

ZUSAMMENFASSUNG:

Die Kinetik der anionischen Homo- und Copolymerisation von Methacrylaten in Tetrahydrofuran als Lösungsmittel wurde untersucht. Als Initiator fand vorwiegend Diphenylmethylnatrium (DPM-Na) Verwendung, der die Bedingung des sofortigen Reaktionsstartes erfüllt und bei tiefen Temperaturen eine störungsfreie Polymerisation von Ethyl-, i-Propyl- und Benzylmethacrylat erlaubte. Lineare Zeit-Umsatzkurven und lineare Auftragungen des Polymerisationsgrades gegen den Umsatz, sowie enge Molekulargewichtsverteilungen ($0.05 \leq U \leq 0.15$) indizieren eine ideale, lebende anionische Polymerisation.

Bei n-Butyl-, Decyl-, 2-Ethoxyethyl- und Phenylmethacrylat zeigt sich ein gestörter Reaktionsverlauf, was auf starke Nebenreaktionen schließen läßt. Die Verwendung von α -Natriummethylisobutyrat (IBME-Na) als Initiator erlaubt jedoch mit n-Butylmethacrylat die Realisation einer idealen Polymerisation.

Lineare Arrheniusauftragungen für alle untersuchten Monomeren lassen auf ein Wachstum über Kontaktionenpaare als aktives Zentrum schließen. Bei konstanter Reaktionstemperatur ergibt sich eine Variation der Geschwindigkeitskonstanten über zwei Zehnerpotenzen in Abhängigkeit von der Estergruppe. Da ein eindeutiger Zusammenhang zwischen den Geschwindigkeitskonstanten der Homopolymerisation und der Polarität oder sterischem Einfluß der Estergruppe nicht zu erkennen ist, wurden die Reaktivitäten von Monomeren und aktiven Zentren durch zusätzliche Copolymerisationsexperimente getrennt bestimmt.

Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Copolymerisation k_{12} und k_{21} - und damit der r-Werte - wurde eine neue Methode ausgearbeitet und auf die Copolymerisation von Methylmethacrylat mit den untersuchten Alkylmethacrylaten angewendet. Hierbei werden die Zeit-Umsatzkurven bis zu hohen Umsätzen gemessen. Der Vergleich mit durch numerische Integration berechneten Kurven erlaubt die Anpassung von k_{12} und k_{21} . Die Anwendung des 'terminal'-Modelles der Copolymerisation ermöglicht in der Regel eine Beschreibung des zeitlichen Verlaufes der Reaktion.

(2)

Am System Methyl- (MMA) (1) / t-Butylmethacrylat (TBM) (2) wurde der Einfluß von Temperatur, Initiatorkonzentration und Gegenion studiert. Eine Arrheniusauftragung der Geschwindigkeitskonstanten der Copolymerisation zeigt die geringe Abhängigkeit der r -Werte von der Temperatur. Ebenso ist der Einfluß der Initiatorkonzentration vernachlässigbar klein. Die Wahl des Gegenions ist dagegen von entscheidender Bedeutung für die Copolymerisationsparameter eines Monomersystems. Mit Cäsium als Gegenion ist das 'terminal'-Modell gut erfüllt ($r_1 = 25$; $r_2 = 0.06$), während mit Natrium geringfügige Abweichungen der berechneten Zeit-Umsatzkurven von den experimentellen Werten auftreten ($r_1 = 7.0$; $r_2 = 0.10$). Für Li^+ existiert kein Satz von k_{12} - und k_{21} -Werten, der die experimentellen Daten wiedergeben kann.

Die Anwendung des 'penultimate'-Modelles erlaubt eine Bestimmung der entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten. Eine eindeutige Entscheidung zugunsten eines der beiden gewählten Copolymerisationsmodelle kann aufgrund der Meßwerte nicht getroffen werden.

Die Auftragung von $\lg(k_{12}/k_{11}) = \lg(1/r_1)$ gegen Taft's σ^* -Parameter für die Reaktion des PMMA^-Na^+ -Ionenpaares mit verschiedenen Comonomeren ergibt einen linearen Zusammenhang zwischen der relativen Reaktivität der Monomeren und dem induktiven Effekt der Estergruppe ($\rho^* = +2.2$). Dies zeigt für die Monomeren den reaktivitätserhöhenden Einfluß von elektronenziehenden Substituenten durch die Polarisierung der Vinyl-Doppelbindung.

Für die Abhängigkeit der Reaktivität der aktiven Zentren $\lg(k_{21}/k_{11})$ vom induktiven Effekt der Estergruppe ergibt sich keine so eindeutige Beziehung. Die Steigung ($\rho^* = -2.0$) spiegelt den reaktivitätserniedrigenden Einfluß von -I-Substituenten wieder. PTBM^-Na^+ fällt (im Gegensatz zu PTBM^-Cs^+) vollständig aus diesem Zusammenhang heraus. Die Reaktivität dieses Ionenpaares ist stark vermindert und die Anlagerung der Monomeren folgt nicht dem induktiven Effekt der Estergruppe. Das abweichende Verhalten des PTBM^-Na^+ wird mithilfe verschiedener Strukturen des aktiven Zentrums diskutiert.