nach der Dichte-Funktional-Theorie (Density Functional Theory DFT) mit dem Softwarepaket TURBOMOLE unter Verwendung verschiedener Basissätze durchgeführt. Anschließend wurde für die geometrieoptimierten Moleküle mit einem Modell, welches auf einem Lösungsmittelkontinuum basiert und in dem Programm MOPAC 6.0 enthalten ist, semiempirisch die Solvatationsenergien dieser Strukturen für das Lösungsmittel THF bei Raumtemperatur bestimmt, um so Aussagen über die Stabilitätsunterschiede zwischen den verschiedenen Ionenpaaren und den korrespondierenden Yliden unter annähernd experimentellen Bedingungen treffen zu können.

Es wurden ausgehend von verschiedenen Phosphoniumsalzderivaten folgende Einflüsse auf die Ylidbildungstendenz berechnet:

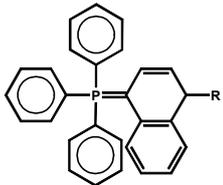
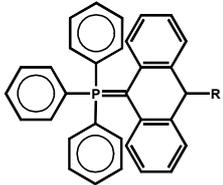
4.1.5.1. Einfluß des verwendeten Phosphoniumsalzes

Tab. 4.17 enthält die Energiewerte für Ionenpaare und Ylide bestehend aus MiB^- und verschiedenen Phosphoniumkationen. Hierbei wurde ein Auszug der Werte wiedergegeben, der genügt, um die allgemeine Tendenz des Kationeinflusses deutlich zu machen.

Tab. 4.17: Energien für Ylide und korrespondierende Ionenpaare aus MiB^- -Anionen und verschiedenen Phosphoniumkationen. Verwendeter Basissatz der Berechnungen: B3-LYP/TZV(P)//B-86/SV(P)¹⁰¹.

System, R = 	ΔE (Ionenpaar-Ylid) kJ/mol	Solvatationsenergie E_s kJ/mol		$\Delta(E + E_s)$ kJ/mol
		Ylid	Ionenpaar	
	20.7	-51.4	-72.5	-0.4
	65.7	-40.3	-88.2	17.8

Fortsetzung von Tab. 4.17 erfolgt auf der nächsten Seite.

	76.2	-39.5	-101.7	14.0
	139.3	-37.0	-109.1	67.2

Man erkennt deutlich, daß die Stabilität des Ylids umso größer ausfällt, je stärker die Aromatizität der Phenylringe gestört ist. Das PNP-Kation kann die positive Ladung gleichmäßig über sechs Phenylringe verteilen und somit fällt der Energieunterschied ΔE zwischen Ionenpaar und Ylid und damit die Stabilisierung des Ylids am geringsten aus. Das TPP-Kation erreicht nur eine Delokalisation über vier Phenylringe, die Ladungsdichte einer einzelnen Phenylgruppe und damit die Schwächung des aromatischen Systems ist im Vergleich zu dem PNP-Kation erhöht und die Ylidstruktur gewinnt an Stabilität (ΔE steigt an). Diese Tendenz setzt sich über das Naphtyltriphenylphosphoniumion (NTP⁺) bis zum Anthryltriphenylphosphoniumion (ATP⁺) hin fort, hier verstärkt die stark abnehmende Aromatizität der Naphtyl-, bzw. Anthrylgruppe zunehmend die Ylidbildung. Nach den Ergebnissen der Berechnungen sollte das PNP-Kation das reaktivste Polymerisationssystem darstellen, gefolgt von dem TPP-, NTP- und dem ATP-System. Dies wird auch im Experiment beobachtet, die Polymerisationsraten nehmen von NTP über TPP zu dem PNP-System hin drastisch zu, wobei der Unterschied zwischen TPP und PNP wesentlich geringer ausfällt als zwischen TPP und NTP, hier liegt ein Unterschied von gut einer Größenordnung vor⁴⁰.

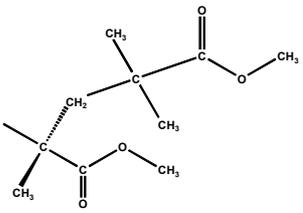
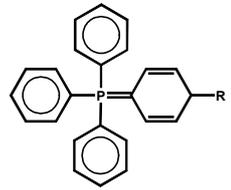
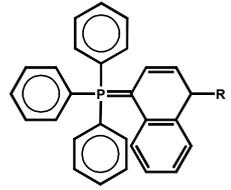
Unter Berücksichtigung der Solvatationsenergien ergibt sich in etwa das gleiche Bild, wenn man davon absieht, daß die Energiedifferenz für das NTP-Kation etwas geringer ist als für das TPP-Kation, welches also reaktiver sein sollte. Das PNP-System besitzt auch hier die höchste Reaktivität, gefolgt von TPP, NTP und das ATP-Kation ist am wenigsten reaktiv, hier ist die schlafende Ylidspezies auch im polarem Lösungsmittel wesentlich stabiler als das Ionenpaar. Leider gibt es keine Experimente zur Polymerisation von MMA mit dem ATP-System, die die Richtigkeit dieser Schlußfolgerung bestätigen können, für die anderen Initiatoren ist die vorhergesagte Tendenz weitgehend korrekt. Darum findet vermutlich in Gegenwart von ATP-Kationen nur eine äußerst langsame, bzw. keine Polymerisation von Methacrylaten mehr statt.

4.1.5.2. Sterik des Initiatoranions

Um den Einfluß der wachsenden Polymerkette besser beurteilen zu können, wurden für das Tetraphenylphosphonium- und das Naphtyltriphenylphosphonium-System die Molekülenergien für Ylid und Ionenpaar mit einem um eine MMA Einheit verlängertem MiB-Anion berechnet.

Tab. 4.18: Energien für Ylide und korrespondierende Ionenpaare für ein MMA-Dimer und TPP- sowie NTP-Kationen.

Verwendeter Basissatz der Berechnungen: B3-LYP/TZV(P)//B-86/SV(P)¹⁰¹.

System, R = 	ΔE (Ionenpaar-Ylid) kJ/mol	Solvatationsenergie E_s kJ/mol		$\Delta(E + E_s)$ kJ/mol
		Ylid	Ionenpaar	
	-5.7	-46.6	-79.7	-38.8
	11.0	-43.6	-77.2	-22.3

Man erkennt sehr deutlich, daß die Stabilität der Ylide für beide Phosphoniumsalze beim Übergang vom Unimer zum Dimer drastisch sinkt (im Vakuum 65-70 kJ/mol), die Reaktivität sollte also deutlich erhöht werden. Das TPP-System zeigt bereits ohne die Berücksichtigung der Solvatationsenergie eine leicht negative Dissoziationsenthalpie, hier sollte also bereits im Vakuum das Ionenpaar die bevorzugte Spezies bilden. Zieht man die Solvatationsenergien hinzu, wird die Bildung der Ionenpaare nochmals begünstigt. Der Unterschied zwischen den beiden Ionenpaaren beträgt für TPP und NTP nur ca. 16 kJ/mol und ist in beiden Fällen negativ, die Reaktivität beider Spezies sollte sich demnach nicht allzuviel unterscheiden. Im Experiment hingegen findet man im Vergleich zum TPP-System eine um Größenordnungen geringere Reaktivität des NTP-Kations. Das Ylid – Ionenpaar- Gleichgewicht liegt demnach also weiterhin sehr weit auf der Seite des Ylids. Aber auch das TPP-System scheint stärker zur Ylidbildung zu neigen als die Berechnungen vorhersagen, so bleibt eine Lösung PMMA-TPP auch nach 100 % Umsatz noch orange gefärbt, erst durch Abbruch wird sie farblos. Dies deutet darauf hin, das selbst Polymerketten mit einem Polymerisationsgrad $P_n \gg 50$ anscheinend noch in der Lage sind Ylide zu bilden. Für das PNP-System wurde die Berechnung mit einem MMA-Dimer leider nicht durchgeführt. Setzt man für dieses Kation eine ähnliche Verringerung für ΔE von ca. 60 kJ/mol und ein ΔE_s von ca. -40 kJ/mol an, so erhält man für ΔE einen Wert von ca. -40 kJ/mol und $\Delta(E + E_s) \approx -80$ kJ/mol. Selbst wenn

diese Werte wahrscheinlich zu hoch liegen, so ist für das PNP-Kation nochmals eine deutliche Reaktivitätssteigerung zu erwarten. Dies wird im Experiment voll bestätigt, die Polymerisation verläuft wesentlich schneller als mit dem TPP-System und auch die apparente Aktivierungsenergie ist geringer (siehe Kapitel 4.1.1.1 und 4.1.1.5). Desweiteren findet man mit dem Umsatz ansteigende Zeit-Umsatz-Kurven, die auf eine Erhöhung der Konzentration der aktiven Spezies (Ionenpaare) hindeuten. Außerdem ist eine Lösung aus MiB-PNP orange gefärbt, während eine lebende PMMA-PNP Lösung fast farblos ist, die Konzentration an Yliden in der Polymerlösung muß also sehr niedrig sein.

Für das PNP- und die anderen Initiatorsystem stimmen die Vorhersagen der quantenchemischen Berechnungen recht gut mit den experimentellen Ergebnissen überein, die Berechnungen scheinen also zur Abschätzung der Reaktivität und damit Brauchbarkeit unbekannter Initiatorsysteme für die anionische Polymerisation von Methacrylaten gut geeignet zu sein.

4.1.6. Zusammenfassung

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die metallfreie anionische Polymerisation mit dem PNP-Kation eine interessante Möglichkeit zur lebenden Synthese von Methacrylaten bei moderaten Temperaturen in THF bietet. Hierzu ist es jedoch notwendig, die Reaktion wegen ihrer hohen Geschwindigkeit in einem Reaktor durchzuführen der sehr geringe Mischzeiten ($t_{mix} < t_{1/2}$) gewährleisten kann, soll es nicht zu starken Verbreiterungen der Molekulargewichtsverteilungen kommen. Um optimale Ergebnisse zu erhalten müssen die Initiatoren außerdem so gewählt werden, daß soweit als möglich aggregationsfähige Metallionen (z.B. Li^+) aus den Reaktionssystem entfernt werden, ansonsten muß mit einem geänderten Reaktionsmechanismus (aggregierte Li-Enolate) und stark erhöhten Abbruch der Methacrylate durch Backbiting gerechnet werden. Sämtliche positive Effekte des Kationenaustauschs gehen damit verloren.

Leider ist das Reaktionssystem, entgegen anfänglicher Vermutung, nicht dazu in der Lage, auch Acrylatmonomere lebend zu polymerisieren. So findet massiver Abbruch durch Backbiting und Übertragung durch verschiedene Folgeprodukte dieser Reaktion, z.B. freigesetzte Alkoholat-Anionen und reaktivierte backbitingterminierte Ketten, statt. Es ist zwar möglich Umsätze $x_p > 90\%$ zu erzielen, man hat aber keinerlei Kontrolle über das Molekulargewicht und die Molekulargewichtsverteilung, im allgemeinen erhält man nur Oligomere und Polymere mit niedrigem Molekulargewicht ($M_n < 5000$) als Reaktionsprodukte.

Dadurch wurde es leider unmöglich, mit diesem Reaktionssystem unter Verwendung der Strömungsrohr-Reaktortechnik Methacrylat-Acrylat-Blockcopolymere zu synthetisieren. Da auch nur sehr geringe Aussichten bestanden, durch Modifikationen des Systems noch eine kontrollierte Polymerisation der Acrylate zu erreichen, wurde das Projekt beendet, um sich der Synthese von SBM-Triblockcopolymeren zuzuwenden.

4.2. Anionische Polymerisation von Methacrylaten mit 2-Methoxyethoxid als Ligand

4.2.1. Polymerisation von MMA bei hohen Monomerkonzentrationen im Rohrreaktor

Mit diesen Experimenten sollte der Verlauf der Polymerisation von Methylmethacrylat im Strömungsrohr-Reaktor bei Annäherung an industrielle Bedingungen untersucht werden. In dem Konzentrationsbereich der üblicherweise für kinetische Experimente verwendet wird (0.2 mol/l), treten normalerweise keine größeren Komplikationen durch eine Temperaturerhöhung der Reaktionslösung durch die Polymerisationswärme auf, bei vollen Monomerumsatz ist für eine Polymerisation von MMA in Toluol bei Reaktionstemperaturen von ca. -20 bis 0 °C mit einem Temperaturanstieg $\Delta T \approx 7-8$ K zu rechnen. Näherungsweise kann die Temperaturerhöhung für dieses Reaktionssystem mit folgender von Löhr und Schulz abgeleiteten Formel für MMA berechnet werden⁶²:

$$\Delta T_{exo} = h \cdot [M]_0 \cdot x_p, \quad h = 34.0 \text{ K} \cdot \text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ Ref. } 56 \quad \text{Gl. 4.6}$$

Bereits für Monomerkonzentrationen $[M]_0 \geq 1$ mol/l ist bei einer adiabatischen Reaktionsführung eine Temperaturdifferenz ΔT von über 30 K zu erwarten, für höhere Mischtemperaturen $T_m \geq 0$ °C muß also bereits verstärkt mit Nebenreaktionen bei der anionischen Polymerisation von Methacrylaten gerechnet werden. Um die Auswirkungen auf die Polymerisationskinetik und -produkte genauer zu untersuchen wurden mehrere Experimente mit höheren Monomerkonzentrationen durchgeführt. Während des ersten Versuchs mit einer Monomerkonzentration $[M]_0 \geq 1.0$ mol/l traten jedoch bereits apparative Probleme auf, Mischdüse und Strömungsrohrkapillare verstopften durch die hochviskosen Polymerlösungen, so daß die Sicherheitsdruckabschaltung einsetzte und die Polymerisation nicht fortgeführt werden konnte. Dieses Problem ließ sich durch eine vor der Mischeinheit angebrachte Spüleitung beheben, welche mittels einer HPLC-Pumpe, gefüllt mit reinem Lösungsmittel, sowohl Misch- als auch die nachfolgende Strömungsrohreinheit inklusive Abbruchdüse gereinigt werden konnte. Zusätzlich erfolgte der Abbruch der lebenden Polymerlösung nicht mit einem reinem Methanol/Eisessig-Gemisch, was zur Fällung des PMMA und Blockierung der Abbruchdüse führen kann, sondern mit einer THF-Lösung, der einige Volumenprozent Methanol/Essigsäure zugemischt wurden. Durch ein Kontrollexperiment wurde anschließend überprüft, ob das Spülen des Reaktors eine Änderung von Reaktionskinetik und -produkten hervorruft.

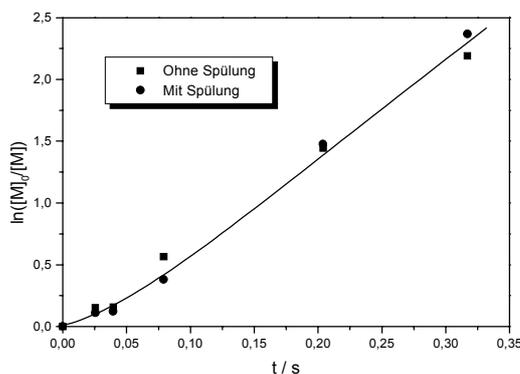


Abb. 4.82: Zeit-Umsatz-Auftragung 1. Ordnung für die Polymerisation von MMA in Toluol mit DPHLi / LiOEM, $[M]_0 = 0.2$, $[I]_0 = 1E-3 \text{ mol/l}$, $T_m \approx 0^\circ\text{C}$, Durchführung ohne (■) und mit Spülung der Mischeinheit (●)

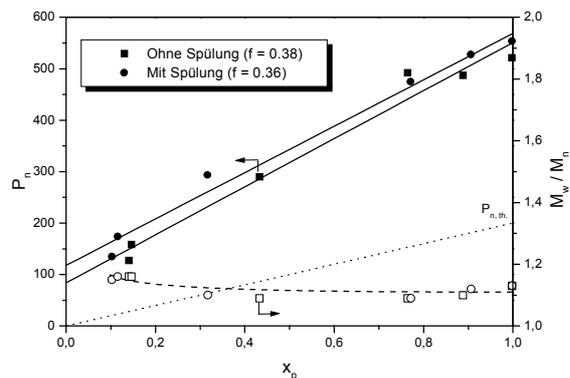


Abb. 4.83: Auftragung des Polymerisationsgrades P_n (■●) und des Polydispersitätsindex M_w / M_n (□○) gegen den Umsatz x_p ohne (■□) und mit Spülung der Mischeinheit (●○)

Wie die Zeit-Umsatz-Auftragung 1. Ordnung (Abb. 4.82) und die Auftragung des zahlenmittleren Polymerisationsgrades P_n und der Polydispersität M_w / M_n gegen den Umsatz x_p (Abb. 4.83) zeigen, ist der Verlauf der Reaktion ohne und mit Spülung von Mischdüse und Reaktorrohr im Rahmen des experimentellen Fehlers gleich. Mit Spülung findet man eine geringfügig niedrigere Initiatoreffektivität f als ohne Spülung ($f = 0.36$ bzw. 0.38), möglicherweise wird ein geringer Anteil der Initiator-moleküle durch das für den Spülprozeß verwendete Toluol abgebrochen. Dieser Effekt ist jedoch selbst bei der niedrigen Initiator-konzentration $[I]_0 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ nur sehr gering, eine relevante Beeinflussung der Ergebnisse durch Spülung der Mischeinheit kann also, insbesondere bei Verwendung wesentlich höher konzentrierter Ausgangskonzentrationen, weitgehend ausgeschlossen werden.

4.2.1.1. Einfluß von hohen Monomerkonzentrationen bei konstanter Mischtemperatur

Abb. 4.84 zeigt die Zeit-Umsatz-Auftragungen zweier bei einer Mischtemperatur $T_m = -20^\circ\text{C}$ gestarteten MMA-Polymerisationen mit einem angestrebten theoretischen Polymerisationsgrad $P_n \approx 200$, die sich um einen Faktor 10 in den Ausgangskonzentrationen der Reaktanden unterscheiden ($[M]_0 = 0.2$ bzw. 2.0 mol/l , $[M]_0 / [I]_0 = \text{konst.}$). Vergleichbar sind hier jene Kurven, die über den gesamten Reaktionsverlauf auf eine konstante Mischtemperatur $T_m = -20^\circ\text{C}$ korrigiert wurden (Gl. 4.2), die experimentellen Kurven sind aufgrund des hohen Temperaturanstiegs für die hohe Monomerkonzentration nicht direkt verwendbar. Die korrigierte Zeit-Umsatz-Kurve der Polymerisation mit einer Anfangskonzentration $[M]_0 = 0.2 \text{ mol/l}$ verläuft linear, was auf eine lebende Polymerisation ohne Abbruchreaktionen hindeutet. Für die hohe Konzentration hingegen findet man bei größeren Umsätzen ein Abwärtskrümmung der korrigierten Zeit-Umsatz-Kurve, hier scheinen aufgrund des starken Temperaturanstiegs bereits Abbruchreaktionen, z.B. durch Backbiting, stattzufinden. Das Verhältnis der Polymerisationsgeschwindigkeitskonstante k_p zur Abbruchkonstante k_t ist aber noch groß genug, um einen vollständigen Monomerumsatz zuzulassen

(Gl. 3.22). Aufgrund der starken Wärmetönung und der zehnfach erhöhten Konzentration an lebenden Kettenenden findet eine Verkürzung der Reaktionszeit um mehr als das zwanzigfache statt, man erreicht den vollen Umsatz bereits nach ca. 0.05 s, während bei einer Konzentration $[M]_0 = 0.2 \text{ mol/l}$ ungefähr 1 s benötigt wird.

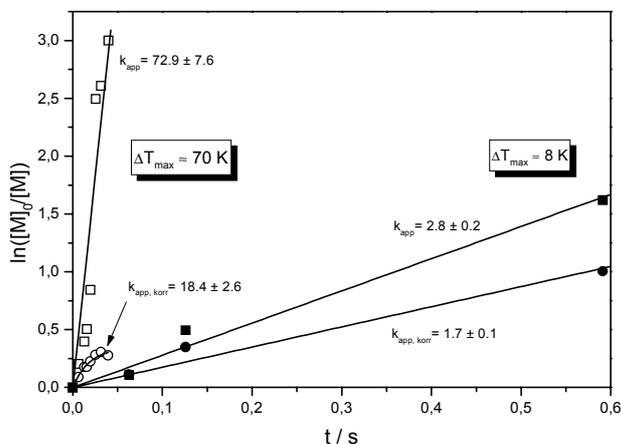


Abb. 4.84: Auftragung der experimentellen (■□) und auf $T_m = -20 \text{ °C}$ (●○) korrigierten Zeit-Umsatz-Kurven der Polymerisation von MMA mit DPHLi / LiOEM in Toluol, $T_m = -20 \text{ °C}$, (■●) $[M]_0 = 0.2$, (□○) $[M]_0 = 2.05 \text{ mol/l}$

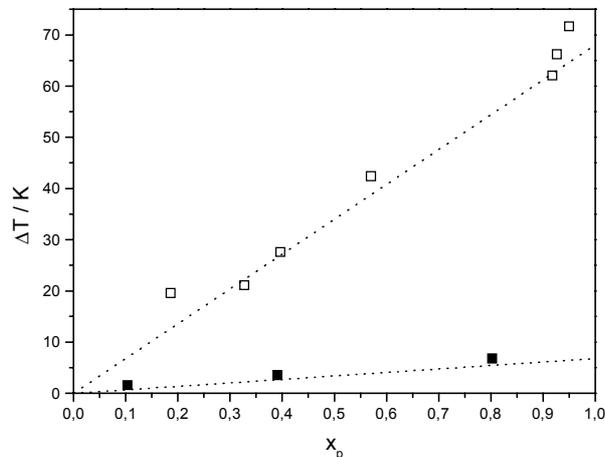


Abb. 4.85: Temperaturanstieg ΔT zwischen Misch- und Abbruchdüse aufgetragen gegen den Umsatz x_p , (···) erwartete Werte nach Gl. 4.6, $T_m = -20 \text{ °C}$ (■) $[M]_0 = 0.2$, (□) $[M]_0 = 2.05 \text{ mol/l}$

Mit steigender Reaktionstemperatur wird jedoch die Abbruchreaktion durch Backbiting immer wahrscheinlicher, da die höhere Aktivierungsenergie E_a dieses Prozesses mit steigender Temperatur weniger ins Gewicht fällt und es kommt zu einer Verlangsamung der Polymerisation durch die Verringerung der Anzahl aktiver Kettenenden $[P^*]$, die Zeit-Umsatz-Kurve krümmt sich dadurch nach unten weg.

Abb. 4.85 zeigt den Temperaturanstieg ΔT zwischen der Misch- und der Abbruchdüse, der Verlauf stimmt auch bei hohen Monomerkonzentrationen gut mit dem für dieses System gefunden empirischen Zusammenhang (Gl. 4.6) überein. Dies deutet darauf hin, daß die Reaktion tatsächlich unter nahezu adiabatischen Bedingungen verläuft und das Gl. 4.6 auch für höhere Monomerkonzentrationen ihre Gültigkeit behält.

Betrachtet man die flächennormierten und mit dem Umsatz gewichteten Eluogramme, so ist keinerlei Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilung für die hohe Monomerkonzentration festzustellen. Die MGW bei der hohen Monomerkonzentration ist sogar geringfügig enger als die bei niedriger Konzentration, in diesem Experiment trat hier aber auch eine ungewohnt starke Oligomerbildung auf, normalerweise können mit diesem System Polymethylmethacrylate mit einem Polydispersitätsindex M_w / M_n deutlich kleiner als 1.15 synthetisiert werden⁵⁶.

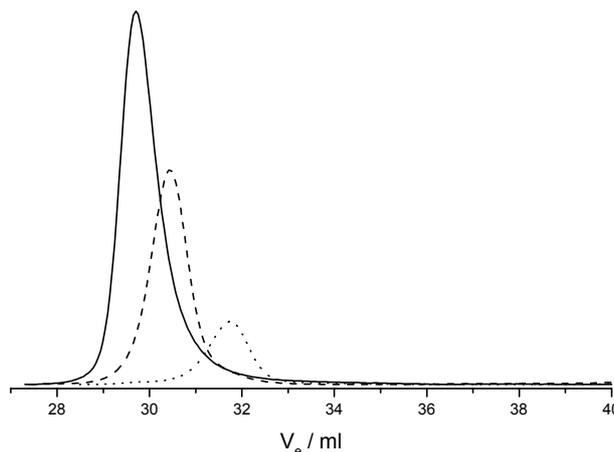
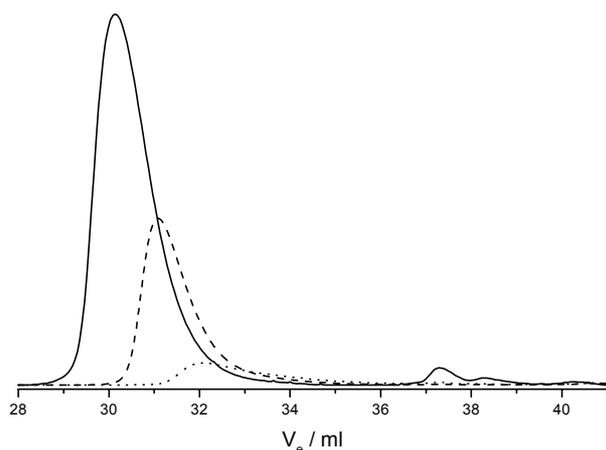


Abb. 4.86: Flächennormierte und umsatzgewichtete GPC-

Eluogramme von PMMA polymerisiert mit

DPHLi / LiOEM in Toluol,

 $[M]_0 = 0.2 \text{ mol/l}$, $T_m = -20 \text{ °C}$, $T_{eff} = -10 \text{ °C}$ $x_p = 0.10$, $M_n = 6400$, $D = 1.79$ (···) $x_p = 0.39$, $M_n = 20200$, $D = 1.28$ (---) $x_p = 0.99$, $M_n = 39400$, $D = 1.24$ (—)

Abb. 4.87: Flächennormierte und umsatzgewichtete GPC-

Eluogramme von PMMA polymerisiert mit

DPHLi / LiOEM in Toluol,

 $[M]_0 = 2.05 \text{ mol/l}$, $T_m = -20 \text{ °C}$, $T_{eff} = +44.9 \text{ °C}$ $x_p = 0.19$, $M_n = 19400$, $D = 1.21$ (···) $x_p = 0.57$, $M_n = 42900$, $D = 1.17$ (---) $x_p = 0.99$, $M_n = 56100$, $D = 1.18$ (—)

In Tab. 4.19 sind die wichtigsten kinetischen Daten beider Experimente noch einmal zusammengefasst.

Tab. 4.19: Vergleich wichtiger kinetischer Daten für die Polymerisation von MMA mit DPHLi / LiOEM in Toluol bei verschiedenen Monomerkonzentrationen und einer Mischtemperatur $T_m = -20 \text{ °C}$

$[M]_0$ (mol/l)	$[I]_0$ (mol/l)	f^a	$x_{p, max}^a$	M_w / M_n^a	k_{app}^b (s ⁻¹)	k_p^b (l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	rr ^a	T_{eff}^a (°C)	ΔT^a (K)
0.2	0.001	0.51	1.0	1.24	1.7	3160	0.84	-10.1	+7
2.05	0.01	0.36	1.0	1.18	18.4	5110	0.75	+44.9	+72

a) Werte bestimmt bei der längsten Reaktionszeit

b) Geschwindigkeitskonstante k_{app} und k_p wurden bestimmt aus der Anfangssteigung der auf T_m korrigierten Zeit-Umsatz-Kurven

Die Initiatoreffektivität ist bei hoher Monomerkonzentration etwas niedriger als bei der geringen, liegt aber noch im Rahmen der Werte die bisher für die Initiatoreffektivitäten der MMA-Polymerisation mit DPHLi / LiOEM in Toluol gefunden wurden ($0.35 \leq f \leq 0.7$). Die Werte differieren zwischen verschiedenen Experimenten auch bei gleichen Versuchsbedingungen teilweise recht stark, sie betragen im Mittel $f \approx 0.5^{50,56}$. Die Molekulargewichtsverteilung bleibt eng ($M_w / M_n < 1.2$) und man erhält immer noch ein hoch syndiotaktisches PMMA, die Taktizität sinkt nur geringfügig von 85 % auf 75 % syndiotaktische Triaden, ein typischer Effekt der Temperaturerhöhung. Diese Ergebnisse zeigen die hohe Leistungsfähigkeit dieses Polymerisationssystems für Methacrylatmonomere, insbesondere wenn man bedenkt, daß sich die effektive Temperatur der Polymerisation um ca. 55 K auf +45 °C erhöht hat.

4.2.1.2. Temperaturabhängigkeit der Polymerisationskinetik bei hohen Monomerkonzentrationen

In den nachfolgenden Experimenten wurde bei gleichbleibender Reaktandenkonzentration die Mischtemperatur in Schritten von 10 K von $T_m = -10\text{ °C}$ auf $T_m = +10\text{ °C}$ erhöht, um die ideale Starttemperatur für eine Polymerisation von MMA bei höheren Monomerkonzentrationen ($[M]_0 \approx 2\text{ mol/l}$) zu finden. Zusätzlich wurden die Ergebnisse von Kapitel 4.2.1.1 mit einer Mischtemperatur $T_m = -20\text{ °C}$ zur Bewertung mit herangezogen.

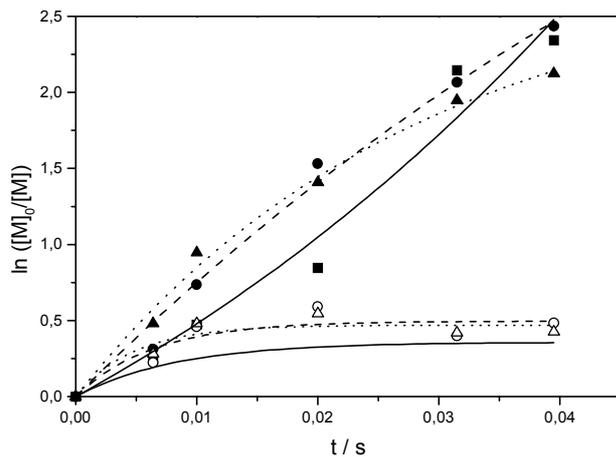


Abb. 4.88: Zeit-Umsatz-Auftragungen 1. Ordnung für die Polymerisation von MMA mit DPHLi / LiOEM in Toluol, $[M]_0 = 2.0\text{ mol/l}$, (■, □, —) $T_m = -10\text{ °C}$, (○, ●, ---) $T_m = 0\text{ °C}$, (▲, △, ···) $T_m = +10\text{ °C}$, (■▲●) experiment. Daten, (□○△) auf T_m korrigierte Werte

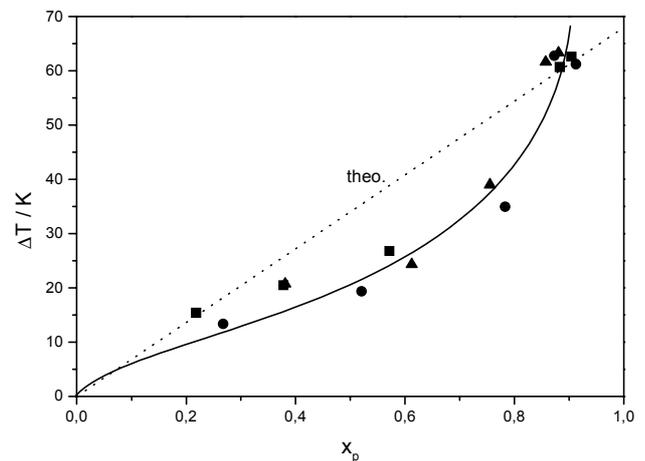


Abb. 4.89: Auftragung des Temperaturanstiegs zwischen Misch- und Abbruchdüse ΔT gegen den Umsatz x_p , $T_m = -10\text{ °C}$ (■), 0 °C (●), $+10\text{ °C}$ (▲)

Abb. 4.88 zeigt die Zeit-Umsatz-Auftragung der Polymerisationen, während die Kurve bei einer Mischtemperatur $T_m = -10\text{ °C}$ noch eine leichte Aufwärtskrümmung aufweist, so krümmt sich bei $T_m = 0\text{ °C}$ und $+10\text{ °C}$ der Plot immer stärker vom idealen Verlauf nach unten weg, was deutlich auf das Auftreten von Abbruchreaktionen für Mischtemperaturen $T_m \geq 0\text{ °C}$ hindeutet. Der Temperaturanstieg zwischen Misch- und Abbruchdüse ΔT weicht bei mittleren Umsätzen ($0.3 \leq x_p \leq 0.8$) um bis zu 10 K zu niedrigeren Werten von dem nach Gl. 4.6 vorausgerechneten Verlauf ab, die Werte für niedrige und sehr hohe Umsätze stimmen aber wieder gut überein.

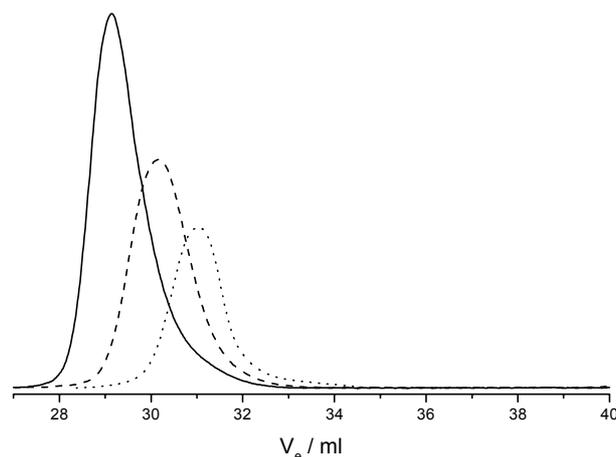
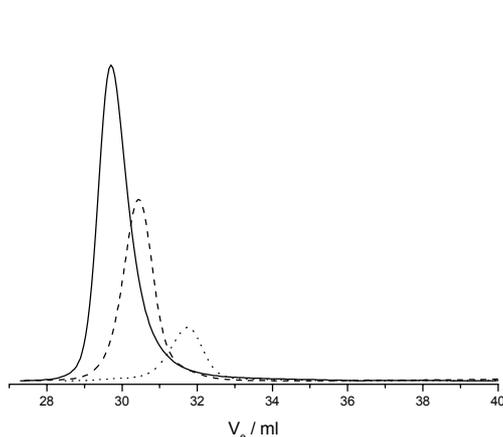


Abb. 4.90: Flächennormierte und umsatzgewichtete GPC-
Eluogramme von PMMA polymerisiert mit
DPHLi / LiOEM, $T_m = -20\text{ °C}$, $T_{eff} = +44.9\text{ °C}$

$$x_p = 0.19, M_n = 19400, D = 1.21 (\cdots)$$

$$x_p = 0.57, M_n = 42900, D = 1.17 (---)$$

$$x_p = 0.99, M_n = 56100, D = 1.18 (—)$$

Abb. 4.91: Flächennormierte und umsatzgewichtete GPC-
Eluogramme von PMMA polymerisiert mit
DPHLi / LiOEM, $T_m = +10\text{ °C}$, $T_{eff} = +56.1\text{ °C}$

$$x_p = 0.38, M_n = 29800, D = 1.30 (\cdots)$$

$$x_p = 0.61, M_n = 45000, D = 1.30 (---)$$

$$x_p = 0.88, M_n = 45900, D = 1.53 (—)$$

Vergleicht man die Eluogramme der Polymere synthetisiert bei einer Mischtemperatur $T_m = -20\text{ °C}$ (Abb. 4.90) mit denen synthetisiert bei $T_m = +10\text{ °C}$ (Abb. 4.91), so fällt eine Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilung und ein zunehmendes Tailing in den niedermolekularen Bereich des Eluogramms hinein auf. Dies läßt ebenfalls auf eine Zunahme von Abbruchreaktionen bei höheren Mischtemperaturen ($T_m \geq 0\text{ °C}$) schließen.

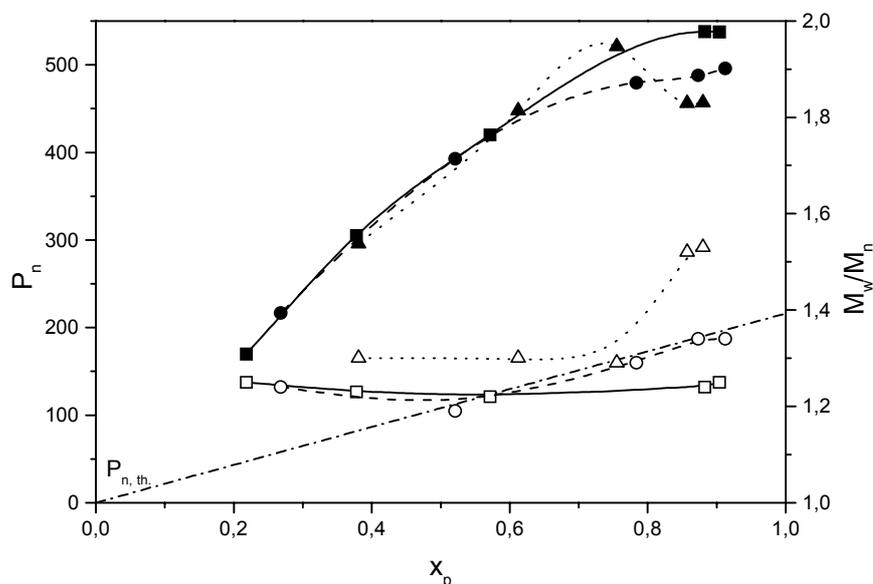


Abb. 4.92: Auftragung von zahlenmittlerem Polymerisationsgrad P_n ($\blacksquare, \bullet, \blacktriangle$) und Polydispersitätsindex M_w/M_n ($\square, \circ, \triangle$) gegen den Umsatz x_p , Mischtemperatur $T_m = -10$ ($\blacksquare, \square, -$), 0 ($\bullet, \circ, ---$) und $+10\text{ °C}$ ($\blacktriangle, \triangle, \cdots$)

Deutlich wird dies auch in der Auftragung des zahlenmittleren Polymerisationsgrades P_n und der Polydispersität M_w/M_n gegen den Umsatz x_p . Die Polydispersität nimmt mit zunehmender Temperatur zu, wiederum ein Phänomen, welches durch zunehmende Abbruchreaktionen gut

erklärt werden kann. Der Effekt ist allerdings nicht sehr stark ausgeprägt und sollte somit kaum negative Auswirkungen zeigen.

Tab. 4.20: Kinetische Daten für die Polymerisation von MMA mit DPHLi / LiOEM in Toluol bei einer konstanten Monomerkonzentration $[M]_0 = 2.05 \text{ mol/l}$ unter Variation der Mischtemperatur $T_m = -20, -10, 0, +10 \text{ °C}$

$T_m \text{ (°C)}$	$T_{eff} \text{ (°C)}^a)$	$\Delta T \text{ (K)}^a)$	$[I]_0 \text{ (mol/l)}$	$k_{app} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$f^a)$	$M_w / M_n^a)$	$k_p^b) \text{ (l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\text{)}$	$rr^a)$
-20	44.9	+72	0.01	18.4	0.36	1.18	5100	0.75
-10	41.2	+63	0.0092	43.0	0.36	1.25	13200	0.75
0	42.9	+61	0.0092	78.0	0.40	1.34	21900	0.69
+10	56,1	+63	0.0092	97.8	0.42	1.53	30200	0.68

a) Werte bestimmt bei maximal erreichten Umsatz x_p

b) Geschwindigkeitskonstante k_p wurde bestimmt aus der Anfangssteigung der auf T_m korrigierten Zeit-Umsatz-Kurven

Tab. 4.20 zeigt nochmals die wichtigsten Ergebnisse der Temperaturreihe. Die Initiatoreffektivität f wird von der Erhöhung der Mischtemperatur innerhalb der Grenzen $-20 \leq T_m \leq +10 \text{ °C}$ nicht beeinflusst, sie beträgt unabhängig von der Mischtemperatur ca. 0.36-0.4. Die Polydispersität steigt dagegen ziemlich stark von $M_w / M_n < 1.2$ auf 1.5 an, bereits ab einer Mischtemperatur $T_m \geq 0 \text{ °C}$ deutet die zunehmende Verbreiterung der MGK verstärkt auf Abbruchreaktionen, z.B. Backbiting, hin. Die Geschwindigkeitskonstante k_p steigt wie erwartet mit steigender Mischtemperatur an, trägt man die Werte für $-10 \leq T_m \leq +10 \text{ °C}$ in einem Arrhenius-Plot auf, so erhält man einen Häufigkeitsexponenten $\log A = 9.2 \pm 0.5$ und eine Aktivierungsenergie $E_a = 25.7 \pm 2.7 \text{ kJ/mol}$. Diese Werte stimmen gut mit den bei niedrigen Initiatorkonzentrationen bestimmten Parametern überein ($\log A = 9.7 \pm 0.3$, $E_a = 27.0 \pm 1.5 \text{ kJ/mol}$)⁵⁶. Dies läßt darauf schließen, daß sich der Übergangszustand durch eine höhere Monomerkonzentration (z.B. durch Erhöhung der Lösungsmittelpolarität) nicht ändert, demzufolge der Reaktionsmechanismus höchstwahrscheinlich der Gleiche bleibt. Dafür spricht auch die geringe Änderung der Taktizität der PMMA-Polymere, man findet nur eine geringe Abnahme der syndiotaktischen Triaden von 75 auf 68 %, ein Effekt der wahrscheinlich auf die Erhöhung der Mischtemperatur T_m zurückzuführen ist.

Dieses Initiatorsystem ist nach den vorliegenden Versuchsergebnissen gut geeignet, um auch bei höheren Monomerkonzentrationen engverteiltes, syndiotaktisches PMMA in einer weitgehend abbruchfreien Reaktion zu synthetisieren. Man erreicht quantitative Monomerumsätze, allerdings nur recht niedrige Initiatoreffektivitäten ($f \leq 0.4$). Gelingt es die Initiatoreffektivität mit Makroinitiatoren auf annähernd 100 % zu treiben, so ist das Reaktionssystem ideal zur Synthese von Blockcopolymeren mit einem Methacrylat-Endblock, z.B. zur Synthese von SBM-Triblock-Copolymeren.

4.2.2. Synthese von Polystyrol-block-Polybutadien-Copolymeren

Die Synthese von Polystyrol (PS), Polybutadien (PB) - bzw. Polystyrol-block-Polybutadien-Copolymeren wurde in einen Büchi-Reaktor in Toluol als Lösungsmittel und unter Verwendung verschiedener Butyllithium-Isomere als Initiator durchgeführt. Die lebende Polymerlösung kann nach Beendigung der Polymerisation des Precursors vom Rührreaktor über eine Edelstahlkapillare der Initiatorleitung des Strömungsrohr-Reaktors zugeführt werden, so daß diese als Makroinitiator die Blockcopolymerisation im FTR startet. Da die Anlage vollkommen neu errichtet wurde, wurden zu Beginn einige Homopolymerisationen von Styrol und 1,3-Butadien, sowie Polystyrol-block-Polybutadien Copolymerisationen durchgeführt, um die geeigneten Reaktionsbedingungen für diese Reaktionen herauszufinden. Hierbei wurde sich zu Beginn auf Erfahrungswerte gestützt, die im Arbeitskreis von Prof. R. Stadler an der Universität Mainz, bzw. Bayreuth herausgearbeitet wurden^{102,103}.

4.2.2.1. Synthese von Polystyrol im Rührreaktor

Die Polymerisation von Styrol wurde zuerst bei Raumtemperatur gestartet und dann auf eine Reaktionstemperatur $T_m = 40-50\text{ °C}$ gebracht. Um eine mögliche Übertragungsreaktion der lebenden Styryl-Anionen auf das Lösungsmittel Toluol zu unterbinden, wurde die Reaktion in späteren Versuchen komplett bei Raumtemperatur durchgeführt, was allerdings zu einer beträchtlichen Verlängerung der Reaktionsdauer führt.

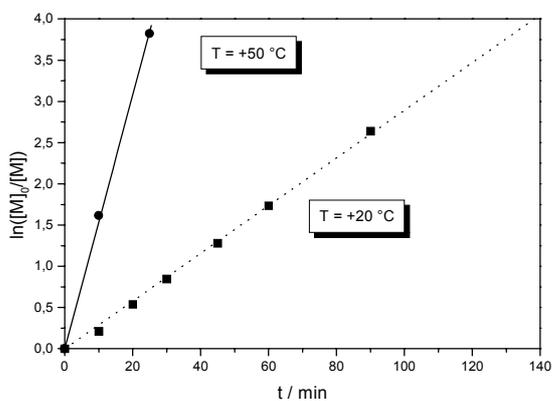


Abb. 4.93: Zeit-Umsatz-Kurven 1. Ordnung für die Polymerisation von Styrol mit Butyllithium in Toluol
 (■) $T = +20\text{ °C}$, $[I]_0 = 1.5E-3\text{ mol/l}$, $P_n(\text{th.}) = 213$
 (●) $T = +50\text{ °C}$, $[I]_0 = 2.2E-3\text{ mol/l}$, $P_n(\text{th.}) = 250$

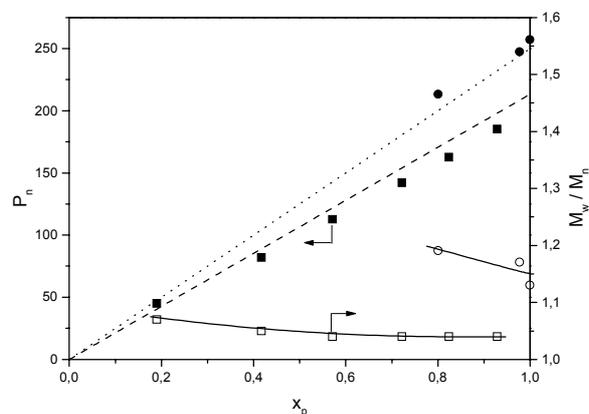


Abb. 4.94: Auftragung von Polymerisationsgrad P_n (■●) und Polydispersität M_w/M_n (□○) gegen den Umsatz x_p
 (■□) $T = +20\text{ °C}$, (●○) $T = +50\text{ °C}$
 (---) $P_n(\text{th.})$ für $T = +20$ und (···) $+50\text{ °C}$,
 Initiatoreffektivität $f = 1.08 (+20\text{ °C})$ und $0.98 (+50\text{ °C})$

Abb. 4.93 zeigt die Auftragungen der Zeit-Umsatz-Kurven 1. Ordnung für die Polymerisation von Polystyrol bei Reaktionstemperaturen $T = +20$ und $+50\text{ °C}$. Beide Kurven folgen sehr gut einem linearen Verlauf, es finden also, wie für Styrol erwartet, keine Abbruchreaktionen statt. Um einen 100 %igen Umsatz an Monomer zu erzielen, muß für Raumtemperatur eine Mindestreaktionszeit

von ca. 150 min eingehalten werden, während bei einer Temperatur von +50 °C eine Zeitspanne von 45 min genügend ist. Bei Kenntnis der Polymerisationskonstanten k_p und der Initiatoreffektivität f kann die benötigte Reaktionszeit nach folgender Gleichung auf den gewünschten Umsatz approximiert werden:

$$t = \frac{-\ln(1-x_p)}{k_p \cdot [I]_0 \cdot f} \quad \text{Gl. 4.7}$$

Für die in dieser Arbeit durchgeführten Polymerisationen von Styrol in Toluol ohne Additive mit Li^+ als Gegenion wurden Werte für die Geschwindigkeitskonstante $k_p \approx 0.3$ (RT) und 1.2 (+50 °C) $\text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ gefunden, die Initiatoreffektivität f kann in guter Näherung gleich eins gesetzt werden.

Die Auftragung des zahlenmittleren Polymerisationsgrades P_n gegen den Umsatz x_p ist ebenfalls linear, was Transferreaktionen ausschließt. Die Werte liegen sehr nahe bei den theoretisch berechneten, die Initiatoreffektivität liegt also bei ca. 100 %. Die Molekulargewichtsverteilungen sind sehr eng ($M_w / M_n < 1.1$), die Verbreiterung der MGW für $T = +50$ °C ist auf das Vorhandensein von gekoppelten Polymerketten zurückzuführen, welche durch Verwendung von nicht vollständig sauerstofffreiem Abbruchmittel entstanden sind.

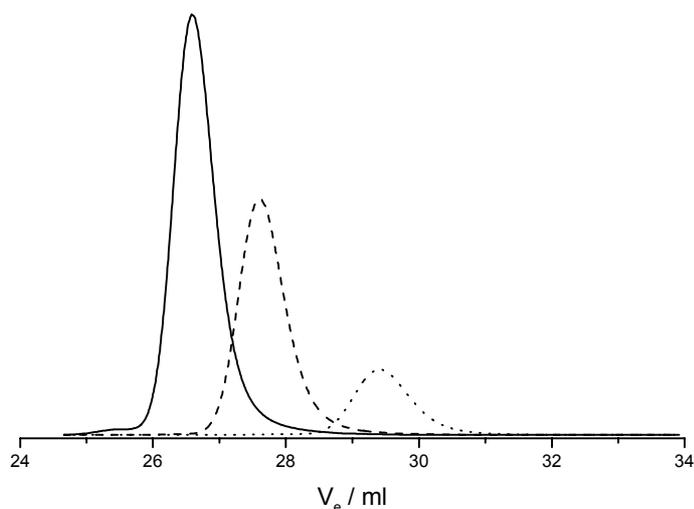


Abb. 4.95: Flächennormierte und umsatzgewichtete GPC-Eluogramme von Polystyrol polymerisiert mit Butyllithium in Toluol bei einer Temperatur $T = +20$ °C; (\cdots) $x_p = 0.19$, $M_n = 4750$, $D = 1.07$; ($---$) $x_p = 0.57$, $M_n = 8600$, $D = 1.04$; ($-$) $x_p = 0.93$, $M_n = 19350$, $D = 1.04$

Abb. 4.95 zeigt die normierten und umsatzgewichteten Eluogramme von drei Polystyrolproben, die bei Raumtemperatur polymerisiert und mit sauerstofffreien Methanol abgebrochen wurden, die Peaks sind nun monomodal mit sehr enger Molekulargewichtsverteilung.

Wie die Ergebnisse der Homopolymerisation zeigen, ist die Polymerisation von Polystyrol in Toluol leicht zu beherrschen und verläuft nach einem ideal lebenden anionischen Mechanismus. Somit sind mit diesem Monomer keine Probleme während der Synthese von SBM-Triblockcopolymeren zu erwarten.

4.2.2.2. Anionische Polymerisation von 1,3-Butadien in Toluol

Die anionische Polymerisation von 1,3-Butadien in Toluol gelingt ebenfalls recht leicht, wenn die geeigneten Apparaturen für den Umgang mit dem bei Raumtemperatur und Normaldruck gasförmigen Monomer vorhanden sind. Schwierig ist hingegen die Umsatzbestimmung des Monomers, da hier keine Gaschromatographie eingesetzt werden kann. Eine Möglichkeit ist die Untersuchung der Atmosphäre über der Reaktionslösung mittels einer Infrarotsonde, aus der Abnahme von charakteristischen Banden des 1,3-Butadien kann dann auf dessen Umsatz geschlossen werden. Diese Möglichkeit stand für den verwendeten Reaktor leider nicht zur Verfügung, so daß Erfahrungswerte für die Reaktionszeiten (mind. 3 h für $T = +50\text{ °C}$) aus der Arbeitsgruppe von Prof. R. Stadler verwendet wurden. Um das Butadien möglichst vollständig aus der Reaktionslösung zu entfernen, wurde die Apparatur vor der weiteren Verwendung der Lösung mindestens dreimal evakuiert und jeweils anschließend mit trockenem Stickstoff geflutet. Abb. 4.96 zeigt das GPC-Eluogramm von Polybutadien, man erhält ähnlich enge, monomodale Molekulargewichtsverteilungen wie bei der Synthese von Polystyrol in Toluol.

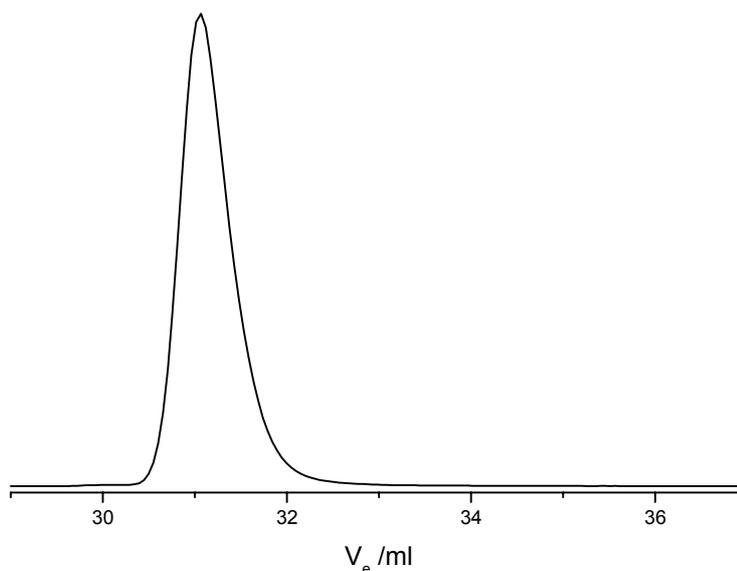


Abb. 4.96: GPC-Eluogramm von Polybutadien polymerisiert mit Butyllithium in Toluol bei einer Reaktionstemperatur $T = +50\text{ °C}$; (—) $M_n = 21200$, $D = 1.05$ (Polystyrol-Kalibrierung, $M_n(\text{real}) \approx 0.5 \cdot M_n(\text{apparent})$)

Die Initiatoreffektivität beträgt $f \approx 0.6$, dieser Wert ist jedoch als zu niedrig anzusehen, da das Eluogramm gegen eine Polystyrol-Eichkurve ausgewertet wurde, die um ca. 100 % zu höheren Molekulargewichten hin verschoben ist. Insgesamt erreicht man also auch für die Polymerisation von 1,3-Butadien eine Initiatoreffektivität von ca. 100 %. Die hergestellten Polybutadiene weisen zu ca. 90 % die gewünschte 1,4-Verknüpfung ($^1\text{H-NMR}$) auf, die Mikrostruktur entspricht also dem, was für die Polymerisation in einem unpolaren Lösungsmittel wie Toluol erwartet wird.

Treten keine Nebenreaktionen auf, so ist auch die Polymerisation von Butadien sehr gut geeignet zur Synthese von Blockcopolymeren. Eine mögliche Abbruchreaktion wäre der Transfer des

Polybutadien-Anions auf die Methylgruppe des Toluol unter Bildung von rot gefärbten Benzyl-lithium, eine lebende Polybutadienlösung zeigt jedoch erst nach Reaktionszeiten $t > 12$ h bei $T = +50$ °C eine leichte Orangefärbung, während einer Polymerisationsdauer von ca. 3 h ist also nicht ernsthaft mit dieser Nebenreaktion zu rechnen, was auch Arbeiten von Schué et. al gezeigt haben¹⁰⁴.

4.2.2.3. Synthese von Polystyrol-block-Polybutadien-Copolymeren

Die Synthese verläuft über eine sequentielle Polymerisation von Styrol und 1,3-Butadien, das entstehende lebende Polystyrol fungiert hierbei als Makroinitiator für die Butadien-Polymerisation. Obwohl das Styryl-Anion das geringfügig stabilere, energetisch niedriger liegende Anion darstellt, findet der Cross-Over Schritt zu 1,3-Butadien schnell statt, wahrscheinlich trägt die stärkere Assoziation von Polybutadienyllithium im Vergleich zu Styryllithium soweit zu dessen Stabilisierung bei, so daß der Kreuzschritt dennoch schnell erfolgt.

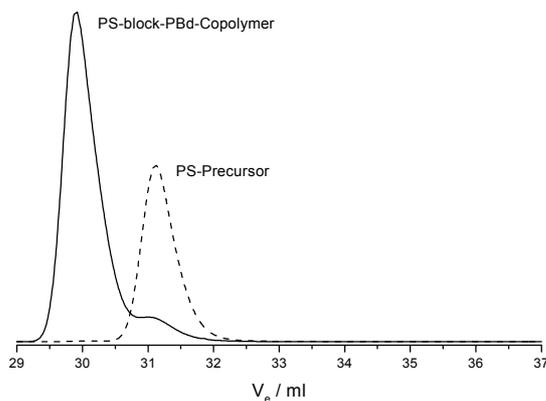


Abb. 4.97: Flächennormierte und umsatzgewichtete GPC-Eluogramme von PS und PS-b-PBd, $T = +40$ °C
 PS-Precursor, $M_n = 20600$, $D = 1.06$ (---)
 PS-block-PBd, $M_n = 41100$, $D = 1.07$ (—)
 Auswertung gegen Polystyrol-Kalibrierung

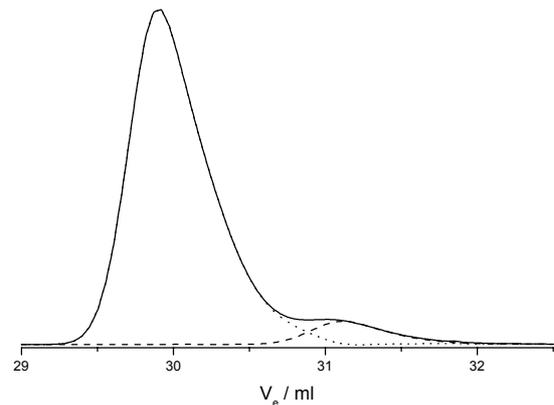


Abb. 4.98: Mit Masse und Brechungsinkrement dn/dc gewichtete RI-Signale von PS-Precursor und Blockcopolymer. Initiatoreffektivität des Polystyrol-Makroinitiators für 1,3-Butadien $f = 0.90$
 Precursor (---), Blockcopolymer (—), Differenz (···)

Abb. 4.97 zeigt die normierten und umsatzgewichteten GPC-Eluogramme von Precursor und Blockcopolymer, man sieht deutlich, wie das Butadien aufwächst und den Peak zu niedrigeren Elutionsvolumina (= höheres Molekulargewicht) hin verschiebt. Es bleibt nur ein geringer Anteil an Polystyrol unreaktiert, die Initiatoreffektivität f für die Initiierung an Butadien beträgt ca. 90 %. Der Restprecursorgehalt des Blockcopolymeren wurde unter der Annahme berechnet, daß sich das RI-Signal eines Blockcopolymeren additiv aus den massengewichteten Signalen der entsprechenden Homopolymere zusammensetzt, deren Intensität dem Brechungsinkrement dn/dc proportional ist. Um die Signale vergleichen zu können, werden sie zuvor auf gleiche Fläche normiert und mit dem folgenden Wichtungsfaktor w multipliziert, der die unterschiedlichen Gewichtsbrüche und Brechungsinkremente berücksichtigt:

$$w = (dn/dc)_1 \cdot m_1 \cdot x_{p,1} + (dn/dc)_2 \cdot m_2 \cdot x_{p,2} + \dots \quad \text{Gl. 4.8}$$

$m_i \cdot x_{p,i}$ = Massenanteil an Monomer i im Blockcopolymer, $(dn/dc)_i$ = Brechungsincrement von Monomer i , $(dn/dc)_{PS} = 0.189$, $(dn/dc)_{PBd (1,4 \text{ Gehalt} \approx 90 \%)} = 0.120$, $(dn/dc)_{PMMA} = 0.089$ ($\lambda = 632 \text{ nm}$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$)

Anschließend wird das Precursor-Signal mit einem Faktor multipliziert, bis er die gleiche Intensität wie der im Blockcopolymer verbliebene Precursor besitzt, dieser Faktor entspricht dem Restprecursorgehalt. Die Differenz zwischen Signal des Blockcopolymers und des Precursors ergibt das Signal des reinen Blockcopolymers.

Wie das GPC-Eluogramm und die hohe Blockeffektivität beweist, verläuft die Blockcopolymerisation von Styrol mit 1,3-Butadien ebenso wie die Homopolymerisation der beiden Monomere sehr glatt. Als geeignete Versuchsbedingungen für die Polymerisation von Styrol und 1,3-Butadien wurden folgende Parameter ermittelt:

Tab. 4.21: Reaktionsparameter für die anionische Polymerisation von Styrol und Butadien in Toluol, Gegenion: Li^+

Monomer	Temperatur ($^\circ\text{C}$)	Reaktionszeit ^{a)} (h)	f	k_{app} (s^{-1})	k_p ^{b)} ($\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)
Styrol	+20	> 2.5	0.98	0.029	18.0
Styrol	+50	> 0.5	1.07	0.154	71.4
1,3-Butadien	+50	> 3.0	≈ 1	-	-

a) Minimale Reaktionsdauer um annähernd 100 % Umsatz zu erreichen

b) Durch Ausbildung von Aggregaten unterschiedlicher Reaktivität nur apparente Geschwindigkeitskonstanten

Die Herstellung der ersten beiden Polymerblöcke im Rührreaktor birgt, nach den Versuchsergebnissen zu urteilen, keine größeren Probleme in sich, möglicherweise können aber aufgrund der relativ hohen Viskosität der entstehenden Polymerlösungen apparative Probleme mit dem Strömungsrohr-Reaktor auftreten (z.B. zu hoher Druckanstieg).

4.2.3. Anionische Synthese von SBM-Triblockcopolymeren

Bevor der Methylmethacrylatblock auf das SB-Blockcopolymer aufgesetzt werden kann, müssen die lebenden Polybutadienkettensenden endfunktionalisiert werden, um die Reaktivität so stark herabzusetzen, daß die gewünschte Polymerisationsreaktion gestartet wird und nicht der unerwünschte Angriff am Carbonylkohlenstoff des MMA unter Bildung eines Vinylketon-Makromonomers erfolgt. Hierzu wurde der Reaktionslösung bei niedrigen Temperaturen eine Lösung von 1,1-Diphenylethylen (DPE) und Lithium-2-methoxyethoxid (LiOEM) in Toluol zugegeben. Die anionischen Kettenenden des Polybutadien addieren das DPE unter Bildung eines Makroinitiators der in seiner Struktur und Reaktivität dem bisher als Initiator für die Homopolymerisation von MMA verwendeten 1,1-Diphenylhexyllithium stark ähnelt. Beide Reagenzien wurden im Normalfall in einem 5-fachen Überschuß, bezogen auf die Initiatoranfangskonzentration $[I]_0$, zugegeben. Damit wird zum einen die notwendige Stöchiometrie an Additiv für die MMA-

Polymerisation gewährleistet, als auch eine möglichst vollständige Endfunktionalisierung mit DPE erreicht. Da der Endpunkt der Butadien-Polymerisation, wie bereits in Kap. 4.2.2.2 erwähnt, in dem verwendeten Reaktor nicht bestimmt werden konnte, muß davon ausgegangen werden, daß trotz mehrmaligen Evakuierens noch Spuren von 1,3-Butadien in der Reaktionslösung und der Atmosphäre darüber enthalten sind. Bei einem stöchiometrischen Einsatz von DPE wäre es also nicht auszuschließen, daß nach vollständig erfolgter Endfunktionalisierung durch erneut aufwachsendes 1,3-Butadien wieder unverkappte, zu reaktive Polymerkettenenden entstehen. Während die Reaktion von Polybutadienyl-Lithium mit 1,1-Diphenylethylen in Toluol ohne Additive ein sehr langsamer Prozeß ist, erfolgt in Gegenwart von Lithium-2-methoxyethoxid eine sofortige, starke Rotfärbung der Reaktionslösung, was eine sehr schnelle Addition des DPE anzeigt. Nach einer Reaktionsdauer von ca. 30 min wurde die Lösung über eine Edelstahlleitung zum Strömungsrohrreaktor transferiert und dort als Initiator für die Polymerisation des Methacrylat-Blocks verwendet.

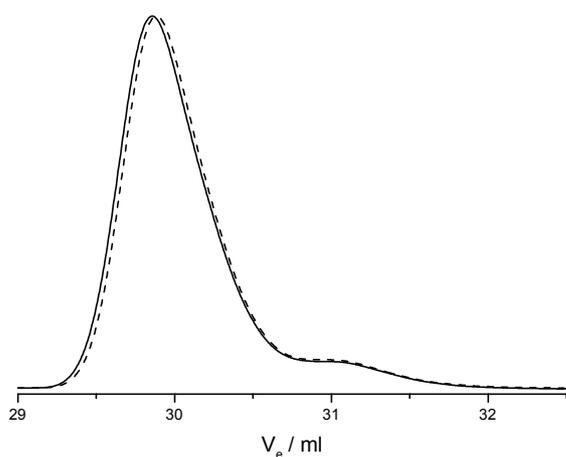


Abb. 4.99: Normierte GPC-Eluogramme des SB-Diblock-Copolymers vor (---) und nach der Endfunktionalisierung des SB-Blockcopolymeren mit 1,1-Diphenylethylen (—), Funktionalisierungstemperatur $T_f = 0^\circ\text{C}$

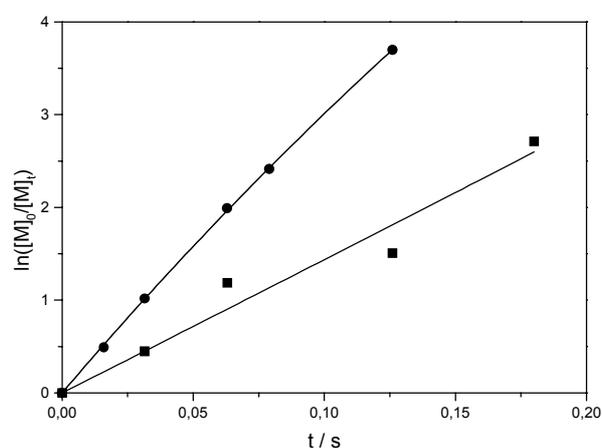


Abb. 4.100: Zeit-Umsatz-Kurven für die Polymerisation von MMA mit einem DPE-verkappten SB-Makroinitiator in Toluol in Gegenwart des Additivs LiOEM, Mischtemperatur $T_m = -10$ (■) und 0°C (●)

Abb. 4.99 zeigt die Zeit-Umsatz-Kurven 1. Ordnung für die Polymerisation von MMA mit dem endfunktionalisierten Polystyrol-block-Polybutadien-Copolymer als Makroinitiator. Für beide Mischtemperaturen $T_m = -10$ und 0°C wird kein langsamer Start der Reaktion beobachtet, der Initiationsschritt wird durch die Größe des Initiators also nicht verlangsamt. Die Kurven sind in erster Näherung als Geraden zu betrachten, man kann somit von einer lebenden MMA-Polymerisation ausgehen. Betrachtet man die GPC-Eluogramme des nicht endfunktionalisierten und des mit DPE funktionalisierten SB-Diblock-Copolymeren, so erkennt man eine leichte Verschiebung des Hauptpeaks zu kleineren Elutionsvolumina, d.h. größeren Molekulargewichten hin, die Funktionalisierung der lebenden Butadien-Kettenenden findet in Gegenwart des Lithium-2-Methoxyethoxids also wirklich sehr viel schneller statt als ohne Additiv. Da fast der komplette Peak verschoben ist, kann auf einen recht hohen Funktionalisierungsgrad geschlossen werden. Daß die Verschiebung

signifikant ist, beweisen die Signale des Polystyrol-Precursors, welche für beide Messungen deckungsgleich übereinander liegen, eine Verschiebung durch andere Ursachen, z.B. Pumpenschwankungen der GPC-Anlage, kann damit ausgeschlossen werden.

Tab. 4.22 gibt einen Überblick über die wichtigsten Parameter und Ergebnisse dieser typischen SBM-Triblock-Synthese:

Tab. 4.22: Synthese von SBM-Triblock-Copolymeren in Toluol, Initiator = Butyllithium, Verhältnis $[P^*] / [DPE] \geq 1 : 5$ (Endfunktionalisierung des SB-Diblocks bei $T_f = 0 \text{ }^\circ\text{C}$), Verhältnis $[P^*] / \text{Additiv} \geq 1 : 5$ (MMA-Polymerisation)

Monomer	$[I]_0^{\text{a)}$ (mol/l)	$[M]_0$ (mol/l)	T_m ($^\circ\text{C}$)	$t_{\text{max}}^{\text{b)}$ (s)	$x_{p, \text{max}}$	$M_n^{\text{c)}$ (g/mol)	$M_w / M_n^{\text{c)}$	$f_{\text{max}}^{\text{d)}$
Styrol	0.003	0.74	+40	3600	1	21100 (28300)	1.04	1.22
Butadien	0.003	0.81	+40	9000	1	57500	1.07	0.9
MMA	0.00135	0.36	-10	0.18	0.94	62000	1.17	0.45
MMA	0.00135	0.36	0	0.18	1	61300	1.19	0.38

- Initiatorkonzentration für MMA berechnet aus $0.5 \cdot [I]_0$ des Polystyrol-Precursors (wird im FTR durch die Monomerzuführung auf die Hälfte verdünnt), gewichtet mit der Initiatoreffektivität f des SB-Blocks.
- Reaktionsdauer für das angegebene Monomers (FTR: maximale Reaktionszeit).
- Apparente Molekulargewichte der Polymere bei maximalen Monomerumsatz (Auswertung gegen eine PMMA-Kalibration, Werte in Klammern geben korrekte Molekulargewichte an).
- $f(\text{PS-Precursor}) = M_n(\text{exp.}) / M_n(\text{th.})$, $f(\text{Blockcopolymer})$ wurde bestimmt aus dem Korrekturfaktor der benötigt wird, um die Precursorfläche möglichst exakt unter die Fläche des Blockcopolymeren zu legen (siehe Kap. 4.2.2.3).

Abb. 4.101 zeigt die entsprechend Gl. 4.8 gewichteten Eluogramme der Precursoren und des SBM-Triblockcopolymeren, hergestellt bei $T_m = -10 \text{ }^\circ\text{C}$ mit einem MMA-Umsatz $x_p = 0.934$. Man erkennt deutlich die Entstehung eines neuen Polymerpeaks mit höheren Molekulargewicht, ein Teil des Precursors hat also Methylmethacrylat angelagert. Der andere Teil reagiert aber nicht, man findet einen Restprecursorgehalt von gut 55 %, bzw. umgekehrt beträgt die Blockeffektivität nur 45 %. Außerdem findet man im Eluogramm des Triblock-Copolymeren einen Zuwachs im niedermolekularen Bereich, der Polystyrol-Precursorpeak des Triblocks ist deutlich stärker ausgeprägt als der des Diblocks (strichlierte Fläche). Demzufolge muß ein Polymer, gestartet von einem niedermolekularen Initiator, nachgewachsen sein. Noch deutlicher wird dies in den umsatzgewichteten Eluogrammen der SBM-Triblock-Copolymere, die bei einer Mischtemperatur $T_m = 0 \text{ }^\circ\text{C}$ hergestellt wurden, hier läßt sich beobachten, wie mit steigendem MMA-Umsatz ein niedermolekularer Polymerpeak in die Signale der Precursoren hineinwächst.

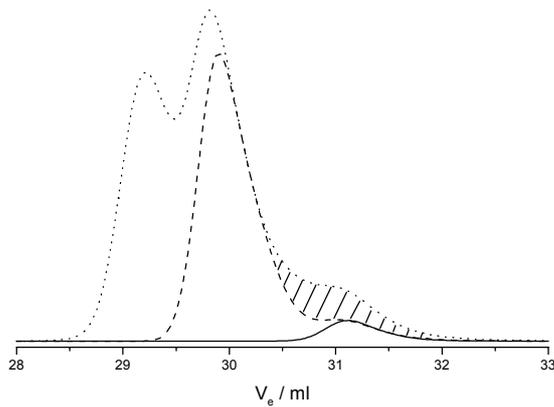


Abb. 4.101: Nach Gl. 4.8 gewichtete GPC-Eluogramme des PS-Precursors (—), des SB-Diblock-Copolymers (---) und des SBM-Triblock-Copolymers (···), $T_m = -10^\circ\text{C}$, $f(\text{Block 1}) = 0.9$, $f(\text{Block 2}) = 0.45$

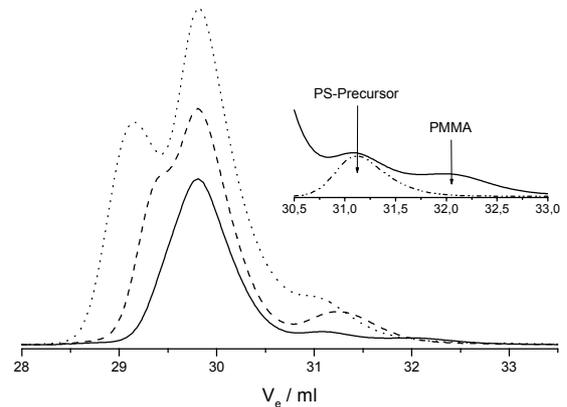


Abb. 4.102: Flächennormierte und nach MMA-Umsatz gewichtete GPC-Eluogramme der SBM-Triblock-Copolymere synthetisiert bei $T_m = 0^\circ\text{C}$, $x_p(\text{MMA}) = 0.388$ (—), 0.638 (---), 1 (···), $f(\text{Block 1}) = 0.9$, $f(\text{Block 2}) = 0.38$

Die Blockeffektivität sinkt bei der höheren Mischtemperatur etwas ab, was auf mit der Temperatur ansteigende Nebenreaktionen hindeuten könnte, ebenso wie die geringfügig höhere Polydispersität M_w / M_n für $T_m = 0^\circ\text{C}$ (Abb. 4.103).

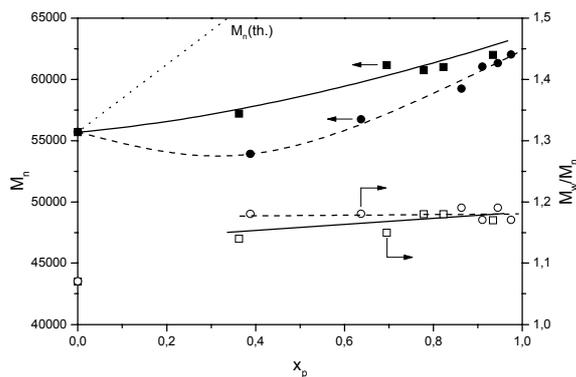


Abb. 4.103: Auftragung von zahlenmittlerem Molekulargewicht M_n (■●) und Polydispersität M_w / M_n (□○) gegen den Umsatz x_p , PMMA-Kalibrierung, $T_m = -10^\circ\text{C}$ (■, □, —), $T_m = 0^\circ\text{C}$ (●, ○, ---), $M_n(\text{th.})$ (···)

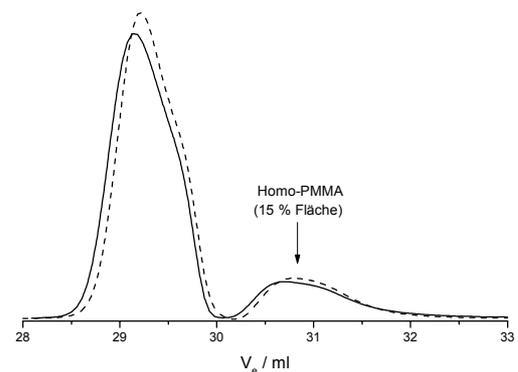


Abb. 4.104: Differenz aus den nach Gl. 4.8 gewichteten GPC-Eluogrammen des SBM-Triblock-Copolymeren mit höchstem MMA-Umsatz ($x_p = 0.934$, I) und dem SB-Diblock-Copolymeren, $T_m = -10^\circ\text{C}$ (---) und 0°C (—)

Die Auftragung des zahlenmittleren Molekulargewichts M_n gegen den Umsatz x_p verläuft nicht linear, sondern hat bei niedrigen Umsätzen eine geringere Steigung als bei höheren ($T_m = -10^\circ\text{C}$) oder durchläuft sogar ein Minimum ($T_m = 0^\circ\text{C}$), welches ein niedrigeres Molekulargewicht besitzt als der Precursor. Dies kommt durch das Nachwachsen des niedermolekularen Polymers, wahrscheinlich PMMA, zustande. Den Zahlenwerten der Molekulargewichte kann hier aber keine Bedeutung zugemessen werden, da für Copolymere eine Auswertung über eine einfache Kalibrierkurve nicht möglich ist. Man kann zwar versuchen eine gewichtete, "mittlere" Kalibrierkurve für das jeweilige Copolymer zu berechnen, was in diesem Fall aber wegen mangelnder 1,4-Polybutadien-Standards nicht möglich war.

Abb. 4.104 zeigt die Differenz aus den jeweils nach Gl. 4.8 gewichteten Eluogrammen der SBM-Triblockcopolymeren mit dem höchsten MMA-Umsatz und dem SB-Diblock-Precursor. Das Eluogramm des Diblocks wurde über einen Kalibrierfaktor so angepaßt, daß die niedermolekulare Flanke (großes Elutionsvolumen) des SB-Blocks möglichst deckungsgleich mit dem des Triblocks ist und außerdem in dem Differenzeluogramm keine negativen Signale erhalten werden. Die Differenzeluogramme sind für beide Mischtemperaturen im wesentlichen gleich, das Signal bei der höheren Temperatur $T_m = 0\text{ °C}$ ist leicht zu höheren Molekulargewichten verschoben, der Umsatz an MMA liegt dort aber auch um ca. 7 % höher, so daß die Lage der Peaks in etwa identisch sein sollte. Auch die Form und Anzahl der Peaks ist gleich, man findet einen bimodalen Hauptpeak im hochmolekularen und ein schwächeres Signal im niedermolekularen Bereich. Bestimmt man die Molekulargewichte und Polydispersitäten der Differenzsignale so ergeben sich folgende Werte:

Tab. 4.23: Molekulargewichte und MGVs der SBM-Triblock-Differenzsignale, Kalibration gegen PMMA-Standards

T_m (°C)	Niedermolekularer Peak		Hochmolekularer Peak		Gesamter Peak	
	M_n	M_w / M_n	M_n	M_w / M_n	M_n	M_w / M_n
-10	30800	1.08	90800	1.03	69500	1.21
0	29500	1.13	94300	1.03	69300	1.25

Da die Auswertung gegen eine PMMA-Kalibrierkurve erfolgte, können nur die Werte des niedermolekularen Peaks ernsthaft diskutiert werden, da es sich hier voraussichtlich um reines PMMA handelt und somit eine gültige Auswertung möglich ist. Die Molekulargewichtswerte für den "reinen" SBM-Triblock und beide Peaks zusammen können nur als apparente Werte angesehen werden, der Fehler für die Polydispersitäten M_w / M_n ist wahrscheinlich aber nur gering, so daß die Bestimmung der Breite der Molekulargewichtsverteilungen korrekt sein sollte. So ergab eine alternative Auswertung mit einer Polystyrol-Kalibrierkurve zwar stark abweichende Molekulargewichte, aber fast identische Polydispersitäten.

Wie man den Versuchsergebnissen entnehmen kann, ist die Synthese von SBM-Triblock-Copolymeren mittels der Kopplung von konventioneller Rührreaktor- und Strömungsrohr-Reaktortechnik durchaus möglich. Die Polymerisation des MMA-Blocks verläuft jedoch nicht glatt, die Blockeffektivität beträgt maximal 50 % und außerdem bildet sich ein neues Polymer, gestartet durch einen niedermolekularen Initiator. Die Probleme scheinen jedoch eher chemischer und nicht apparativer Natur zu sein, möglich wären z.B. unvollständige Endfunktionalisierung mit DPE, verstärkte Transferreaktionen des SB-Precursors auf das Lösungsmittel in Gegenwart des Alkoxyalkoxids etc.

Ein zusätzliches Problem zeigt sich bei Betrachtung von Abb. 4.105, der Auftragung des Drucks im Strömungsrohr-Reaktor p gegen die Zeit t des Kolbenvorschubs während eines einzelnen Polymerisationslaufs.

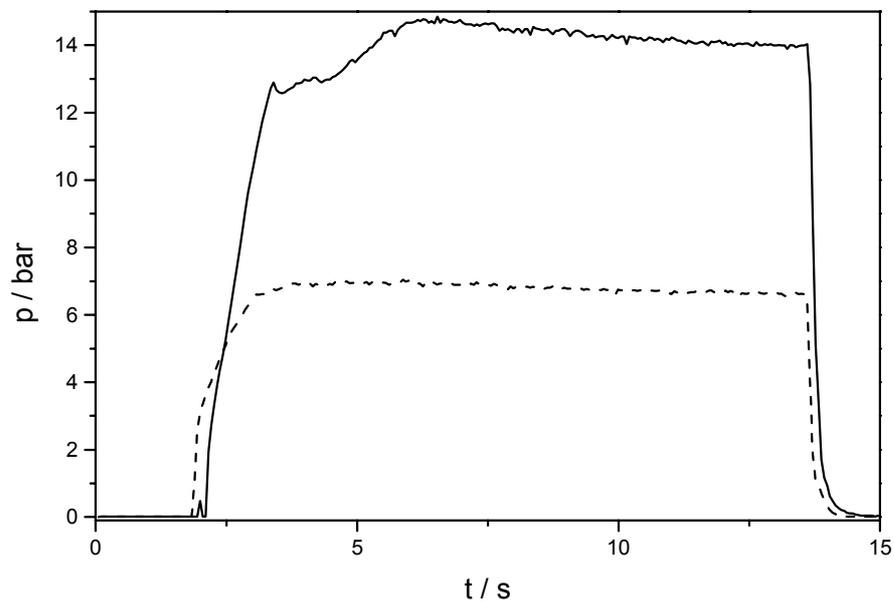


Abb. 4.105: Auftragung des Drucks p im Reaktor gegen die Zeit t des Kolbenvorschubs während der Blockcopolymerisation, Fluß = 3.99 ml/s, Innendurchmesser des Strömungsrohrs $\Phi_i = 1$ mm, Rohrlänge = 16 (---) und 64 (—) cm

Bereits bei Verwendung von relativ kurzen Reaktionskapillaren (16 und 64 cm) mit einem Innendurchmesser von 1 mm, erfolgt bei mittleren bis hohen Flußraten ein sehr starker Druckanstieg im Reaktor, obwohl die MMA-Anfangskonzentration $[M]_0$ nur 0.36 mol/l beträgt. Dieser Druck liegt nur wenig unter dem höchstzulässigen Druck, für den die im Reaktor eingebauten Glasbüretten zugelassen sind (15 bar). Da die MMA-Konzentration nur geringfügig höher als in den kinetischen Experimenten ist, muß der Druckanstieg hauptsächlich durch die hohe Viskosität der Makroinitiatorlösung verursacht werden. Bei einem Blockexperiment mit einer etwas höheren MMA-Konzentration kam es dann auch tatsächlich zu einem Bruch der Initiatorbürette, für eine Synthese von Triblockcopolymeren unter industriellen Bedingungen ist der in dieser Arbeit verwendete Reaktortyp wenig geeignet. Darum erfolgte im folgenden eine Beschränkung auf die Untersuchung von Polybutadien-block-PMMA-Copolymeren, da deren Synthese aufgrund der geringeren Viskosität der Initiatorlösung ohne Probleme durch einen zu hohen Druckanstieg möglich war. Außerdem treten die weiter oben beschriebenen chemischen Probleme gerade bei dem Cross-Over-Schritt von Polybutadien auf den PMMA-Block auf, daher sollte es im Normalfall genügen, die Chemie der Reaktion genauer an Polybutadien-b-PMMA-Copolymeren zu untersuchen.

4.2.4. Untersuchung der Endfunktionalisierung von Polybutadien mit 1,1-Diphenylethylen

Bisher wurde die Endfunktionalisierung von Polybutadien mit DPE meist ohne zugesetzte Additive mit Lithium als Gegenion in einem unpolarem Lösungsmittel wie Benzol, Toluol oder Cyclohexan über einen längeren Zeitraum (mehrere Stunden - Tage) durchgeführt. Ist Polybutadien mit einer 1,2-Mikrostruktur gewünscht, so kann man die Reaktionen auch bei tieferen Temperaturen in THF durchführen, die Reaktionszeiten sind dann im allgemeinen aufgrund der höheren Polarität des Lösungsmittels und dadurch verminderter Aggregation deutlich kürzer als z.B. in Toluol. Allerdings gab es bisher keine genaueren Untersuchungen über den zeitlichen Ablauf des Verkappens, noch über den tatsächlich benötigten Überschuss an DPE, in der Praxis wurden aufgrund von Erfahrungswerten meist Verhältnisse von $[DPE]_0 / [I]_0 = 2-10$ verwendet um eine sichere Verkappung des Polybutadiens zu erreichen. Um einen genaueren Einblick in diesen, für die anschließende MMA-Polymerisation möglicherweise sehr wichtigen Prozeß zu erhalten und so eventuell eine gezielte Syntheseoptimierung erreichen zu können, wurden Funktionalisierungsexperimente und Analysen an niedermolekularen Polybutadien-Polymeren durchgeführt. Hierbei wurden die Proben vor allem mittels GPC, NMR und MALDI-TOF-Massenspektroskopie analysiert. In allen Fällen wurde *t*-Butyllithium als Initiator für die Polybutadien-Polymerisation verwendet, da dieser Initiator gut für die Endgruppenanalyse in der NMR-Spektroskopie geeignet ist.

4.2.4.1. Funktionalisierung von Polybutadien mit DPE in Toluol ohne Additiv

Die Polymerisationsdauer des Butadiens in diesem Versuch betrug 5 h, anschließend wurde die Lösung 5 mal entgast und dann bei einer Temperatur $T_f = 40$ °C mit einem fünffachen Überschuss an DPE verkappert. Hierbei wurden Proben über einen Zeitraum von 0-42.5 h gezogen, um die Reaktionsgeschwindigkeit und den Funktionalisierungsgrad bestimmen zu können. Dazu wurden die Proben zuerst in der GPC vermessen und das Verhältnis des Signals des UV-Detektors bei einer Wellenlänge $\lambda = 260$ nm zu dem des RI-Detektors im Peakmaximum bestimmt. Da das unverkappede Polybutadien keine funktionelle Gruppe trägt, die bei dieser Wellenlänge absorbiert, ist dessen UV / RI-Verhältnis in guter Näherung gleich Null. Lagert sich DPE an eine Polybutadienkette an, so wird sie UV-aktiv und das Verhältnis von UV / RI steigt an, wie man sehr gut in Abb. 4.106 erkennen kann.

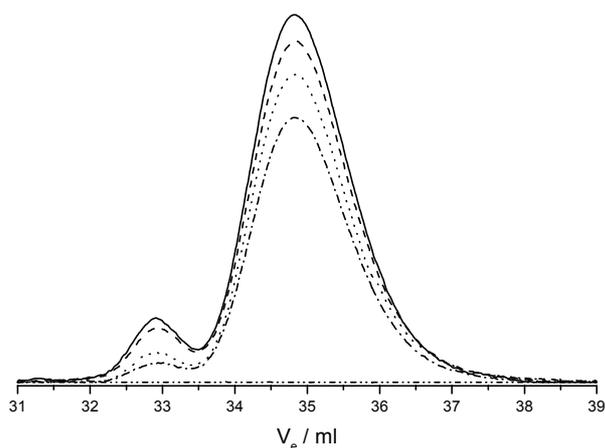


Abb. 4.106: Rohdaten des UV-Detektors bei einer Wellenlänge $\lambda = 260$ nm nach verschiedenen Funktionalisierungszeiten, $t = 0$ (---), 13.3 (---), 20.2 (---), 36.0 (---) und 42.5 (—) Stunden

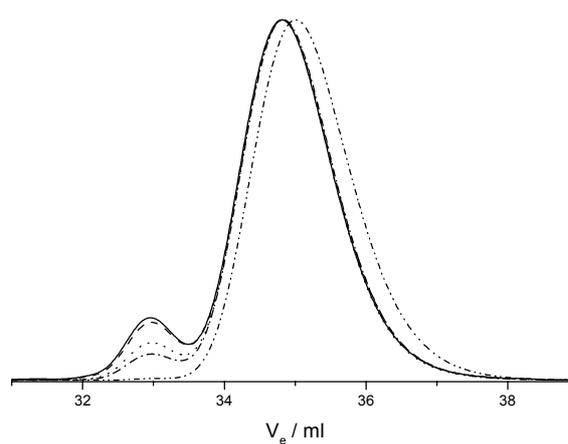


Abb. 4.107: Höhennormierte RI-Signale der DPE verkappten Polybutadiene, Erklärung der Signalzuordnung siehe Abb. 4.106

Gleichzeitig erfolgt mit zunehmender Intensität der UV-Signale eine Verschiebung der RI-Signale in den höhermolekularen Bereich des Eluogramms, ein deutliches Zeichen das mindestens ein DPE-Molekül an das Polybutadien angelagert wird. Allerdings ändert sich bereits nach 13 h die Lage des Peakmaximums kaum noch, was auf eine abgeschlossene Funktionalisierung hindeutet. Die Massendifferenz am Peakmaximum beträgt ca. 200 Da, dies würde im Mittel einem Molekül DPE pro Polymerkette entsprechen. Bei dem kleineren, höhermolekularen Peak im Eluogramm handelt es sich offenbar um das Kopplungsprodukt zweier Polybutadienkette, da er ungefähr das doppelte Molekulargewicht wie der Hauptpeak aufweist. Der Umstand, daß die Menge an Kopplungsprodukt mit der Zeit kontinuierlich ansteigt, deutet darauf hin, daß in diesem Versuch Sauerstoff in die Abbruchlösung eindiffundiert sein könnte.

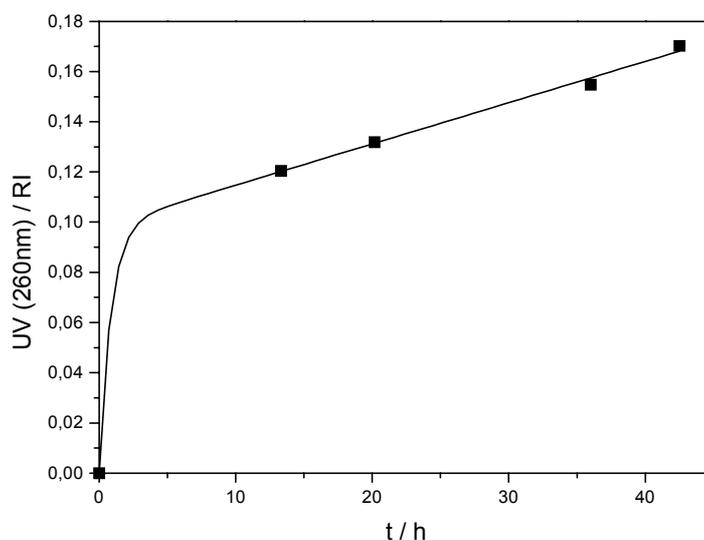


Abb. 4.108: Auftragung des Verhältnisses der GPC-Signale des UV-Detektors bei 260 nm Wellenlänge zu dem des RI-Detektors gegen die Funktionalisierungszeit t , Bestimmung der Verhältnisse erfolgte im Peakmaximum

Betrachtet man das Verhältnis von UV (260 nm) / RI (Abb. 4.108), so findet im Zeitraum von 13.3 bis 42.5 h noch ein deutlicher Anstieg um das 1.4 fache statt, die Anlagerung von DPE kann also noch nicht abgeschlossen sein. Da der Verlauf der Kurve in dem beobachteten Zeitfenster durch einen linearen Zusammenhang gegeben ist, sollte die Reaktion auch nach 42.5 h noch nicht abgeschlossen sein, bei Beendigung der Reaktion wäre mit dem Erreichen eines Plateaus zu rechnen. Man muß also davon ausgehen, daß selbst nach 5 maliger Evakuierung des Reaktors und insgesamt 47.5 h Reaktionsdauer bei einer Temperatur $T = 40\text{ °C}$ immer noch Restbutadien im Reaktionssystem vorhanden ist. Andererseits ist es fraglich, ob diese geringen Mengen eine negative Auswirkung auf eine anschließende Blockcopolymerisation mit Methylmethacrylat haben, da wahrscheinlich der größte Teil der Kettenenden verkappt ist und nur ein sehr geringer Anteil unverkappt vorliegt. Um die Frage zu klären, ob es überhaupt zu einer vollständigen Funktionalisierung kommt und zu welchem Zeitpunkt diese erreicht wird, wurden die Proben zusätzlich mittels MALDI-TOF-MS (Micromass TOFSpec-E, Dithranol, Ag^+) untersucht.

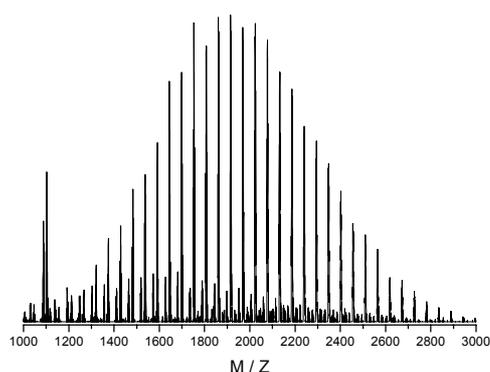


Abb. 4.109: MALDI-TOF-Massenspektrum von Polybutadien, Verkappung mit DPE in Toluol ohne Additive, $t_f = 13.3\text{ h}$, $T_f = 40\text{ °C}$

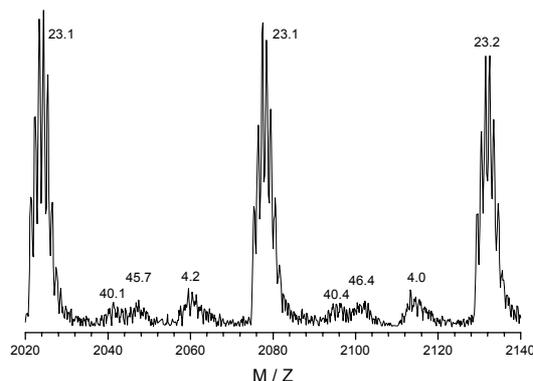


Abb. 4.110: Vergrößerung des Spektrums aus Abb. 4.109

Nach einer Funktionalisierungsdauer $t_f = 13\text{ h}$ erkennt man im Massenspektrum drei unterschiedliche Produkte, von denen sogar die Massenverteilungen erkennbar sind. Bei genauerer Betrachtung der Serie mit der geringsten Intensität zeigt sich, daß diese offenbar aus zwei Signalen mit einer Massendifferenz von ca. 6 Da besteht, insgesamt also sogar 4 verschiedene Polymere in der Probe enthalten sind. Tab. 4.24 gibt einen Überblick über die berechneten und die experimentell gefundenen Restmassen der Polymeren mit einem Massenabstand, der der Molmasse von 1,3-Butadien (54.1 Da) entspricht.

Tab. 4.24: Berechnete und experimentell gefundene Restmassen von in Toluol mit DPE verkappten Polybutadienen

Initiator	0 DPE	1 DPE	2 DPE	3 DPE	4 DPE
<i>t</i> -BuLi (exp.)	4.0 (4)	22.0 (22-23)	40.0 (40)	3.9	21,86
Benzyl lithium	38.1	1.9	19.9	37.9	1.8

Drei der vier Polymerserien stimmen sehr gut mit den berechneten Werten für mit Butyllithium gestarteten Polybutadienen überein, welche keine, eine oder zwei DPE-Einheiten tragen, wobei die Spezies mit einem Molekül Diphenylethylen pro Kette die Hauptserie darstellt. In absteigender Intensität angeordnet folgt das unverkappte Polybutadien, gefolgt von den Polymerketten, die zwei Moleküle DPE angelagert haben. Die Signale mit einer Restmasse von 4 Da können theoretisch aber auch von Ketten stammen, die 3 Einheiten DPE tragen (berechnete Restmasse 3.9 Da), da die Signale aber mit zunehmender Reaktionszeit abnehmen, kann wohl eher davon ausgegangen werden, daß es sich um die unverkappte Spezies handelt. Allgemein läßt sich in diesem System ein Polymer mit einem Funktionalisierungsgrad i nicht von einem Polymer mit einem Funktionalisierungsgrad $i + 3$ unterscheiden, da die Restmassendifferenz nur 0.14 Da beträgt.

Die Polymere mit einer Restmasse von ca. 46 Da lassen sich mit keiner der berechneten Massen in Übereinstimmung bringen, auch nicht, wenn man eine Initiierung durch Benzyllithium in Betracht zieht. Um welche Polybutadienspezies es sich hierbei also handelt, ist somit noch unklar.

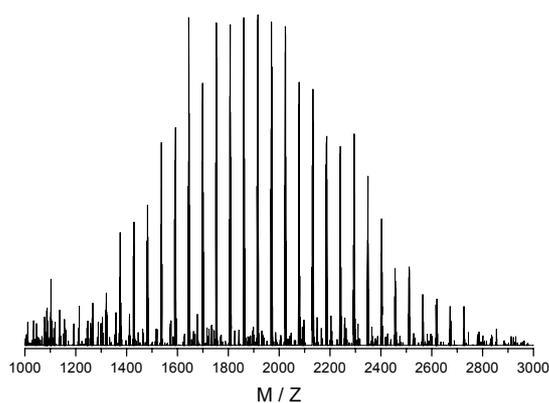


Abb. 4.111: MALDI-TOF-Massenspektrum einer Probe bei gleichen Versuchsbedingungen nach 20 h Funktionalisierung

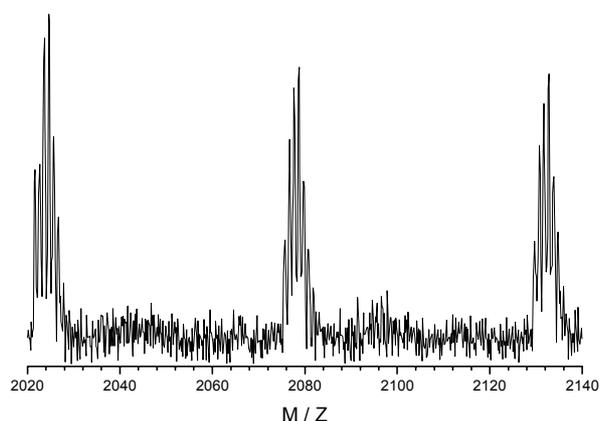


Abb. 4.112: Vergrößerung des Spektrums aus Abb. 4.111

Betrachtet man das Massenspektrum des Polymers, welches über 20 h mit DPE verkappt wurde, so finden sich kaum noch Signale der unverkappten Spezies, allerdings auch nur sehr schwache Signale der Polymere, die zwei DPE-Einheiten angelagert haben. Da die Spektren der später entnommenen Proben aber ebenfalls nur sehr schwache Signale von unfunktionalisiertem Polybutadien zeigen, kann davon ausgegangen werden, daß eine Reaktionszeit von ungefähr 20 Stunden für eine vollständige Funktionalisierung von Polybutadien in Toluol ohne Additive ausreichend sein sollte. Der Anteil an Polymeren, die zwei Moleküle DPE enthalten, ist wesentlich geringer als der an monofunktionalisierten Spezies, er sollte schätzungsweise maximal 20 % der gesamten Probe betragen.

Diese Befunde werden durch eine Endgruppenanalyse mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie, in der die Signale der 9 Protonen der *t*-Butylgruppe des Initiators (0.85 ppm) zu den 10 Protonen einer

Diphenylethylen-Einheit (6.9-7.4 ppm) ins Verhältnis gesetzt werden (siehe Abb. 4.113), voll bestätigt.

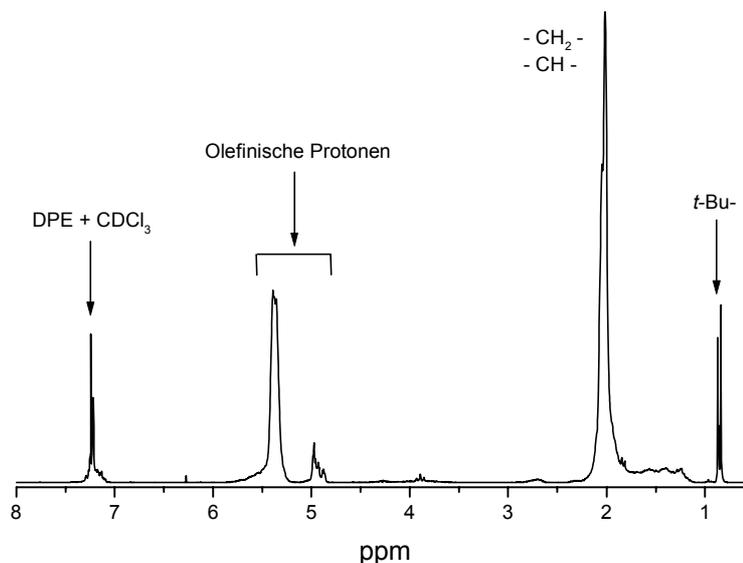


Abb. 4.113: ^1H -NMR-Spektrum von DPE verkapptem Polybutadien, Reaktionsdauer $t_f = 13$ h bei einer Temperatur $T_f = 40$ °C, Verhältnis Initiator-Protonen : aromatischen Protonen = 9 : 10.3 \square 1.03 DPE pro Kette

Um sicher zu gehen zu gehen, daß die Resultate nicht durch überschüssiges DPE in der Polymerprobe verfälscht werden, wurden die Proben drei mal in THF gelöst und mit Methanol ausgefällt. Nach dieser Prozedur war das Verhältnis von Initiator : aromatischen Protonen im NMR-Spektrum identisch mit dem derselben Probe, welche mittels präparativer GPC gereinigt wurde und somit keine niedermolekularen Anteile wie DPE mehr enthält, nach dreimaligem Umfällen kann also ebenfalls eine Verfälschung des Endgruppenverhältnisses weitgehend ausgeschlossen werden.

Man mißt nach 13-stündiger Funktionalisierung ein Verhältnis von Initiator : DPE = 1 : 1.03, was auf eine in etwa gleiche Anzahl von unverkappten und 2-fach funktionalisierten Polybutadienketten schließen läßt und eine Polymerkette im Mittel ein Molekül DPE trägt, ein Bild, daß sich im Massenspektrum (Abb. 4.109) nur bedingt widerspiegelt, hier ist die Intensität der unverkappten Serie deutlich größer und somit sollte der mittlere Funktionalisierungsgrad < 1 sein. Nach 20 h beträgt das Verhältnis DPE : Initiator ≈ 1.1 und nach 42.5 h ≈ 1.2 , die unverkappten Ketten haben nun ebenfalls DPE angelagert, was gut in dem MALDI-TOF-Massenspektrum (Abb. 4.112) zu sehen ist. Die NMR-Spektroskopie stellt somit eine gute Ergänzung der Massenspektroskopie dar, da hier eine quantitative Abschätzung des mittleren Funktionalisierungsgrads möglich ist und somit zusätzliche Hinweise zur Zuordnung der Polymererien im MALDI-Spektrum liefert.

Zusammenfassend läßt sich somit sagen, das eine vollständige Funktionalisierung von Polybutadien in Toluol mit Lithium als Gegenion nach einem Zeitraum von ca. 24 h bei einer Temperatur von +40 °C erreicht wird, wobei im Normalfall ein Verhältnis von $[\text{DPE}]_0 / [\text{I}]_0 \approx 3$ mehr als ausreichend sein sollte.

4.2.4.2. Funktionalisierung von Polybutadien mit DPE / Lithium-2-methoxyethoxid

Während die Verkappung von Polybutadien mit DPE in Toluol ohne Additive, wie in Kap. 4.2.4.1 gezeigt wurde, ein langsamer Prozeß ist, der sich über viele Stunden hinzieht, so findet in Gegenwart des Alkoxyalkoxids eine drastische Beschleunigung der Anlagerungsgeschwindigkeit statt. So weist z.B. eine lebende Polybutadienlösung 30 min nach Zugabe von DPE bei einer Funktionalisierungstemperatur $T_f = 0\text{ °C}$ keine Rotfärbung auf, nach Zugabe des Additivs erfolgt jedoch eine sofortige Rotfärbung, was die Anlagerung von DPE an das Polybutadien anzeigt. Lithium-2-methoxyethoxid ist also nicht nur in der Lage die Polymerisation von (Meth)acrylaten in Toluol zu beschleunigen und zu kontrollieren, sondern auch andere Lithiumorganyle in unpolaren Lösungsmitteln stark zu aktivieren.

In den nachfolgend beschriebenen Versuchen wurde ein theoretisches Molekulargewicht von ca. 1500-2500 g/mol angestrebt. Das Verhältnis von lebenden Kettenenden $[P^*]$ zu Funktionalisierungsmittel und Additiv betrug in allen Fällen 1 : 5 : 5, die Butadienpolymerisation wurde bei einer Temperatur $T_m = 40\text{ °C}$ durchgeführt. Variiert wurde in den Experimenten die Reaktionszeit des Butadien (2.5 bzw. 5 h) und die Funktionalisierungstemperatur T_f (-10 und 0 °C). Die verkappten Polymere wurden analog zu Kap. 4.2.4.1 mit Gelpermeations-Chromatographie, $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und MALDI-TOF-Massenspektroskopie untersucht, um einen tieferen Einblick in die Auswirkungen des Additivs auf die Funktionalisierung zu bekommen. Soweit nicht anders vermerkt, wurde auch hier für die MALDI-TOF-Messungen Ag^+ als Gegenion und Dithranol als Matrix verwendet.

Auswirkung von Lithium-2-methoxyethoxid auf die Verkappung von Polybutadien mit DPE bei verschiedenen Funktionalisierungstemperaturen

Die Funktionalisierung mit DPE wurde bei Temperaturen $T_f \leq 0\text{ °C}$ durchgeführt, da vorhergehende Blockcopolymerisationsexperimente, die von der Fa. Elf Atochem durchgeführt wurden, verstärkt Nebenreaktionen wie z.B. Bildung von Homopolymer zeigten, wenn die Verkappung des Polybutadiens in Gegenwart des Alkoxyalkoxids bei höheren Temperaturen durchgeführt wurden¹⁰⁵.

Abb. 4.114 zeigt die Auftragung des Verhältnisses von UV-Signal (260 nm) / RI-Signal gegen die Reaktionszeit des Polybutadienyllithium mit DPE. Bereits nach gut 5 min erreicht man ein Plateau, das Verhältnis ändert sich danach bis zum Reaktionsabbruch nicht mehr. Die Reaktionstemperatur spielt anscheinend keine große Rolle, die Werte der UV / RI-Verhältnisse sind im Rahmen der Meßgenauigkeit als identisch anzusehen. Möglicherweise ist der Temperaturunterschied zwischen den Experimenten mit $\Delta T = 10\text{ K}$ jedoch auch zu gering, um Unterschiede in der Reaktionskinetik sichtbar zu machen. Vergleicht man hingegen die Reaktionsgeschwindigkeit der Funktionalisierung in Gegenwart des Additiv mit der, die ohne Additiv erreicht wird, so errechnet man unter Annahme

einer vollständigen Verkappung nach 24 h eine Beschleunigung um das 300-fache, wobei die Temperaturdifferenz $\Delta T \geq 40$ K zwischen den Experimenten nicht berücksichtigt wurde.

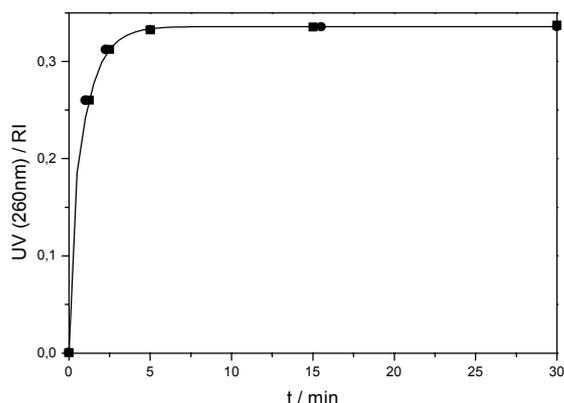


Abb. 4.114: Auftragung des Verhältnisses UV (260nm) / RI gegen die Zeit t, Funktionalisierungstemperatur

$T_f = -10$ (■) und 0 °C (●)

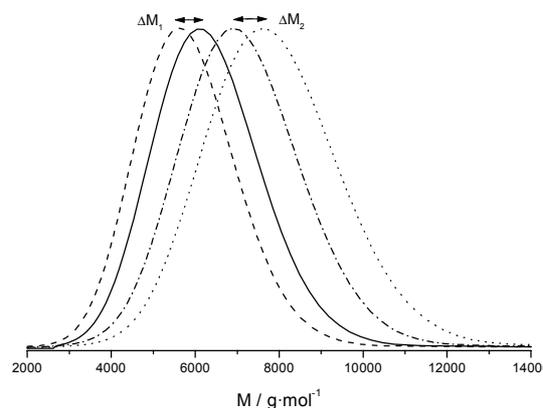


Abb. 4.115: Massenverteilung von unverkappten (---, - - -) und verkappten (—, ···) Polybutadienen,

$T_f = -10$ °C, $\Delta M_{1,app.} = 450$ Da (---, —)

$T_f = 0$ °C, $\Delta M_{2,app.} = 750$ Da (- - -, ···)

Polystyrol-Kalibrierung ($M_{real} \approx 0.5 \cdot M_{exp.}$)

Die Massendifferenzen aus der GPC-Auswertung ΔM_1 und ΔM_2 betragen apparent 450 und 750 Da, berücksichtigt man einen Korrekturfaktor von ≈ 0.5 um die Molekulargewichte der Polystyrol-Kalibrierung in approximiert reale Molekulargewichte umzurechnen, so erhält man für beide Temperaturen einen mittleren Funktionalisierungsgrad von ungefähr 1-2.

Die Analyse der Proben durch die $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ergab für alle Proben einen Gehalt an 1,4-Polybutadien von ca. 88-89 %, die Integrale der aromatischen Signale im Bereich von 7.4-6.9 ppm wurden wie in Kapitel 4.2.4.1 auf die 9 Protonen der *t*-Butylgruppe bei einer chemischen Verschiebung von 0.85 normiert.

Tab. 4.25 und Tab. 4.26 zeigen die Funktionalisierungsgrade, die für die Polybutadiene mit einer Polymerisationsdauer $t_{pol} = 2.5$ h bei einer Polymerisationstemperatur $T_m = 40$ °C ermittelt wurden.

Tab. 4.25: $^1\text{H-NMR}$ von Polybutadienen verkappt mit DPE / LiOEM in Toluol, $T_f = -10$ °C, LM = CDCl_3 , 200 MHz

Funktionalisierung t_f (min)	0	1.25	30
Moleküle DPE pro Kette	0.14 ^{a)}	1.5	2.1

Tab. 4.26: siehe Tab. 4.25, $T_f = 0$ °C

Funktionalisierung t_f (min)	0	1.0	30
Moleküle DPE pro Kette	0.08 ^{a)}	1.6	1.8

a) Signal verursacht durch das Lösungsmittel CDCl_3

Wie bereits das Verhältnis von UV / RI – Signal andeutete, findet in der Tat eine sehr schnelle Anlagerung des DPE an die lebenden Butadienkettenden statt. Bereits nach ca. 1 min Reaktions-

dauer findet man im Mittel ungefähr 1.5 DPE ($T_f = -10, 0\text{ °C}$) pro Polymerkette, bei Erreichen des Plateaus sind die Werte nochmals geringfügig angestiegen, man hat nun eine Funktionalisierung der Ketten mit ca. 2 Einheiten DPE erreicht, was sich gut mit den Ergebnissen aus der GPC-Auswertung deckt. Diese Werte liegen etwas höher als im Falle der Verkappung ohne Lithium-2-methoxyethoxid, hier wurde nur ein mittlerer Funktionalisierungsgrad von ca. 1.2 gefunden. Da die Polymerisation des Butadiens ohne Additiv aber doppelt so lange durchgeführt wurde wie im Experiment mit Additiv, liegt dort möglicherweise aufgrund eines höheren Monomerumsatzes ein geringerer Restbutadiengehalt im Reaktionssystem zu Beginn der Funktionalisierung vor, der für dieses Phänomen verantwortlich ist.

Um die Verteilung und die Entwicklung der einzelnen Funktionalisierungsgrade mit der Zeit genauer untersuchen zu können, wurden auch diese Polymere massenspektroskopisch analysiert. Die nachfolgenden exemplarisch besprochenen Spektren (Micromass TOFSpec-E, Dithranol, Ag^+) stammen von Polybutadienen, die in Gegenwart von Lithium-2-methoxyethoxid mit DPE bei einer Temperatur $T_f = 0\text{ °C}$ funktionalisiert wurden.

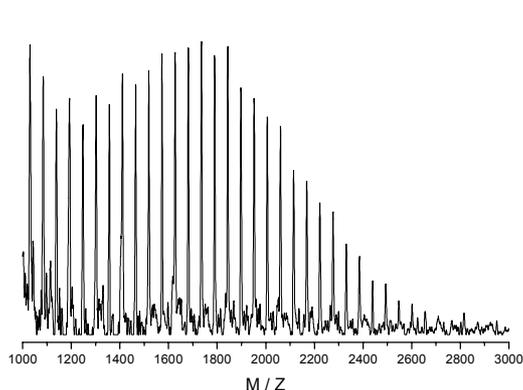


Abb. 4.116: MALDI-TOF-Massenspektrum des unverkapteten Polybutadien-Precursors

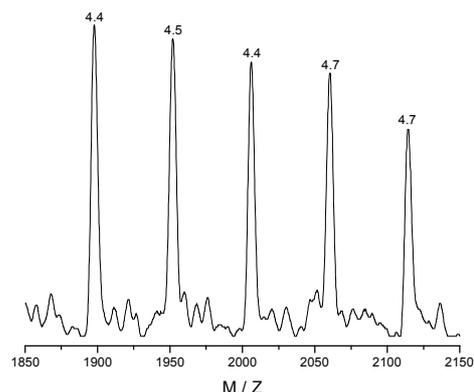


Abb. 4.117: Ausschnittsvergrößerung des Massenspektrums in Abb. 4.116, Restmasse $\approx 4\text{ Da}$

Abb. 4.116 und Abb. 4.117 zeigen die Massenspektren des unverkapteten Polybutadienprecursors, es ist nur eine Polymerserie mit einer Restmasse von 4 Da vorhanden, welche eindeutig den Butyllithium gestarteten und H-terminierten Polybutadien-Polymeren zugeordnet werden kann.

Betrachtet man hingegen das Massenspektrum der Probe nach 1 min Endfunktionalisierung (Abb. 4.118), so erkennt man recht gut 3 Verteilungen mit ungefähren Peakmaxima von 1750, 2000 und 2250 Da, diese entsprechen den unverkapteten, einfach und zweifach verkapteten Polybutadienpolymeren. Die Signalintensitäten der unfunktionalisierten und zweifach funktionalisierten Polybutadiene sind ungefähr gleich, insofern sollte ein Funktionalisierungsgrad von ungefähr eins resultieren, die NMR liefert jedoch einen Wert von 1.6. Eine Verfälschung des NMR-Ergebnisses kann, wie bereits angesprochen, durch überschüssiges DPE in den hochviskosen Polymerproben verursacht werden, welches z.B. durch eine Gefriertrocknung nicht zu entfernen ist. Da die Proben

für die massenspektroskopische Untersuchung in diesem Fall jedoch über eine präparative GPC gereinigt wurden, die eine vollständige Abtrennung von Polymer und DPE gewährleistet, kann dieser Fehler ausgeschlossen werden. Somit scheint eine Diskriminierung der Polymere, die zwei DPE-Einheiten tragen, durch das MALDI-TOF-Massenspektrometer wahrscheinlicher, die Signalintensitäten der Polymererien erlauben hier also nur bedingt quantitative Aussage über deren Häufigkeitsverteilung.

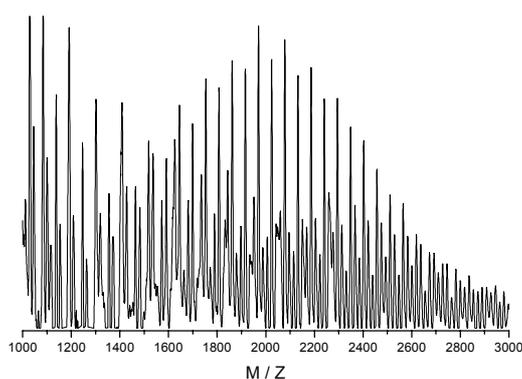


Abb. 4.118: MALDI-TOF-Massenspektrum eines Polybutadiens 1 min nach Zugabe von DPE / LiOEM, $T_f = 0\text{ }^\circ\text{C}$

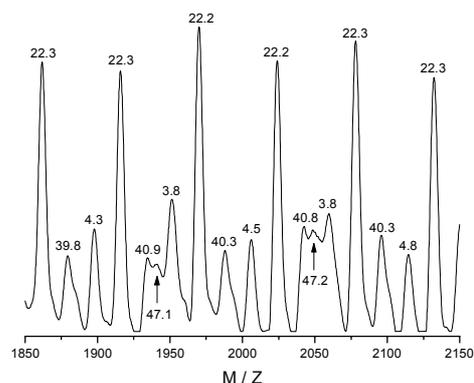


Abb. 4.119: Vergrößerter Ausschnitt des MALDI-TOF-Massenspektrums aus Abb. 4.118

In der Ausschnittsvergrößerung (Abb. 4.119) sieht man die drei Polymererien sehr deutlich und die Restmassen stimmen im Rahmen der Messgenauigkeit gut mit den berechneten Werten überein. Auch hier finden sich wieder einige schwache Signale mit einer Restmasse von ca. 47 Da, die auch in den Proben beobachtet wurden, die ohne Additiv verkappt wurden, allerdings treten die Signale nicht strikt in Massenabständen von 54.1 Da, der Monomermasse von Butadien, auf.

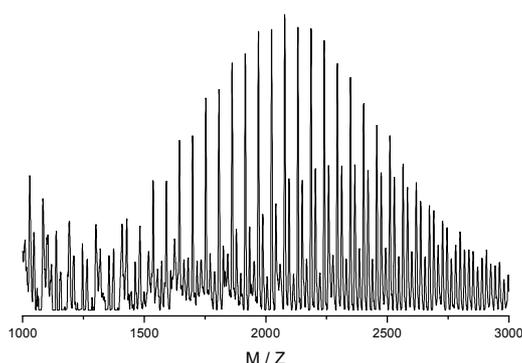


Abb. 4.120: MALDI-TOF-Massenspektrum eines Polybutadiens 30 min nach Zugabe von DPE / LiOEM, $T_f = 0\text{ }^\circ\text{C}$

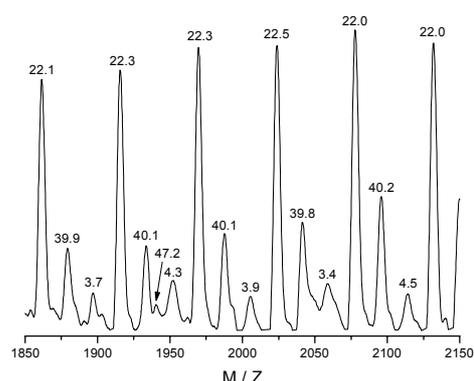


Abb. 4.121: Vergrößerter Ausschnitt des MALDI-TOF-Massenspektrums aus Abb. 4.120

Abb. 4.120 und Abb. 4.121 zeigen die Massenspektren der Polymerprobe nach 30 minütiger Funktionalisierung, auch hier kann man drei verschiedene Polymererien mit Restmassen von ungefähr 4, 22 und 40 Da erkennen, welche ungefähre Peakmaxima bei 2100, 2300 und 2500 Da zeigen. Die Restmassen stimmen auch hier sehr gut mit den theoretisch berechneten Werten für

unverkappte, einfach und zweifach verkappte Polybutadiene überein. Bei der Serie mit einer Restmasse von 4 Da handelt es sich aber nicht nur um die unverkappten, sondern größtenteils um dreifach funktionalisierte Polybutadiene, da das Maximum dieser Signale um ca. 600 Da von dem des unverkappten Precursors zu höheren M/Z -Werten verschoben ist. Dies läßt sich sehr gut in einer 3D-Darstellung erkennen, in der zeitlich aufgelöst nur die Peaks mit einer Restmasse von 4 ± 2 Da (Polybutadien mit 0 und 3 DPE Molekülen pro Kette) aufgetragen sind (Abb. 4.122). Außerdem sieht man in dieser Darstellungsweise sehr gut den starken Zuwachs an zweifach funktionalisierten Polymeren mit einer Restmasse von 40 Da (Abb. 4.123).

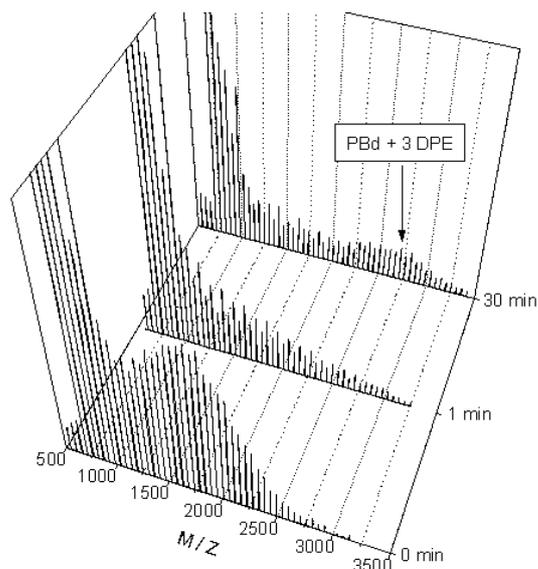


Abb. 4.122: Auftragung der Signale mit einer Restmasse von 4 ± 2 Da gegen M/Z und Funktionalisierungsdauer

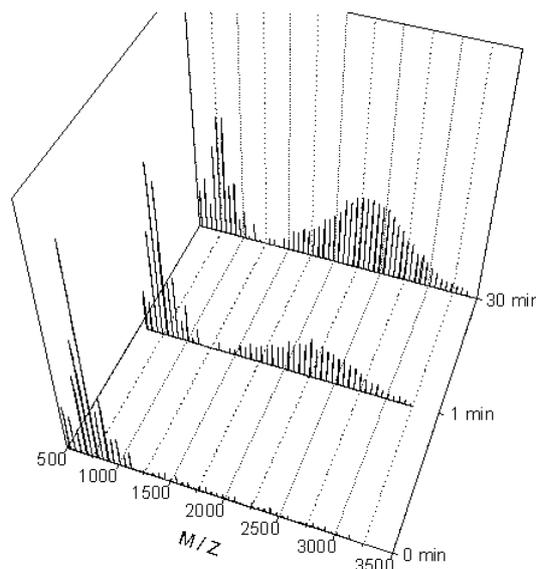


Abb. 4.123: Auftragung der Signale mit einer Restmasse von 40 ± 2 Da gegen M/Z und Funktionalisierungsdauer

Abschließend läßt sich sagen, daß die Reaktivität des lebenden Polybutadiens in Toluol in Gegenwart von Lithium-2-methoxyethoxid um Größenordnungen gesteigert wird, die Anlagerung von DPE und auch von Butadien wird deshalb sehr stark beschleunigt. Die Funktionalisierungstemperatur spielt in einem Bereich von $-10 \leq T_f \leq 0$ °C so gut wie keine Rolle, die Meßergebnisse sind innerhalb der Fehlergrenzen als gleich anzusehen. Man erreicht innerhalb einer Zeitspanne von ungefähr 15 min eine sehr hohe Funktionalisierung, die ohne Additiv erst nach ca. 20 h erreicht wird. Dabei tritt in verstärktem Maß Mehrfachfunktionalisierung auf, im MALDI-TOF-Massenspektrometer lassen sich ein bis dreifach verkappte Polybutadiene detektieren, während die Massenspektren der Proben, die ohne Additiv verkappt wurden, nur ein bis maximal zweifach funktionalisiert sind. Ob die Erhöhung des Funktionalisierungsgrads jedoch durch den Einsatz des Alkoxyalkoxids verursacht wurde, kann anhand dieser Experimente nicht belegt werden, da die Polymerisation des Butadiens dort nur halb so lang durchgeführt wurde wie im Experiment ohne Additiv (mit Additiv: 2.5 h, ohne Additiv: 5 h). Deshalb wurde zusätzlich eine Funktionalisierung in Gegenwart von LiOEM durchgeführt, in der die Polymerisationsdauer des Butadiens ebenfalls 5 h betrug.

Einfluß der Butadien-Polymerisationsdauer auf die Funktionalisierungsergebnisse

Die Auswirkungen von Polymerisationsdauer und Additiv werden anhand der MALDI-TOF-Massenspektren (Micromass TOFSpec-E, Dithranol, Ag^+) gezeigt, die sich hierfür besonders gut eignen, da man hier eine Auflösung der Verteilungen der einzelnen Polymerisierungen erhält. Um die Ergebnisse der Funktionalisierung ohne und mit Lithium-2-methoxyethoxid bei gleicher Butadien-Polymerisationsdauer (5 h) vergleichen zu können, wurden die MALDI-TOF-Massenspektren flächennormiert und anschließend die Intensitäten der M/Z -Werte herausgefiltert, die in einem Bereich ± 2 Da um die berechneten Restmassen der Polymerisierungen mit 0, 1, 2 DPE-Einheiten pro Kette streuen. Um die Intensitätsverhältnisse der Spektren untereinander vergleichen zu können, wurde in den Auftragsungen jeweils die gleiche Z -Achsenkalibrierung gewählt.

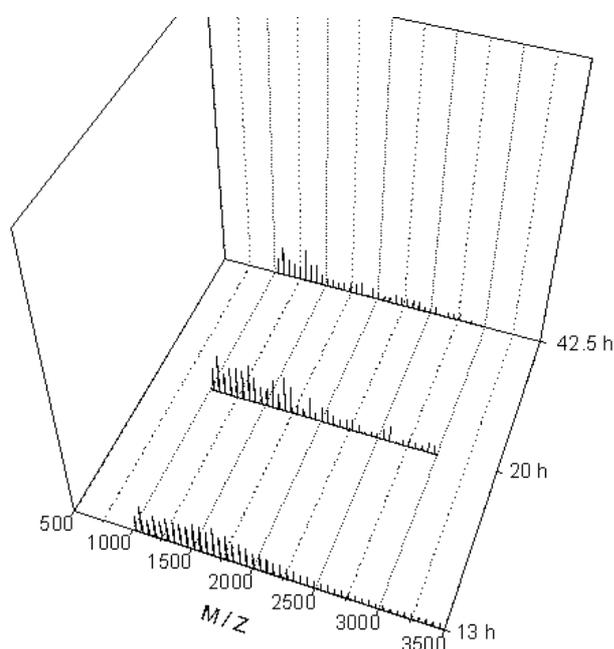


Abb. 4.124: Auftragung der Signale mit einer Restmasse von 4 ± 2 Da (PBd + 0 bzw. 3 DPE) gegen die Zeit, Funktionalisierung mit DPE ohne Additiv, $T_f = 40$ °C

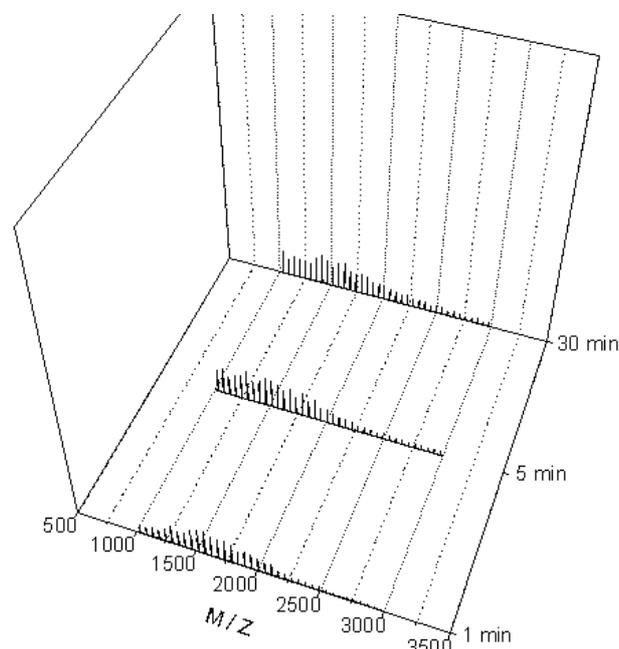


Abb. 4.125: Erklärung siehe Abb. 4.124, Funktionalisierung mit DPE erfolgte in Gegenwart von Lithium-2-methoxyethoxid, $T_f = -10$ °C

Abb. 4.124 und Abb. 4.125 zeigen die Signale mit einer Restmasse = 4 ± 2 Da, die sowohl dem unverkappten, als auch 3-fach verkappten Polybutadien zugeordnet werden können. Ohne das Additiv sieht man nach einer Dauer $t_f = 13$ h noch deutlich einige Signale der unverkappten Polymere, während nach 20 h nur schwache, verrauschte Peaks zu sehen sind, nach 42.5 h sind auch diese fast vollständig im Rauschen verschwunden. Die Funktionalisierung mit dem Additiv verläuft sehr viel schneller, bereits nach 1 min kann man eine sehr starke Abnahme der nicht funktionalisierten Polymere erkennen, die sich nach 5, bzw. 30 min nur noch minimal verstärkt. Besonders interessant ist aber der Umstand, daß hier kein 3-fach verkapptes Polybutadien auftritt und die Verteilung und Intensität der unverkappten Polymerisierungen in beiden Experimenten sehr ähnlich ist.

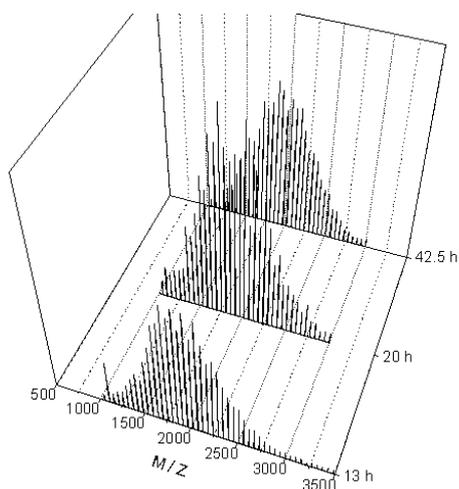


Abb. 4.126: Auftragung der Signale mit einer Restmasse von 22 ± 2 Da (PBd + 1 DPE) gegen die Zeit, Funktionalisierung mit DPE ohne Additiv, $T_f = 40$ °C

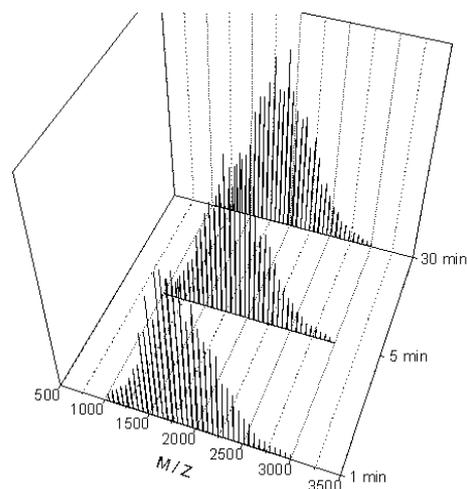


Abb. 4.127: Erklärung siehe Abb. 4.126, Funktionalisierung erfolgte in Gegenwart von Lithium-2-methoxyethoxid, $T_f = -10$ °C

Betrachtet man die zeitliche Entwicklung der einfach verkappten Polymere, so ist ohne Additiv nach 20 h kein Zuwachs mehr zu erkennen, dies ist mit Additiv bereits nach 5 min der Fall. In beiden Fällen handelt es sich um die Hauptserie des Massenspektrums, der weitaus größte Teil der Polymere trägt nur ein Molekül DPE pro Kette. Auch hier findet man eine sehr große Ähnlichkeit der Massenverteilungen. Das gleiche gilt auch für die Signale der 2-fach funktionalisierten Polybutadiene (Abb. 4.128 und Abb. 4.129), in beiden Fällen ist nur eine sehr schwache Serie zu erkennen, die mit der Zeit möglicherweise leicht anwächst. Da die Signale aber nur wenig über dem Rauschen liegen, kann man hierüber keine klare Aussage treffen, sicher ist jedoch, daß nur ein sehr geringer Anteil der Polymere zweifach verkappt und höhere Funktionalisierung nicht nachweisbar ist.

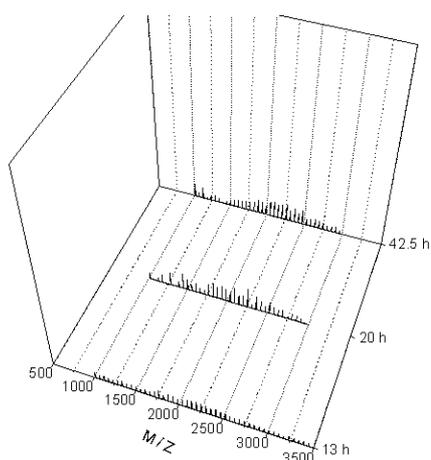


Abb. 4.128: Auftragung der Signale mit einer Restmasse von 40 ± 2 Da (PBd + 2 DPE) gegen die Zeit, Funktionalisierung mit DPE ohne Additiv, $T_f = 40$ °C

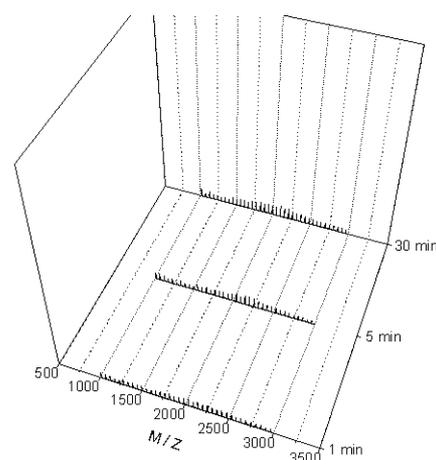


Abb. 4.129: Erklärung siehe Abb. 4.128, Funktionalisierung erfolgte in Gegenwart von Lithium-2-methoxyethoxid, $T_f = -10$ °C

Fasst man die Ergebnisse der Experimente zusammen, so kann davon ausgegangen werden, daß der Funktionalisierungsgrad im wesentlichen vom Restbutadiengehalt im Reaktionssystem abhängt. So

erhält man bei einer Polymerisationsdauer von 2.5 – 3 h einen mittleren Wert von ca. 2 Molekülen DPE pro Polybutadienkette, während bei einer Reaktionsdauer von 5 h bei $T_m = 40\text{ °C}$ nur ein mittlerer Funktionalisierungsgrad von 1.2 gefunden wird. Um die Verkappung zu optimieren, sollte deshalb der Umsatz an Butadien so hoch als möglich getrieben werden, da sich die Entfernung des gasförmigen Restmonomers als sehr schwierig erweist, mehrmaliges Evakuieren der Reaktionslösung scheint nicht zu genügen. Insofern wäre auch eine genaue Reaktionskinetik der Butadienpolymerisation interessant, um den geeigneten Zeitpunkt für den Start der Funktionalisierung herauszufinden. Um einen möglichst geringen Überschuss des teuren 1,1-Diphenylethylens einzusetzen zu müssen ($[DPE]_0 : [I]_0 \leq 2 : 1$), sollte die Polymerisation des Butadiens in Toluol für etwa 5 h bei einer Temperatur $T_m = 40\text{ °C}$ durchgeführt werden.

Die Funktionalisierung mit Lithium-2-methoxyethoxid als Additiv bei Temperaturen $T_f \leq 0\text{ °C}$ ermöglicht ebenfalls eine vollständige Funktionalisierung des lebenden Polybutadiens mit nahezu identischer Produktverteilung. Im Gegensatz zur Verkappung ohne Additiv ist die Reaktion aber nach 5 - 30 min abgeschlossen und die Reaktionslösung kann direkt mit MMA im Strömungsrohr-Reaktor zu Blockcopolymeren umgesetzt werden, die Zeitersparnis beträgt somit ca. einen Tag. Möglicherweise läßt sich die starke Aktivierung der lebenden Polybutadienzentren in Toluol durch das Alkoxyalkoxid auch zu einer Polymerisation von Butadien bei Temperaturen unterhalb des Siedepunktes des Monomers nutzen. Damit kann eventuell der Restmonomergehalt im Reaktor stark abgesenkt werden, da das gasförmige Monomer an der kalten Reaktionslösung kondensiert und dadurch für die Polymerisation zugänglich wird. Dadurch könnte zum einen eine schnellere Butadienpolymerisation mit höheren Monomerumsätzen erreicht werden und infolge dessen auch der Überschuss an DPE weiter verringert. Diesem Experiment müßten sich jedoch auch Untersuchungen anschließen, wie sich das Alkoxyalkoxid auf die Mikrostruktur des Polybutadiens auswirkt, in polaren Medien ist mit einer verstärkten Bildung von 1,2-Polybutadien zu rechnen, was in vielen Fällen jedoch nicht erwünscht ist.

Wie die Funktionalisierungsversuche mit DPE zeigen, scheint das Additiv prinzipiell gut geeignet zu sein, um anionisch hergestellte Polymere in unpolaren Lösungsmitteln zu aktivieren und damit eine Funktionalisierung derselben in hohen Ausbeuten zu ermöglichen.

Die Ergebnisse zeigen jedoch keine Erklärung für die niedrige Initiatoreffektivität der verkappten Polybutadien-Makroinitiatoren in der MMA-Polymerisation. Da der Funktionalisierungsgrad nahe 100 % liegt, können Nebenreaktionen wie Übertragung auf das Lösungsmittel oder Angriff an der Carbonylgruppe des Methylmethacrylat nach der Funktionalisierung nahezu ausgeschlossen werden, die Reaktivität des Makroinitiators ist dafür zu gering. Falls jedoch bereits vorher Übertragung auf eine niedermolekulare Substanz stattfindet, ist diese in der MALDI-TOF-Massenspektroskopie auch nur schwer detektierbar, da im niedermolekularen Bereich meist massive Stör-

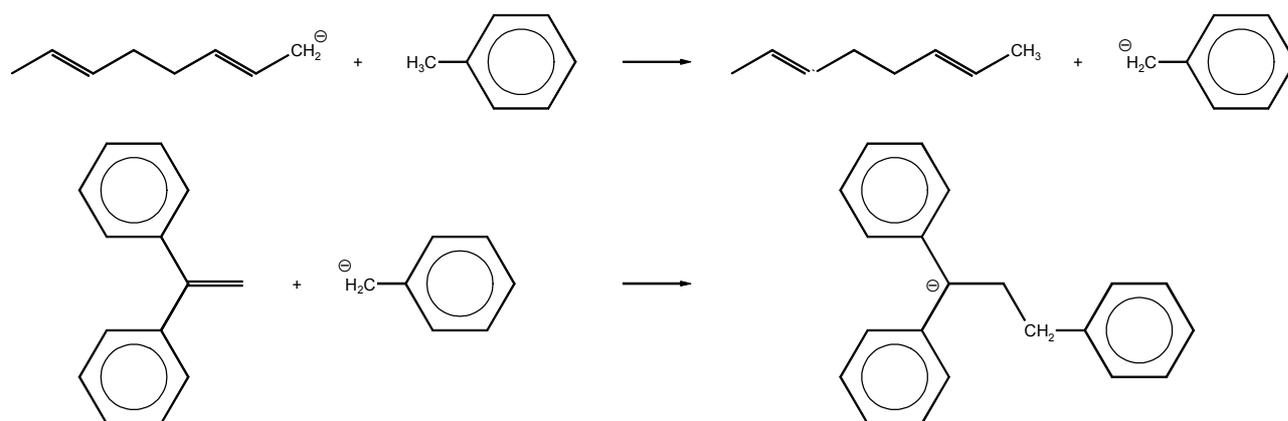
signale, verursacht durch die verwendete Matrixsubstanz, vorhanden sind. Der Funktionalisierungsschritt selbst hat wahrscheinlich keine Schuld an der geringen Initiatoreffektivität, diese scheint entweder in früheren oder späteren Reaktionsschritten verursacht zu werden.

4.2.5. Untersuchung der Nebenreaktionen in der Blockcopolymerisation von 1,3-Butadien und Methylmethacrylat mit Lithium-2-methoxyethoxid in Toluol

Wie bereits in Kapitel 4.2.3 geschildert, treten bei der Blockcopolymerisation von MMA mit einem Polystyrol-*b*-Polybutadien-Makroinitiator in Toluol in Gegenwart von Lithium-2-Methoxyethoxid verschiedene Probleme im Reaktionssystem auf. Hier sind vor allem die niedrige Blockeffektivität $f \leq 0.5$ und die Bildung eines Homopolymers, gestartet durch einen niedermolekularen Initiator, zu nennen, wobei die niedrige Initiatoreffektivität allerdings das Hauptproblem darstellt.

Als Ursache für diese Probleme sind verschiedene Möglichkeiten denkbar, die zum Teil für beide Probleme eine Erklärung in sich tragen. Damit das Homopolymer gebildet werden kann, muß im Verlauf der Reaktion entweder ein niedermolekularer Initiator gebildet, oder mit einer der Reagenzien zugegeben worden sein. Die einzigen Lösungen, die anionische Verbindungen enthalten, sind die Reaktionslösung selbst, bzw. die Funktionalisierungslösung, welche das Alkoxyalkoxid und DPE enthält, aber auch bedingt durch die Herstellung Butyllithium, bzw. Benzyllithium enthalten kann, wenn der Alkohol zu stark übertitriert wurde. Da der Lösung als Indikator eine geringe Menge DPE zugesetzt wurde, die bei Beendigung der Reaktion des Butyllithium mit dem Alkohol eine starke Rotfärbung der Lösung hervorruft, kann eine derartige Übertitrierung aber ausgeschlossen werden, da die Additivlösung nur einen gelblichen, bis schwachroten Farbton zeigte. Ebenfalls recht sicher ausgeschlossen werden kann eine Übertragungsreaktion des Polybutadiens auf das Lösungsmittel während der Funktionalisierung mit dem DPE / LiOEM -Gemisch, da die MALDI-TOF-Spektren nach der längsten Reaktionszeit so gut wie keine Signale des unfunktionalisierten Polymers mehr aufweisen. Hätten diese Ketten ihre Ladung in großem Maße auf eine niedermolekulare Substanz übertragen, so müßten diese unverkappten, abgebrochenen Ketten auch in den Proben nach 30 min Reaktionsdauer zu sehen sein, was aber nicht der Fall ist. Findet die Übertragung aber erst nach einer erfolgten Anlagerung von DPE statt, kann sie später im Massenspektrum nicht von den Ketten unterschieden werden, die bei Abbruch der Lösung mit Methanol noch aktiv waren. Allerdings ist es recht unwahrscheinlich, daß nur die verkappten Polymere ein Tendenz zu Transferreaktionen besitzen, während die unverkappten Polybutadiene dies nicht tun. Außerdem zeigten Untersuchungen, daß diese Reaktion in Ethylbenzol nur sehr langsam stattfindet¹⁰⁴, die Gegenwart des Alkoxyalkoxids könnte jedoch eine Beschleunigung der Übertragung bewirken. Falls die Übertragung auf Toluol stattfindet, so ist eine Weiterreaktion des entstehenden Benzyllithiums mit DPE unter Bildung von 1,1,3-Triphenylpropyllithium⁵⁴ wahr-

scheinlich, welches dann als niedermolekularer Initiator die MMA-Homopolymerisation starten könnte (Schema 4.7).



Schema 4.7: Mögliche Bildung des Nebeninitiators 1,1,3-Triphenylpropyllithium

Eine weitere Möglichkeit, die nicht ganz von der Hand zu weisen ist, ist die Initiierung des Methylmethacrylats durch das Additiv selbst, obwohl der Startschritt für die Polymerisation von MMA mit Alkoholaten normalerweise sehr langsam ist⁸⁸. Es könnte hier aber eine Art von Autokatalyse vorliegen, in der der Initiator selbst den Startschritt beschleunigt und somit zur Initiierung befähigt wird.

Für die niedrigen Blockeffektivitäten können ebenfalls mehrere Gründe vorliegen. Der Trivialfall stellt Verunreinigungen im Reaktorsystem dar, da in diesem Reaktor mit anderen Reaktionssystemen aber annähernd 100 % ige Initiatoreffektivitäten erzielt werden konnten⁶³, scheidet diese einfache Erklärung wahrscheinlich aus. Nebenreaktionen, die aus einer unvollständigen Funktionalisierung des Polybutadien-Blocks mit DPE herrühren, wie z.B. die bereits angesprochene Bildung von Vinylketon-Makromonomer durch einen Angriff auf das MMA unter Freisetzung von Methanolat-Anionen, sind nach den Ergebnissen der massenspektroskopischen Untersuchungen ebenfalls sehr unwahrscheinlich. Eine andere, jedoch ziemlich hypothetische Erklärung basiert auf der Annahme, daß der Initiator durch Aggregation zum Teil in einer inaktiven Form vorliegt, während der Rest eine sehr aktive Spezies bildet. Ist der Austausch zwischen beiden Formen sehr viel langsamer als die Polymerisationsgeschwindigkeit der aktiven Polymerketten, so kann unter Umständen das gesamte Monomer verbraucht sein, bevor die inaktive Spezies zur aktiven umgewandelt wurde. Einige dieser Aspekte wurden in den nachfolgenden Experimenten näher untersucht.

4.2.5.1. Auswirkung der Funktionalisierungstemperatur auf die Blockcopolymerisation

Obwohl die vorherigen Ergebnisse gezeigt haben, daß anhand der Funktionalisierungsprodukte keine Rückschlüsse auf Nebenreaktionen während der Verkappung gezogen werden können, kann nicht unbedingt davon ausgegangen werden, daß keine Auswirkungen auf die anschließende Polymerisation mit Methylmethacrylat bestehen. Möglicherweise wirkt sich eine tiefere Funktional-

lisierungstemperatur auf die Blockcopolymerisation mit MMA positiv aus, z.B. indem die Bildung von PMMA-Homopolymeren vermindert wird. Deshalb wurde ein Blockcopolymerisation durchgeführt, bei der die Funktionalisierungstemperatur T_f auf -20 °C abgesenkt wurde, Tab. 4.27 zeigt die Reaktionsbedingungen die während des Experiments verwendet wurden.

Tab. 4.27: Synthese von BM-Diblock-Copolymeren in Toluol, Initiator = Butyllithium, Verhältnis $[P^*] / [DPE] \geq 1 : 5$ (Endfunktionalisierung des SB-Diblocks bei $T_f = -20\text{ °C}$), Verhältnis $[P^*] / \text{Additiv} \geq 1 : 5$ (MMA-Polymerisation)

Monomer	$[I]_0^{\text{a)}$ (mol/l)	$[M]_0$ (mol/l)	T_m (° C)	$t_{\text{max}}^{\text{b)}$ (s)	$x_{p, \text{max}}$	$M_n^{\text{c)}$ (g/mol)	$M_w / M_n^{\text{c)}$	$f_{\text{max}}^{\text{d)}$
Butadien	0.0027	1.02	+40	18000	1.0	22500	1.10	0.91
MMA	0.0012	0.21	-20	0.42	1.0	35200	1.15	0.48
MMA	0.0012	0.21	0	0.42	1.0	34700	1.18	0.46

- a) Initiatorkonzentration für MMA berechnet aus $0.5 \cdot [I]_0$ des Polybutadien-Precursors (wird im FTR durch die Monomerzuführung auf die Hälfte verdünnt), gewichtet mit der Initiatoreffektivität f des Polybutadiens.
 b) Reaktionsdauer für das angegebene Monomers (FTR: maximale Reaktionszeit).
 c) Molekulargewichte bestimmt durch eine universelle Kalibrierung mittels GPC-Viskositäts-Kopplung.
 d) $f(\text{PBd-Precursor}) = M_n(\text{exp.}) / M_n(\text{th.})$, $f(\text{Blockcopolymer})$ wurde bestimmt aus dem Korrekturfaktor der benötigt wird, um die Precursorfläche möglichst exakt unter die Fläche des Blockcopolymeren zu legen (siehe Kap. 4.2.2.3).

Betrachtet man die Eluogramme der resultierenden Blockcopolymeren, so erkennt man in beiden Fällen, daß wiederum ein beträchtlicher Teil des Polybutadienprecursors kein MMA angelagert hat. Die Blockeffektivität f liegt hier für beide Mischtemperaturen $T_m = -20$ und 0 °C knapp unterhalb 50 % und damit nur unwesentlich höher als in dem Triblock-Experiment mit einer Funktionalisierungstemperatur $T_f = 0\text{ °C}$ ($f = 0.45$, bzw. 0.38 , siehe Kap. 4.2.3). Auf die Blockeffektivität f hat eine Absenkung der Funktionalisierungstemperatur anscheinend nur wenig oder gar keinen Einfluß.

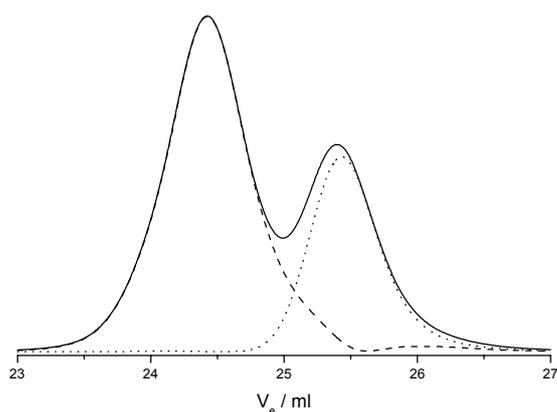


Abb. 4.130: Nach Gl. 4.8 gewichtete GPC-Eluogramme des PBd-Precursors (---), des Polybutadien-MMA-Diblock-Copolymers (—) und das Differenzeluogramm (---), $T_m = -20\text{ °C}$, $f(\text{PBd}) = 0.91$, $f(\text{PBd-PMMA}) = 0.48$

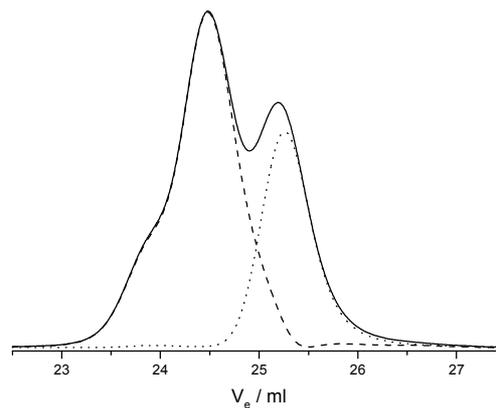


Abb. 4.131: Beschreibung siehe Abb. 4.130 $T_m = 0\text{ °C}$, $f(\text{PBd}) = 0.91$, $f(\text{PBd-PMMA}) = 0.46$

Bei der höheren Mischtemperatur ($T_m = 0\text{ °C}$) verläuft die MMA-Polymerisation nicht ohne Nebenreaktionen, man erhält ein bimodales Blockcopolymer, was auf zwei unterschiedlich schnell wachsende aktive Spezies hinweist. Die Zeit-Umsatz-Auftragungen 1. Ordnung sind für beide

Polymerisationen linear und somit können Abbruchreaktionen ausgeschlossen werden. Desweiteren findet man auch hier bei niedrigen MMA-Umsatz Signale eines Polymers, welches von einem niedermolekularen Initiator gestartet wurde und im Laufe der Reaktion in die Peaks von Precursor und Blockcopolymer hineinwächst (Abb. 4.132).

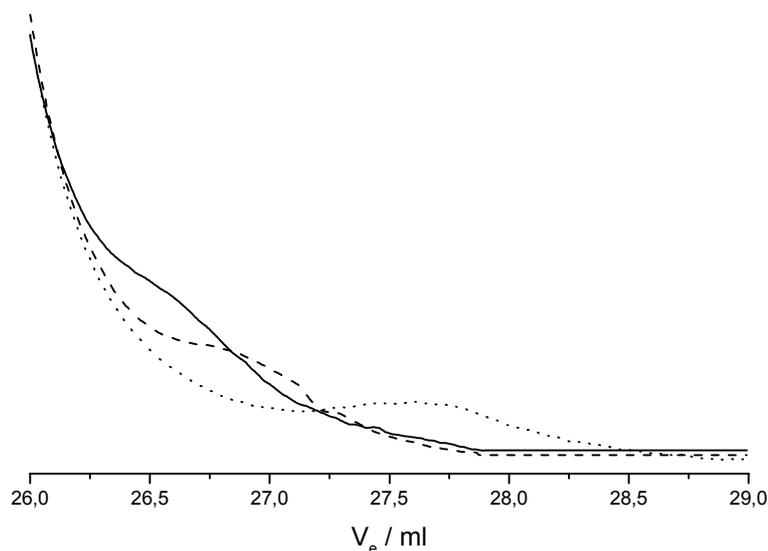


Abb. 4.132: Neu gebildetes Polymer an der niedermolekularen Flanke des Polybutadien-Precursors, Umsatz an Methylmethacrylat $x_p = 0.65$ (···), 0.89 (---) und 1.0 (—)

Die Menge an gebildeten Homopolymer ist allerdings deutlich geringer als in den Polymerisationsexperimenten, in denen bei einer Temperatur $T_f = 0$ °C mit DPE verkappt wurde, eine Funktionalisierung bei niedrigeren Temperaturen scheint die Bildung des Homopolymers möglicherweise zu verringern. Dies könnte ein Indiz dafür sein, daß vielleicht doch in geringen Maße eine Übertragung von Polybutadienyllithium auf das Lösungsmittel zu Beginn der Funktionalisierung mit DPE in Gegenwart des Alkoxyalkoxid abläuft. Allerdings kann kein direkter Gang für eine wesentlich Verringerung der Menge an Homopolymer und ein Ansteigen der Blockeffektivität durch eine Absenkung der Temperatur während des Verkappens gefunden werden, der deutlich erhöhte Versuchsaufwand lohnt sich insofern kaum.

4.2.5.2. Sequentielle Funktionalisierung des Polybutadien-Precursors

In diesem Experiment wurde die Endfunktionalisierung über einen Zeitraum von 24 h nach Beendigung der Butadien-Polymerisation (5 h bei 40 °C) bei $T_f = 40$ °C ohne jegliche Additive durchgeführt, dann das Alkoxyalkoxid nach Abkühlung der Reaktionslösung auf -20 °C zugesetzt und die Lösung anschließend schnellstmöglich zur MMA-Polymerisation eingesetzt. Die verwendeten Mischtemperaturen betragen wie im vorigen Experiment $T_m = -20$ und 0 °C. Die Zeit-Umsatz-Auftragungen 1.Ordnung der MMA-Polymerisation sind hier ebenfalls linear und die apparenten Geschwindigkeitskonstanten k_{app} ähnlich. Dies läßt darauf schließen, das die Art der Durchführung der Endfunktionalisierung keinen Effekt auf die Kinetik der anschließenden Poly-

merisation hat und das in beiden Versuchen in etwa die gleiche Anzahl von aktiven Zentren vorhanden sein sollten und damit die Ergebnisse gut vergleichbar.

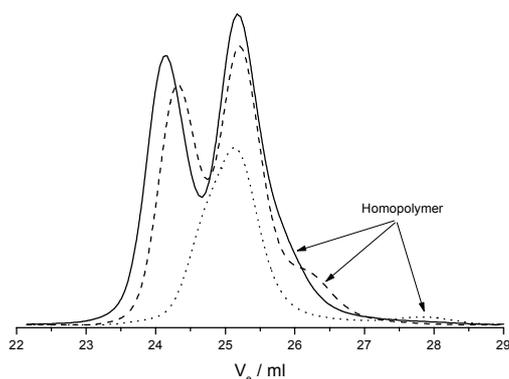


Abb. 4.133: Flächennormierte und umsatzgewichtete GPC-Eluogramme von PBd-PMMA-Blockcopolymeren

$T_m = -20\text{ °C}$, Universelle Viskositätskalibrierung

$$x_p = 0.40, M_n = 19400, D = 1.37 (\cdots)$$

$$x_p = 0.85, M_n = 26200, D = 1.19 (---)$$

$$x_p = 0.99, M_n = 31400, D = 1.21 (—)$$

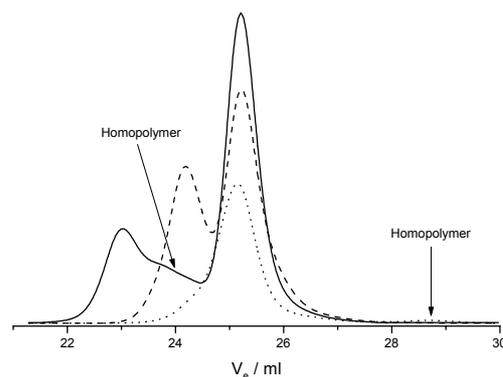


Abb. 4.134: Flächennormierte und umsatzgewichtete GPC-Eluogramme von PBd-PMMA-Blockcopolymeren

$T_m = 0\text{ °C}$, Universelle Viskositätskalibrierung

$$x_p = 0.39, M_n = 19100, D = 1.43 (\cdots)$$

$$x_p = 0.89, M_n = 27800, D = 1.21 (---)$$

$$x_p = 0.99, M_n = 31500, D = 1.43 (—)$$

Betrachtet man die Eluogramme der Blockcopolymeren, so findet man auch hier bei beiden Reaktionstemperaturen deutliche Spuren eines Homopolymeren, das in die Peaks des Polybutadien-Precursors und Blockcopolymeren wächst. Bestimmt man die Blockeffektivität, so erhält man Werte von $f = 0.33$ ($T_m = -20\text{ °C}$) und $f = 0.13$ für eine Mischtemperatur $T_m = 0\text{ °C}$. Allerdings sind diese Werte nur Minimalwerte, da das Homopolymer zumindest teilweise unter der Fläche des Precursors im Blockcopolymer liegt und somit die Blockeffektivität zu niedrigeren Werten hin verfälscht, die wahren Blockeffektivitäten liegen also etwas höher. Dennoch kann man klar sagen, daß die Endfunktionalisierung ohne Additiv keine Verbesserung, sondern eine Verschlechterung des Polymerisationsergebnisses bewirkt hat, die Blockeffektivität ist um das 1.5 bis 3 fache gesunken. Zudem lässt die relativ große Menge an Homopolymer darauf schließen, daß mit steigender Temperatur und Dauer des Funktionalisierungsprozesses eine verstärkte Bildung von Homopolymer bewirkt wird. Dies könnte darauf hindeuten, daß die Übertragung von lebenden, unverkappten, Polybutadienketten auf das Lösungsmittel den niedermolekularen Initiator erzeugt, der dann später wiederum das MMA startet. Um diesen Effekt zu minimieren, sollte die Zeit, in der das unfunktionalisierte Polybutadien in Kontakt mit dem Lösungsmittel Toluol steht, möglichst kurz gehalten werden (kurze Polymerisations- und Funktionalisierungsdauer). Dies steht jedoch leider im Gegensatz zu der Forderung, möglichst hohe Umsätze an Butadien zu erzielen, um so den benötigten Überschuß an DPE zu minimieren. Die Funktionalisierung in Gegenwart von Lithium-2-methoxyethoxid ist somit möglicherweise sogar die bessere Methode, da hier eine sehr schnelle Verkappung stattfindet, welche die Reaktivität der Kettenenden stark senkt und damit eine Übertragung auf das Lösungsmittel verhindern sollte.

4.2.5.3. Blockcopolymerisation von 1,3-Butadien und MMA im Rührreaktor

Ein der diskutierten Gründe für die niedrige Initiatoreffektivität $f \approx 0.5$ sind die relativ schlechten Reinigungsmöglichkeiten der zum Strömungsrohr-Reaktor zugehörigen Apparaturen. Um einen Abbruch des Makroinitiators durch Restverunreinigungen im Reaktorsystem ausschließen zu können, wurde die gesamte Blockcopolymerisation ausschließlich im Rührreaktor durchgeführt. Da sich dieser sehr gut reinigen läßt, sollten größere Mengen an protischen Verunreinigungen im Reaktor ausgeschlossen sein, alle Reagenzien und Versuchsgeräte wurden außerdem besonders sorgfältig gereinigt und getrocknet. Zusätzlich wurde die MMA-Polymerisation einmal mit einem ca. 4 Wochen alten Additiv durchgeführt, welches einmal unbehandelt und einmal mit Butyllithium austitriert eingesetzt wurde, sowie mit einem Additiv, welches am Versuchstag frisch hergestellt wurde. Die Konzentration der Additivilösung betrug in allen Fällen 0.5 mol/l. Die Endfunktionalisierung wurde über einen Zeitraum von 30 min mit einem DPE / Alkoxyalkoxid-Gemisch bei einer Temperatur $T_f = -20$ °C durchgeführt, anschließend wurde das MMA bei einer Reaktionstemperatur von -20 °C innerhalb von 1 s zugeschossen. Tab. 4.28 enthält die Versuchsbedingungen, die während dieser Experimente eingestellt wurden.

Tab. 4.28: Synthese von Pbd-PMMA-Diblock-Copolymeren im Rührreaktor in Toluol, Initiator = *n*-Butyllithium, Verhältnis [DPE] / [I]₀ ≥ 1 : 5, Verhältnis Additiv / [I]₀ ≥ 1 : 5 (MMA-Polymerisation), $T_f = -20$ °C

a.) Verwendung des unbehandelten Additivs, Alter des Reagenz 1 Monat

Monomer	[I] ₀ ^{a)} (mol/l)	[M] ₀ (mol/l)	T_m (°C)	t_{max} ^{b)} (s)	$x_{p, max}$	M_n ^{c)} (g/mol)	M_w / M_n ^{c)}	f_{max} ^{d)}
Butadien	0.0027	1.02	+40	18000	1.0	19300	1.12	1.07
MMA	0.0029	0.39	-20	60	1.0	26400 (56400)	1.54 (1.22)	0.34

b.) Additiv wurde vor Versuchsbeginn in der Glove-Box mit *n*-BuLi bis zur leichte Rotfärbung austitriert, Alter 1 Monat

Monomer	[I] ₀ ^{a)} (mol/l)	[M] ₀ (mol/l)	T_m (°C)	t_{max} ^{b)} (s)	$x_{p, max}$	M_n ^{c)} (g/mol)	M_w / M_n ^{c)}	f_{max} ^{d)}
Butadien	0.0027	1.02	+40	18000	1.0	21100	1.16	1.02
MMA	0.0028	0.39	-20	60	1.0	37000 (73800)	1.47 (1.18)	0.36

c.) Additiv wurde vor Versuchsbeginn in der Glove-Box frisch hergestellt

Monomer	[I] ₀ ^{a)} (mol/l)	[M] ₀ (mol/l)	T_m (°C)	t_{max} ^{b)} (s)	$x_{p, max}$	M_n ^{c)} (g/mol)	M_w / M_n ^{c)}	f_{max} ^{d)}
Butadien	0.0027	1.02	+40	18000	1.0	22600	1.13	0.96
MMA	0.0026	0.39	-20	60	1.0	37200 (76500)	1.45 (1.17)	0.38

- Initiatorkonzentration für MMA berechnet aus [I]₀ des Polybutadien-Precursors gewichtet mit der Initiatoreffektivität f des Polybutadiens, Verdünnung durch Zugabe von Additiv und Monomer wurde nicht berücksichtigt.
- Reaktionsdauer für das angegebene Monomers (FTR: maximale Reaktionszeit).
- Molekulargewichte bestimmt durch eine universelle Kalibrierung mittels GPC-Viskositäts-Kopplung, in Klammer finden sich die Werte für den hochmolekularen Peak ermittelt durch Abschneiden des Precursors.
- $f(\text{PPd-Precursor}) = M_n(\text{exp.}) / M_n(\text{th.})$, $f(\text{Blockcopolymer})$ wurde bestimmt aus dem Korrekturfaktor der benötigt wird, um die Precursorfläche möglichst exakt unter die Fläche des Blockcopolymer zu legen (siehe Kap. 4.2.2.3).

Abb. 4.135 zeigt exemplarisch die nach Gl. 4.8 gewichteten Eluogramme des Blockcopolymeren für das Experiment mit frisch hergestellten Additiv. Der Precursor läßt sich gut mit dem Restprecursor des Blocks zur Deckung bringen, im Differenzeluogramm findet man kaum Spuren von Restprecursor, so daß die Bestimmung der Blockeffektivitäten wenig fehlerbehaftet sein sollte. Betrachtet man das "reine" Blockcopolymer, so erkennt man einen sehr breiten, hochmolekularen Peak, dem im niedermolekularen Bereich ein enges Polymersignal überlagert ist. Diese ungewöhnliche Signalform läßt sich dadurch erklären, daß die Mischzeit t_m im Rührreaktor bedeutend größer als die Halbwertszeit $t_{1/2}$ der Polymerisation ist. An der Eintrittsstelle des Monomerlösung in die Reaktionslösung wird der größte Teil des Monomers bereits verbraucht, bevor eine homogene Mischung vorliegt und alle aktiven Kettenenden mit der gleichen Wahrscheinlichkeit Monomer anlagern können. So bilden sich wenige sehr lange Polymerketten und es resultiert eine breite MGV bis die Lösung komplett durchmischt ist, nun wachsen alle lebenden Ketten und es entsteht der relativ enge Peak im niedermolekularen Bereich des Eluogramms, da jetzt eine Gleichverteilung auf alle Polymere gegeben ist und somit alle Precursormoleküle wachsen können.

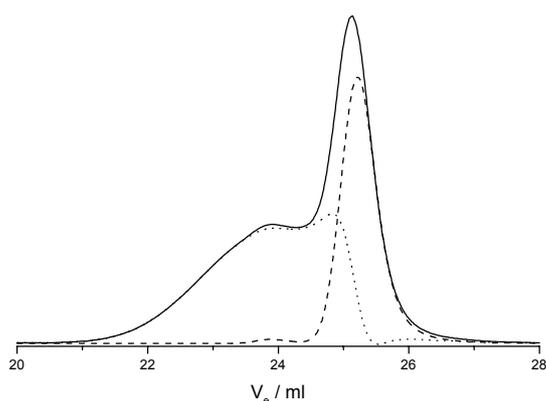


Abb. 4.135: Nach Gl. 4.8 gewichtete Eluogramme des PBD-Precursors (---), des PMMA-Blockcopolymeren (—) und der Differenz der Signale (···), Additiv LiOEM frisch hergestellt

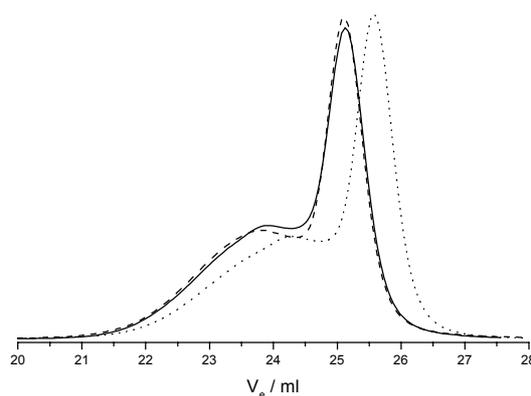


Abb. 4.136: Flächennormierte Eluogramme von PBD-block-PMMA-Copolymeren hergestellt im Rührreaktor, Additiv LiOEM unbehandelt (···), am Versuchstag mit BuLi austitriert (---) bzw. frisch hergestellt (—)

Schaut man sich die Ergebnisse der Polymerisationen an (Abb. 4.136), so findet man prinzipiell keine Veränderung in den Eluogrammen durch die verschiedenen Versuchsbedingungen, die Polymerpeaks sind von der Form her einander sehr ähnlich. Auch die Blockeffektivitäten sind mit $f = 0.34$, 0.36 und 0.38 als nahezu identisch anzusehen, bestenfalls kann man eine leichte Tendenz zur Vergrößerung der Effektivität durch Erhöhung der Sauberkeit und Verwendung frischer Reagenzien erkennen.

Dadurch, daß die Versuche im Rahmen des experimentellen Fehlers aber nahezu gleich sind, kann umgekehrt ziemlich sicher ausgeschlossen werden, daß die niedrige Blockeffektivität durch die Verwendung des Strömungsrohr-Reaktors oder durch die Reagenzien verursacht wird, es müssen

also andere Gründe hierfür existieren. Ein mögliche Teilursache könnte die Übertragung des lebenden Polybutadiens auf das Lösungsmittel unter Bildung eines Nebeninitiators sein, die Versuchsergebnisse aus Kap. 4.2.5.2 deuten darauf hin, daß diese Reaktion bei sehr langen Funktionalisierungszeiten und höheren Temperaturen ($T_f = 40\text{ °C}$) abläuft.

Sind die Temperaturen und Reaktionszeiten aber niedrig, so haben die sonstigen Reaktionsparameter der Endfunktionalisierung und anschließenden Polymerisation (z.B. Art des Reaktors, Güte der Reagenzien) keinen nennenswerten Einfluß auf die Blockeffektivität. Da nunmehr kaum noch äußere Gründe für das beobachtete Phänomen denkbar sind, liegt der Schluß nahe, daß die Ursache wahrscheinlich in der Chemie des Reaktionssystem selbst liegt. Betrachtet man die Ergebnisse der Homopolymerisation, so fällt auf, daß hier meistens auch nur eine Initiatoreffektivität $f \approx 0.5 \pm 0.2$ erzielt wurde^{50,56}. Interessant ist in diesem Zusammenhang, daß die höchsten Effektivitäten durch eine Zugabe von einigen Volumenprozent THF erreicht wurden^{54,56}, ein Lösungsmittel, welches eine deutlich stärkere Koordinationsfähigkeit als Toluol hat. Möglicherweise bilden sich in reinem Toluol stabile Aggregate aus zwei lebenden Kettenenden, bzw. Initiator-molekülen, von denen ein Molekül schlafend und somit deaktiviert ist. Vielleicht können THF-Moleküle einen Teil dieser Aggregate aufbrechen oder zumindest so lockern, daß die effektive Anzahl an aktiven Spezies erhöht wird und damit auch eine Erhöhung der Initiatoreffektivität einhergeht. Handelt es sich dabei um einen Gleichgewichtsprozeß, so muß der Austausch zwischen dem aktiven und inaktiven Molekül so langsam sein, daß im Prinzip nur die eine Spezies Monomer anlagern kann. Dies könnte auch die beobachtete Oligomerenbildung erklären, die in der Homopolymerisation von MMA mit diesem System teilweise beobachtet wurde^{54,56} und die ebenfalls durch den Zusatz von THF zur Reaktionslösung reduziert werden konnte.

Um diese Vermutung näher zu untersuchen, wurde ein Polybutadien-b-PMMA-Copolymer mit einem niedermolekularen Polybutadien-Precursor unter den üblichen Versuchsbedingungen (siehe Tab. 4.29) hergestellt. Die Polymere wurden mittels GPC-Chromatographie charakterisiert und der unreaktierte Polybutadien-Precursor des Blockcopolymeren zusätzlich einer Untersuchung durch MALDI-TOF-Massenspektroskopie unterzogen.

Tab. 4.29: Synthese eines PBd-PMMA-Diblock-Copolymeren zur Untersuchung mittels MALDI-TOF-MS, Initiator = Butyllithium, Polymerisation des Butadien bei $T = 40\text{ °C}$ für 5h, Verkappungsdauer 30 min bei $T_f = -20\text{ °C}$ in Gegenwart von Alkoxyalkoxid, Verhältnis $[P^*] / [DPE] / \text{Additiv} = 1 : 5 : 5$, Polymerisation von MMA bei $T_m = -20\text{ °C}$ im Strömungsrohrreaktor

Monomer	$[I]_0^{\text{a)}$ (mol/l)	$[M]_0$ (mol/l)	T_m (°C)	$t_{\text{max}}^{\text{b)}$ (s)	$x_{p, \text{max}}$	$M_n^{\text{c)}$ (g/mol)	$M_w / M_n^{\text{c)}$	$f_{\text{max}}^{\text{d)}$
Butadien	0.0053	0.31	+40	18000	1.0	5000	1.15	0.63
MMA	0.0017	0.42	-20	0.252	1.0	21900	1.62	0.88

Erklärungen zu Tab. 4.29 siehe nächste Seite.

- Initiatorkonzentration für MMA berechnet aus $0.5 \cdot [I]_0$ des Polybutadien-Precursors gewichtet mit der Initiator-effektivität f des Polybutadiens.
- Reaktionsdauer für das angegebene Monomer (FTR: maximale Reaktionszeit).
- Molekulargewichte bestimmt durch eine universelle Kalibrierung mittels GPC-Viskositäts-Kopplung, für den niedermolekularen Precursor sind die Bedingungen für die universelle Kalibrierung nicht streng erfüllt und der Wert für M_n deshalb mit einem großen Fehler behaftet.
- $f(\text{PBd-Precursor}) = M_n(\text{exp.}) / M_n(\text{th.})$, $f(\text{Blockcopolymer})$ wurde bestimmt aus dem Korrekturfaktor der benötigt wird, um die Precursorfläche möglichst exakt unter die Fläche des Blockcopolymer zu legen (siehe Kap. 4.2.2.3).

Die Zeit-Umsatz-Kurven 1. Ordnung sind in diesem Experiment linear, Abruch während der Polymerisation kann also auch hier ausgeschlossen werden. Dennoch erhält man, wie bereits in einigen vorherigen Experimenten auch, ein bimodales Blockcopolymer, diesmal jedoch mit einer ziemlich hohen Blockeffektivität $f = 0.88$ (Abb. 4.137).

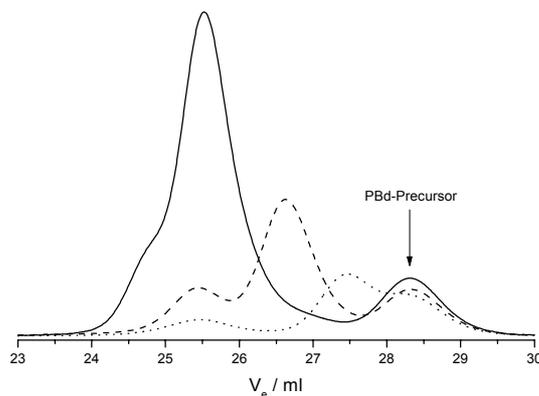


Abb. 4.137: Flächennormierte und umsatzgewichtete GPC-Eluogramme von PBd-b-PMMA-Copolymeren,

$T_m = -20 \text{ }^\circ\text{C}$, GPC-Auswertung mit Precursor

$$x_p = 0.27, M_n = 10500, D = 1.61 (\cdots),$$

$$x_p = 0.53, M_n = 14100, D = 1.54 (---),$$

$$x_p = 1.0, M_n = 21900, D = 1.62 (—)$$

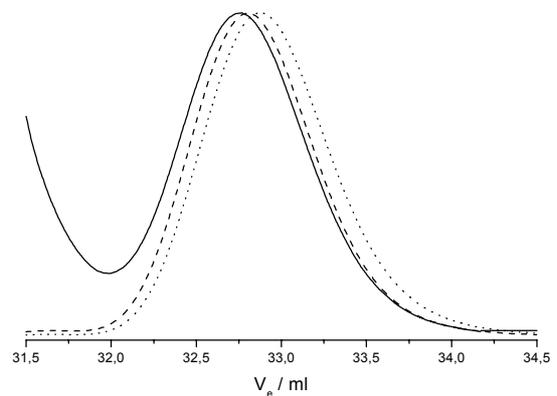


Abb. 4.138: Höhennormierte GPC-Eluogramme der Polybutadien-Precursoren, vor der Verkappung (\cdots), nach der Verkappung mit DPE ($---$) und nach der Blockcopolymerisation mit MMA ($x_{p,\text{MMA}} = 1$) ($-$)

Für die überdurchschnittlich hohe Blockeffektivität in diesem Experiment gibt es keine plausible Erklärung, ob die Precursurlänge dafür verantwortlich ist, kann anhand der Daten nicht entschieden werden. Normalerweise zeigen sowohl größere Precursoren als auch DPE, der Grenzfall für einen Precursor mit einem Polymerisationsgrad $P_n = 0$, eine ähnliche Initiatoreffektivität $0.4 \leq f \leq 0.6$, was gegen eine Abhängigkeit der Initiatoreffektivität f von der Precursurlänge spricht, andererseits kann die Effektivität auch durch ein Maximum laufen. Betrachtet man die Eluogramme des Polybutadien-Precursors (Abb. 4.138), so fällt deutlich eine leichte Verschiebung des Peakmaximums des unreaktierten Precursors im Polybutadien-b-PMMA-Copolymer zu höheren Molekulargewichten (kleinere Elutionsvolumina) auf, handelt es sich hierbei nicht um eine Ungenauigkeit der GPC, so sollten zumindest einige MMA-Einheiten angelagert worden sein.

Die MALDI-TOF-Massenspektren (Kratos MALDI 4, Dithranol, Cu^+) des unverkappten und verkappten Precursors vor der MMA-Zugabe zeigen keine große Abweichung von den vorher gezeigten Spektren bei gleichen Versuchsbedingungen (siehe Abb. 4.125, Abb. 4.127 und Abb.

4.129), man findet hauptsächlich einfach funktionalisiertes Polybutadien, wenig zweifach verkapptes und eine geringe Menge an unverkappten Polymer ($\leq 5\%$). Interessant ist hingegen das Spektrum des unreaktierten Polybutadien-Precursors im Polybutadien-*b*-PMMA-Copolymer, der mittels einer präparativen GPC vom Blockcopolymer abgetrennt wurde.

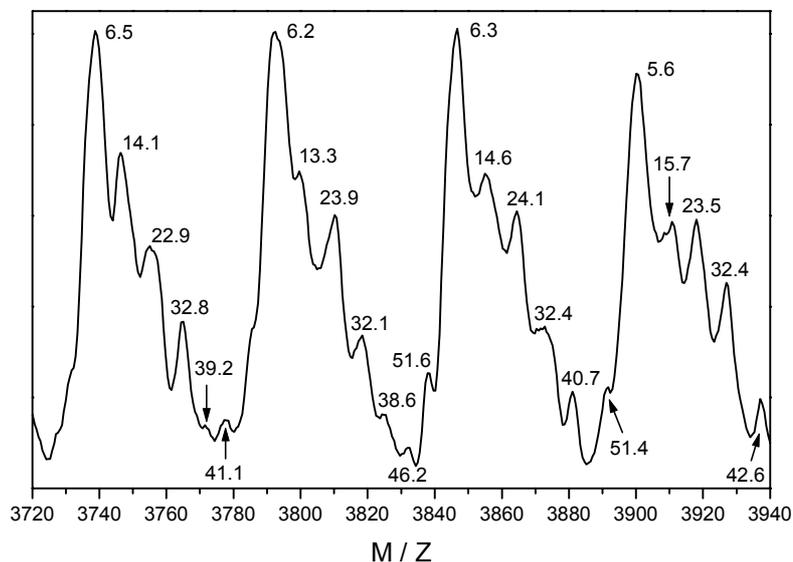


Abb. 4.139: Ausschnitt des MALDI-TOF-Massenspektrums von unreaktiertem Polybutadien-Precursor in einem Polybutadien-*b*-PMMA-Copolymer ($x_{p,MMA} = 1$), Kratos MALDI 4, Dithranol, Cu^+

In Tab. 4.30 sind die Restmassen von Butyllithium gestarteten Polybutadienen aufgelistet, die 0 bis 2 Moleküle DPE und jeweils 0 bis 3 Einheiten MMA angelagert haben, grau unterlegt sind die Restmassen, die ca. ± 1 Da mit den experimentell gefundenen Werten übereinstimmen.

Tab. 4.30: Berechnete und experimentelle Restmassen von Polybutadien-Polymeren gestartet mit Butyllithium und verschiedenen Anzahlen angelagerter DPE und MMA-Einheiten (lineare und backbiting Produkte)

Restmasse (Da)	0 MMA	1 MMA	2 MMA	3 MMA	3 MMA (Backbiting)	4 MMA (Backbiting)	5 MMA (Backbiting)
0 DPE	4.0	50.1	42.0	33.9	2.9	48.9	40.9
1 DPE (exp.)	22.0	13.9 (14.4)	5.9 (6.2)	51.9 (51.5)	20.9	12.8	4.8
2 DPE (exp.)	40.0	31.9 (32.4)	23.9 (23.6)	15.8	38.9	30.8	22.7

Betrachtet man nur die intensivsten Signale, bzw. Schultern, so findet man ausschließlich Restmassen, die gut mit 1 bis 2-fach verkappten Polybutadien in Einklang zu bringen sind, die mindestens eine Einheit MMA angelagert haben, die stärkste Serie ist einfach funktionalisiert und trägt zwei MMA-Moleküle (≈ 6 Da). Dieser Befund ist in zwei Hinsichten sehr ungewöhnlich: erstens, daß von dem unreaktierten Precursor fast alle Moleküle MMA angelagert haben, also nach

der Funktionalisierung mit DPE noch aktiv waren, aber trotzdem nicht weiterreagiert haben und zweitens, daß anscheinend der größte Teil der Polymere nur 1 bis 2 Einheiten MMA angelagert hat, was einen intramolekularen Abbruch des Methylmethacrylats durch Backbiting unmöglich macht. Ganz auszuschließen ist ein Abbruch durch Backbiting aber nicht, da z.B. die Restmassen der einfach funktionalisierten Polymeren mit 3-5 MMA-Einheiten, die unter Backbiting abgebrochen haben, sich nur um 1 Da von denen unterscheiden, die 3 MMA-Einheiten weniger tragen und kein Backbiting zeigen. Allerdings ist die Übereinstimmung der experimentell bestimmten Restmassen mit den berechneten Massen der linearen Produkte durchweg besser als die der Backbiting-Produkte, außerdem spricht die Untersuchung von PMMA-Oligomeren, die in der Homopolymerisation von MMA mit DPPLi in Gegenwart von Lithium-2-methoxyethoxid bei tiefen Temperaturen entstanden, gegen Abbruch durch Backbiting. Die MALDI-TOF-Spektren dieser PMMA-Oligomere zeigen nur lineare Produkte und keine Signale von cyclischen Abbruchprodukten durch Backbiting⁵⁶.

Anhand dieser Versuchsdaten gibt es also keine direkte Erklärung, warum der unreaktierte Precursor nach wenigen Anlagerungsschritten aufhört MMA zu polymerisieren. Dies stärkt die aufgestellte These, daß sich zu Beginn der Blockbildung von PMMA mit dem verkappten Polybutadienprecursor in Gegenwart von Lithium-2-methoxyethoxid eine inaktive Spezies bildet, die entweder zu stabil ist um weiter mit MMA zu reagieren, oder die die Polymerisation komplett abbricht. Da jedoch keine experimentellen Beweise für Abbruch erhalten wurden, scheint eine Desaktivierung der aktiven Kettenenden die plausible Erklärung zu sein. Ob diese inaktive Spezies tatsächlich existiert und wie sie aussehen könnte, war im Zeitrahmen dieser Arbeit nicht mehr zu klären. Möglicherweise spielt auch die Diphenyleinheit am Kettenende, bzw. als Initiator, eine wichtigere Rolle bei der Bildung stabiler Aggregate als bisher angenommen; schließlich wurde bei längeren Kontaktzeiten zwischen DPPLi und Additivlösung (> 1 h) die Bildung eines schwerlöslichen Niederschlags beobachtet, der sich nur schwer isolieren ließ und mittels NMR-Spektroskopie untersucht wurde. Der Feststoff enthielt Lithium-2-methoxyethoxid und DPPLi in einem Verhältnis 3 : 1, es bildet sich also ein gemischter, tetramerer Komplex $[\text{LiOEM}]_3 \cdot [\text{DPPLi}]$ oder höhere Aggregate mit dieser Stöchiometrie. Verwendet man hingegen einen PMMA-Makroinitiator, der keine Diphenyleinheit in der Nähe des aktiven Kettenendes besitzt, z.B. bei einer Synthese eines PMMA-b-PMMA-Copolymers, so findet man keine Nebenreaktionen im Initiierungsschritt und sehr hohe Initiatoreffektivitäten, eine "Oligomerenbildung" im zweiten Polymerisationschritt bleibt demnach aus und es findet auch kein Abbruch mehr statt⁵⁶.

4.2.6. Zusammenfassung

Wie die Untersuchungen in dieser Arbeit zeigen, ist die Polymerisation von Methylmethacrylat in Toluol mit Lithium-2-methoxyethoxid als Additiv auch bei hohen Monomerkonzentrationen (20 %) und moderaten Mischtemperaturen ($T_m \leq 0$ °C) noch kontrolliert möglich und man erhält PMMA mit engen Molekulargewichtsverteilungen ($M_w / M_n \leq 1.3$). Die Taktizität verändert sich durch den starken Temperaturanstieg ($\Delta T \approx 70$ K bei einer 20 % Monomerlösung) nur geringfügig, die Polymere weisen immer noch ca. 70 % syndiotaktische Triaden auf, die Methode ist damit gut für ein Upscaling auf industrielle Maßstäbe geeignet.

Die Synthese der Polystyrol- und Polybutadien-Precursoren, bzw. der Polystyrol-b-Polybutadien-Copolymere verläuft wie in der Literatur beschrieben lebend und kontrolliert ab, man erhält hohe Initiatoreffektivitäten ($f > 0.9$) und Polymere mit sehr engen, unimodalen Molekulargewichtsverteilungen ($M_w / M_n < 1.1$), das Polybutadien weist zu ca. 90 % eine 1,4-Mikrostruktur auf.

Die Endfunktionalisierung des Polybutadienprecursors verläuft ohne Additiv in Toluol sehr langsam, um eine vollständige Verkappung zu erreichen, muß das lebende Polybutadien ca. 24 h bei einer Temperatur von 40 °C mit DPE reagieren. In Gegenwart von Lithium-2-methoxyethoxid ist die Reaktion bereits nach 15-30 min beendet, wobei die Funktionalisierung bei -20 bis 0 °C durchgeführt wurde. Der wesentliche Parameter, der den Verlauf der Verkappung bestimmt, ist der Restbutadiengehalt in der Reaktionslösung, welcher wiederum durch die Länge der Polymerisationsdauer beeinflusst wird. Je höher der Gehalt an Butadien ist, desto öfter tritt Mehrfachfunktionalisierung auf und desto größer muß der Überschuß an Verkappingsreagenz sein. Läßt man das Butadien ca. 5 h bei einer Reaktionstemperatur $T_m = 40$ °C reagieren, so erhält man fast ausschließlich einfach verkapptes und nur geringe Mengen zweifach verkapptes Polybutadien und es genügt ein zweifacher Überschuß an 1,1-Diphenylethylen. Ob die Verkappung ohne oder mit Alkoxyalkoxid durchgeführt wird, spielt bis auf die benötigte Reaktionsdauer keine große Rolle, die Verteilung der Funktionalisierungsgrade ist bei beiden Verfahren nahezu identisch.

Die Synthese von Polybutadien-b-PMMA- und Polystyrol-b-Polybutadien-b-PMMA-Copolymeren ist mit dem Alkoxyalkoxid-System im Strömungsrohr-Reaktor durchführbar, die Synthese verläuft aber nicht optimal, es werden schwankende Blockeffektivitäten $0.4 \leq f \leq 0.8$ gefunden, wobei im Mittel ein Wert von ca. 0.5 erreicht wird. Zusätzlich treten in einigen Experimenten Bimodalitäten der Blockcopolymere auf, die auf mindestens zwei verschiedenen reaktive Spezies schließen lassen und teilweise kommt es zur Bildung geringer Mengen eines niedermolekularen Polymers, wobei es sich höchstwahrscheinlich um PMMA handelt. Ursachen für diese Nebenreaktionen sind aber nur schwer auszumachen, da deren Auftreten nicht direkt mit der Veränderung von Reaktionsparametern wie z.B. der Verkappungstemperatur oder –methode korreliert werden kann. Allenfalls die Kontaktdauer des unverkappten Polybutadien-Precursors mit dem Lösungsmittel Toluol scheint

einen Einfluß auf die Menge an gebildeten Homopolymer zu haben, mit steigender Dauer findet man vermehrt Signale des Homopolymers, was auf Übertragung der Polybutadien-Anionen auf das Lösungsmittel Toluol unter Bildung von Benzylolithium schließen läßt.

Die niedrige Blockeffektivität ist ebenfalls nur schwer zu erklären, die Reaktionstemperatur der MMA-Polymerisation zeigt keinen signifikanten Einfluß darauf, ebenso wie die Verkappungsmethode und die Qualität der eingesetzten Reagenzien; teilweiser Abbruch des Precursors durch protische Verunreinigungen kann ebenfalls ausgeschlossen werden. MALDI-TOF-Massenspektren eines unreaktierten Polybutadien-b-PMMA-Copolymer-Precursors zeigen, daß einige Moleküle MMA am Precursor angelagert werden, es findet jedoch kein weiteres Wachstum statt. Die gefundenen Restmassen stimmen gut mit linearen, H-terminierten Polymeren ein, es scheint kein Abbruch durch Backbiting stattgefunden zu haben. Dies könnte darauf hindeuten, daß sich nach Anlagerung der ersten ein bis drei MMA-Moleküle teilweise ein sehr stabiler Komplex aus dem Precursor und dem Alkoxyalkoxid bildet, der zu keiner weiteren Monomeranlagerung mehr fähig ist.

5. Literaturverzeichnis

- 1) M. Szwarc, *Nature (London)* **178**, 1168 (1956)
- 2) M. Szwarc, M. Levy, R. Milkovich, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 2656 (1956)
- 3) O. W. Webster, W. R. Hertler, D. Y. Sogah, W. B. Farnham, T. V. RajanBabu, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 5706 (1983)
- 4) M. Hefft, J. Springer, *Makromol. Chem.* **193**, 329 (1992)
- 5) D. G. H. Ballard, R. J. Bowles, D. M. Haddleton, S. N. Richards, R. Sellens, D. L. Twose, *Macromolecules* **25**, 5907 (1992)
- 6) T. Adachi, H. Sugimoto, T. Aida, S. Inoue, *Macromolecules* **26**, 1238 (1993)
- 7) P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 1561 (1940)
- 8) C. J. Hawker, *Trends Polym. Sci.* **4**, 183 (1996)
- 9) C. J. Hawker, G. G. Barclay, A. Orellana, J. Dao, W. Devenport, *Macromolecules* **29**, 5245 (1996)
- 10) C. J. Hawker, D. Mecerreyes, E. Elce, J. Dao, J. L. Hedrick, I. Barakat, P. Dubois, R. Jerome, W. Volkson, *Macromol. Chem. Phys.* **198**, 155 (1997)
- 11) W. Devonport, L. Michalak, E. Malmström, M. Mate, B. Kurdi, C. J. Hawker, *Macromolecules* **30**, 1929 (1997)
- 12) S. G. Gaynor, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **30**, 4241 (1997)
- 13) D. A. Shipp, J.-L. Wang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **31** (1998)
- 14) E. Rizzardo, J. Chiefari, B. Y. K. Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T. P. T. Le, R. T. A. Mayadunne, G. F. Meijs, C. L. Moad, G. Moad, S. H. Thang, *Macromol. Symp.* **143**, 291-307 (1999)
- 15) R. T. A. Mayadunne, E. Rizzardo, J. Chiefari, Y. K. Chong, G. Moad, S. H. Thang, *Macromolecules* **32**, 6977-6980 (1999)
- 16) I. Uzulina, S. Kanagasabapathy, J. Claverie, *Macromol. Symp.* **150**, 33-38 (2000)
- 17) G. Moad, J. Chiefari, Y. K. Chong, J. Krstina, R. T. A. Mayadunne, A. Postma, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Polym. Int.* **49**, 993-1001 (2000)
- 18) H. De Brouwer, M. A. J. Schellekens, B. Klumperman, M. J. Monteiro, A. L. German, *J. Polym. Sci., Part A* **38**, 3596-3603 (2000)
- 19) C. Auschra, R. Stadler, *Polym. Bull.* **30**, 257 (1993)
- 20) D. J. Bywater, Y. Firat, P. E. Black, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **22**, 669 (1984)
- 21) A. Gourdenne, P. Sigwalt, *Eur. Polym. J.* **3**, 481 (1967)
- 22) S. Brinkmann, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz 1998
- 23) M. T. Reetz, H. M. Herzog, W. Könen, *Macromol. Rapid Commun.* **17**, 383 (1996)
- 24) M. T. Reetz, S. Hütte, H. M. Herzog, R. Goddard, *Macromol. Symp.* **107**, 209 (1996)

- 25) M. T. Reetz, R. Ostarek, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 213 (1988)
- 26) M. T. Reetz, T. Knauf, U. Minet, C. Bingel, *Angew. Chem.* **100**, 1422 (1988)
- 27) Dt. Offenl. DE (1988), M.T.Reetz, invs. M. T. Reetz, T. Knauf
- 28) M. Janata, A. H. E. Müller, *unpublished results*
- 29) T. Pietzonka, D. Seebach, *Angew. Chem.* **105**, 741 (1993)
- 30) H. G. Börner, W. Heitz, *Macromol. Chem. Phys.* **199**, 1815-1820 (1998)
- 31) B. Esswein, N. M. Steidl, M. Möller, *Macromol. Rapid Commun.* **17**, 143 (1996)
- 32) B. Esswein, M. Möller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **108**, 623 (1996)
- 33) B. Esswein, A. Molenberg, M. Möller, *Macromol. Symp.* **107**, 331 (1996)
- 34) A. P. Zagala, T. E. Hogen-Esch, *Macromolecules* **29**, 3038 (1996)
- 35) D. K. Dimov, T. E. Hogen-Esch, A. P. Zagala, A. H. E. Müller, D. Baskaran, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **37(2)**, 662 (1996)
- 36) US 5610248 (1997), The University of Southern California, invs. A. P. Zagala, T. E. Hogen-Esch
- 37) A. P. Zagala, Dissertation, University of Southern California, Los Angeles 1995
- 38) H. J. Cristau, J. Coste, A. Truchon, H. Christol, *Journal of Organometallic Chemistry* **241**, C1-C4 (1983)
- 39) D. K. Dimov, W. N. Warner, T. E. Hogen-Esch, *Macromol. Symp.* **157**, 171 (2000)
- 40) W. N. Warner, D. K. Dimov, T. E. Hogen-Esch, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **40(1)**, 74 (1999)
- 41) H. Königsmann, Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz 1996
- 42) Brevet Francais N° 2679237 (1991), invs. P. Bayard, R. Fayt, P. Teyssié, S. K. Varshney
- 43) J. S. Wang, R. Jérôme, P. Teyssié, *Macromolecules* **27**, 4902 (1994)
- 44) J. Wang, Dissertation, Université de Liège, Liège 1994
- 45) J. S. Wang, R. Jérôme, P. Teyssié, *Macromolecules* **27**, 4615 (1994)
- 46) P. Bayard, R. Jerome, P. Teyssié, S. K. Varshney, J. S. Wang, *Polym. Bull.* **32**, 381-385 (1994)
- 47) J. S. Wang, R. Jérôme, P. Bayard, P. Teyssié, *Macromolecules* **27**, 4908 (1994)
- 48) N. Nugay, T. Nugay, R. Jérôme, P. Teyssié, Prepr., IP 97, Paris 1997
- 49) X. Marcarian, "*Rapport Final d'activites VSN Mainz*" Mainz (1994)
- 50) X. Marcarian, Dissertation, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy 1997
- 51) X. Marcarian, F. Falk, F. Pla, J. Villermaux, A. H. E. Müller, *DECHEMA Monographs* **134**, 577 (1998)
- 52) C. Navarro, X. Marcarian, B. Vuillemin, *Macromol. Symp.* **132**, 263-272 (1998)
- 53) A. R. Maurer, X. Marcarian, A. H. E. Müller, B. Vuillemin, *Preprints, IUPAC Intl. Symp. on Ionic Polymerization, Istanbul*, P30 (1995)
- 54) A. Maurer, Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz 1995

- 55) A. Maurer, X. Marcarian, A. H. E. Müller, C. Navarro, B. Vuillemin, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **38(1)**, 467 (1997)
- 56) A. Maurer, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz 1998
- 57) H. Gilman, A. H. Haubein, *J. Am. Chem. Soc.* **66**, 1515 (1944)
- 58) L. Lochmann, D. Lím, *J. Organomet. Chem.* **50**, 9 (1973)
- 59) L. Horner, G. Mumenthey, H. Moser, P. Beck, *Chem. Ber.* **99**, 2782 (1966)
- 60) H. Hartridge, F. J. W. Roughton, *Proc. R. Soc., London, Ser. A* **104**, 376 (1923)
- 61) G. Löhr, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz 1967
- 62) G. Löhr, B. J. Schmitt, G. V. Schulz, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main)* **78**, 177 (1972)
- 63) D. Baskaran, Dissertation, University of Pune, Pune 1996
- 64) D. Baskaran, A. H. E. Müller, S. Sivaram, *Macromolecules* **32**, 1356 (1999)
- 65) D. Baskaran, A. H. E. Müller, S. Sivaram, *Macromolecules*, submitted (1999)
- 66) A. Offenberg, DASY 2.1 für MS-DOS, 1994
- 67) G. Löhr, G. V. Schulz, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main)* **65**, 170 (1969)
- 68) D. Held, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz 2000
- 69) G. Mannebach, *priv. Mitteilung*
- 70) H. Schlaad, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz 1997
- 71) F. A. Bovey, "High resolution NMR of macromolecules" 1972
- 72) T. Suzuki, O. Yamada, Y. Watanabe, Y. Takegami, *Polym. J.* **14**, 343 (1982)
- 73) I. R. Peat, W. F. Reynolds, *Tetrahedron Lett.* **14**, 1359 (1972)
- 74) J. A. Frankland, H. G. M. Edwards, A. F. Johnson, I. R. Lewis, S. Poshyachinda, *Spectrochim. Acta (A)* **47**, 1511 (1991)
- 75) G. P. M. van der Velden, C. Didden, T. Veermans, J. Beulen, *Macromolecules* **20**, 1252 (1987)
- 76) G. P. M. van der Velden, L. J. Fetters, *Macromolecules* **23**, 2470 (1990)
- 77) J. Spickermann, K. Martin, H. J. Räder, K. Müllen, H. Schlaad, A. H. E. Müller, R. P. Krüger, *Eur. Mass Spectrom.* **2**, 161 (1996)
- 78) L. Gold, *J. Chem. Phys.* **28**, 91 (1958)
- 79) D. Baskaran, A. H. E. Müller, *Macromolecules* **30**, 1869-1874 (1997)
- 80) M. Wulkow, Predici 4.7.7 für IBM Compatible, Win32 OS, 1997
- 81) M. Wulkow, *Macromol. Theory Simul.* **5**, 393 (1996)
- 82) D. Baskaran, A. H. E. Müller, *Macromol. Rapid Commun.* **21**, 390 (2000)
- 83) H. Weiss, A. V. Yakimansky, A. H. E. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 8897-8903 (1996)
- 84) A. V. Yakimansky, A. H. E. Müller, *Macromolecules* **32**, 1731 (1999)

- 85) A. V. Yakimansky, A. H. E. Müller, M. Van Beylen, *Macromolecules* **33**, 5686-5692 (2000)
- 86) G. Litvinenko, A. H. E. Müller, *Macromolecules* **30**, 1253 (1997)
- 87) C. Johann, A. H. E. Müller, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **2**, 687 (1981)
- 88) A. H. E. Müller, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz 1976
- 89) H. Reuter, I. V. Berlinova, S. Höring, J. Ulbricht, *Eur. Polym. J.* **27**, 673 (1991)
- 90) L. Lochmann, A. H. E. Müller, *Makromol. Chem.* **191**, 1657 (1990)
- 91) D. Kunkel, A. H. E. Müller, M. Janata, L. Lochmann, *Abstracts, IUPAC Symposium on Mechanism and Kinetics of Polymerization Reactions, Paris*, 93 (1990)
- 92) H. Jeuck, A. H. E. Müller, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **3**, 121 (1982)
- 93) A. H. E. Müller, Habilitationsschrift, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz 1990
- 94) M. A. Doherty, A. H. E. Müller, *Makromol. Chem.* **190**, 527 (1989)
- 95) A. H. E. Müller, "Anionic Polymerization. Kinetics, Mechanisms and Synthesis" in: , J. E. McGrath Ed., ACS Symp. Ser. No.166, Washington 1981, p. 441
- 96) D. Broska, A. Fieberg, F. Bandermann, *Designed monomers and polymers* **1**, 37 (1998)
- 97) B. Schmitt, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz 1999
- 98) S. K. Varshney, C. Jacobs, J. P. Hautekeer, P. Bayard, R. Jérôme, R. Fayt, P. Teyssié, *Macromolecules* **24**, 4997 (1991)
- 99) Czech Pat. PV 6157/89 (1989), Czechoslovak Academy of Science, invs. L. Lochmann, M. Janata, P. Vlcek, A. H. E. Müller
- 100) D. Baskaran, A. H. E. Müller, H. Kolshorn, A. P. Zagala, T. E. Hogen-Esch, *Macromolecules* **30**, 6695 (1997)
- 101) H. Weiss, S. Steiger, S. Jüngling, A. V. Yakimansky, A. H. E. Müller, *to be published*
- 102) C. Neumann, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz 1996
- 103) R. Morschhäuser, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz 1997
- 104) F. Schue, R. Aznar, J. Sledz, P. Nicol, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **67**, 213 (1993)
- 105) C. Navarro, Elf Atochem, *priv. Mitteilung*