

**Untersuchungen zum Mechanismus der
anionischen Polymerisation von Acrylaten
in Gegenwart von Aluminiumalkylen
in Toluol**

Dissertation

zur Erlangung des Grades

“Doktor der Naturwissenschaften”

bei den naturwissenschaftlichen Fachbereichen der

Johannes Gutenberg-Universität Mainz

(Fachbereich Chemie und Pharmazie)

vorgelegt von

Bardo Schmitt

geboren in München

April 1999

Dekan:

Prof. Dr. Wolfgang Tremel

1. Berichterstatter:

Prof. Dr. Axel H. E. Müller

2. Berichterstatter:

Prof. Dr. Jun Okuda

Tag der mündlichen Prüfung:

Die vorliegende Arbeit wurde
unter Betreuung von Prof. Dr. Axel H. E. Müller
in der Zeit vom Oktober 1995 bis April 1999
am Institut für Physikalische Chemie
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz
angefertigt.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen meinen Dank und meine Anerkennung aussprechen, die mit ihrer Unterstützung zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Insbesondere bedanke ich mich ...

...bei meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Axel H. E. Müller, für die Möglichkeit, diese Arbeit in seiner Arbeitsgruppe anzufertigen, für die intensive Betreuung und für sein stetes Interesse am Fortgang dieser Arbeit, für sein Vertrauen und für den Freiraum, eigene Ideen umzusetzen.

...bei allen gegenwärtigen und ehemaligen Arbeitskreismitgliedern, Dr. Durairaj Baskaran, Dr. Jesper Feldthusen, Markus Hartenstein, Daniela Held, Dr. Thorsten Hofe, Herbert Königsmann, Dr. Andreas Maurer, Dr. Wolfgang Radtke, Dr. Zhuang Rugang, Dr. Sebastian Roos, Dr. Helmut Schlaad, Peter Simon und Wolfgang Stauf für das gute und kollegiale Arbeitsklima, die stete Bereitschaft zur Diskussion und für hilfreiche Kommentare und Anregungen.

...bei den NMR-Spezialisten, Herrn Dr. B. Mathiasch (Institut für Anorganische Chemie, Universität Mainz), Herrn Priv. Doz. W. Bauer (Institut für Organische Chemie, Universität Nürnberg-Erlangen), und Herrn H. Kolshorn (Institut für Organische Chemie, Universität Mainz) für die Aufnahme und die Diskussion der ^1H -, ^6Li - und ^{13}C -NMR-Spektren.

...bei Herrn Dr. Horst Weiß und Frau Susanne Steiger (BASF AG, Ludwigshafen) für die zahllosen quantenchemischen Berechnungen und die Diskussionen zur Struktur der aktiven Spezies.

...bei Herrn Dr. Stephan Jüngling (BASF AG, Ludwigshafen), Herrn Dr. Helmut Much und Frau Dr. Jana Falkenhagen (Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin) für die fachlichen Diskussionen.

...bei Herrn Dr. Jochen Spickermann (Institut für Physikalische Chemie, Universität Mainz) und Herrn Dr. Ralph-Peter Krüger (Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin) für die Aufnahme der MALDI-TOF-Massenspektren.

...bei der BASF AG, Ludwigshafen, und dem Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie für die finanzielle Unterstützung.

...Frau Nicole Gilbert, Herrn Peter Blumers und Herrn Alexander Kling für ihre tatkräftige Unterstützung bei der experimentellen Durchführung der unzähligen kinetischen Experimente.

...bei Herrn Jürgen Ludwig für alle Glasgeräte, die er im Verlauf dieser Arbeit fertigte und wenn schnelle Hilfe nötig war, wieder reparierte.

...bei meiner Familie, meinen Freunden und meiner Freundin, für alle Hilfen, die speziell nur diese Menschen in meinem Leben leisten können.

Lebenslauf

Name: Bardo Schmitt
geboren: 19. Februar 1970 in München
Wohnort: Karlsstraße 15, 55120 Mainz
Familienstand: ledig

Schulbildung

1976 – 1980 Grundschule Mainz-Mombach
1980 – 1989 Bischöfliches Willigis-Gymnasium, Mainz
Mai 89 Abitur

Wehrdienst

Juni 89 – Aug. 90 Grundwehrdienst in Gerolstein und Kastellaun

Studium

Okt. 90 Beginn des Chemiestudiums an der Johannes Gutenberg-Universität Mainz
Sept. 92 Diplom-Vorprüfung
Dez. 94 mündliche Diplomprüfungen

Jan. 95– Sept. 95 Anfertigung der Diplomarbeit mit dem Titel „*Untersuchungen zur anionischen Polymerisation von n-Butylacrylat in Gegenwart von Aluminiumalkylen in Toluol*“ im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Axel H. E. Müller am Institut für Physikalische Chemie, Mainz.

Promotion

Okt. 95– April 99 Dissertation am Institut für Physikalische Chemie der Johannes Gutenberg-Universität, Mainz über das Thema „*Untersuchungen zum Mechanismus der anionischen Polymerisation von Acrylaten in Gegenwart von Aluminiumalkylen in Toluol*“ unter Betreuung von Herrn Prof. Dr. Axel H. E. Müller.

Mai 99 Abschluß des Promotionsverfahrens

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
1.1 Charakteristika lebender Polymerisationen.....	2
1.2 Anionische Polymerisation.....	4
1.2.1 Strukturen und Mechanismen.....	4
1.2.2 Anionische Polymerisation in polaren Lösungsmitteln.....	6
1.2.2.1 Einfluß von Liganden.....	6
1.2.2.2 Polymerisation mit metallfreien Gegenionen.....	7
1.2.3 Anionische Polymerisation in unpolaren Lösungsmitteln	8
1.2.3.1 Polymerisation mit Tetraalkylammoniumsalzen.....	9
1.2.3.2 Polymerisation mit Grignard-Reagenzien.....	9
1.2.3.3 Polymerisation in Gegenwart von Alkoxiden.....	10
1.2.3.4 Polymerisation in Gegenwart von Kronenethern und Kryptanden	10
1.2.3.5 Polymerisation mit Alkoxyalkoxiden	10
1.2.3.6 Polymerisation mit Lithiumsilanolaten.....	12
1.2.3.7 Anionische Polymerisation in Gegenwart von Aluminiumverbindungen.....	12
1.3 Gruppentransferpolymerisation.....	15
1.4 Koordinative Polymerisation	16
1.5 Kontrollierte radikalische Polymerisation	17
2 Problemstellung.....	19
3 Experimentelle Methoden.....	20
3.1 Kinetische Untersuchungen.....	20
3.1.1 Reagenzien.....	20
3.1.1.1 Lösungsmittel, Abbruchmittel, interne Standards und Inertgas	20
3.1.1.2 Initiator	20
3.1.1.3 Additive	20
3.1.1.4 Monomere	21
3.1.2 Reaktionsapparatur.....	21
3.1.3 Versuchsablauf.....	22
3.1.4 Bestimmung der effektiven Reaktionstemperatur	23
3.1.5 Bestimmung des Monomerumsatzes	23
3.1.6 Bestimmung der Konzentration aktiver Zentren.....	25
3.1.7 Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten.....	25

3.1.8 Bestimmung der Copolymerisationsparameter	26
3.1.8.1 Bestimmung der Copolymerisationsparameter nach Jaacks	27
3.1.8.2 Bestimmung der Copolymerisationsparameter nach Kelen-Tüdös.....	27
3.2 Polymercharakterisierung	28
3.2.1 Gelpermeationschromatographie.....	28
3.2.2 GPC-Kopplungsmethoden.....	31
3.2.2.1 GPC-Viskosimetrie-Kopplung und universelle Kalibrierung.....	31
3.2.3 HPLC unter kritischen Bedingungen.....	33
3.2.4 2D-Chromatographie (HPLC-GPC)	35
3.2.5 Spektroskopische Untersuchungen.....	36
3.2.5.1 NMR-Spektroskopie.....	36
3.2.5.2 Elektrospray-Ionisations-Massenspektrometrie.....	37
3.2.5.3 MALDI-TOF-Massenspektrometrie	38
3.2.6 Differentialkalorimetrie (DSC)	40
3.3 Strukturuntersuchungen an Esterenolaten.....	40
3.3.1 NMR-Untersuchungen	40
3.3.1.1 Reagenzien.....	40
3.3.1.2 Probenvorbereitung und Messung	40
3.3.2 Quantenchemische Berechnungen.....	41
4 Ergebnisse und Diskussion	43
4.1 Polymerisation in Gegenwart von Aluminiumalkylen.....	43
4.1.1 Kinetische Untersuchungen.....	43
4.1.2 NMR-spektroskopische und quantenchemische Untersuchungen an Modellverbindungen.....	47
4.1.2.1 NMR-Untersuchungen an Ethyl- α -lithioisobutyrat	48
4.1.2.2 Mischungen von Ethyl- α -lithioisobutyrat mit Triethylaluminium	53
4.2 Polymerisation mit Aluminiumalkylen und Methylpivalat.....	57
4.2.1 Kinetische Untersuchungen.....	57
4.2.1.1 Abhängigkeit vom Aluminiumalkyl	58
4.2.1.2 Bestimmung der Reaktionsordnungen	60
4.2.1.3 Temperaturabhängigkeit der Wachstumskonstanten.....	62

4.2.2 NMR-spektroskopische und quantenchemische Untersuchungen	64
4.2.2.1 Mischungen von Triethylaluminium mit Methylpivalat	65
4.2.2.2 Mischungen aus Ethyl- α -lithioisobutyrat, Triethylaluminium und Methylpivalat	66
4.2.3 Konzepte zur Optimierung des Polymerisationssystems	73
4.3 Polymerisation mit Aluminiumalkyl/Tetraalkylammoniumhalogenid-Komplexen.....	75
4.3.1 Kinetische Untersuchungen.....	75
4.3.1.1 Einfluß verschiedener Aluminiumalkyle und Tetraalkylammoniumsalze	75
4.3.1.2 Einfluß des 1:1- und 2:1-Komplexes aus AlBu_3^i und Me_4NCl	78
4.3.1.3 Bestimmung der Reaktionsordnungen und Gleichgewichte zwischen aktiven Spezies	82
4.3.1.4 Einfluß der Reaktionstemperatur	89
4.3.2 NMR-spektroskopische und quantenchemische Untersuchungen	91
4.3.2.1 Aluminiumalkyl/Tetraalkylammoniumhalogenid-Komplexe	91
4.3.2.2 Mischungen von EtBLi mit Aluminiumalkyl/Tetraalkylammoniumsalz-Komplexen.....	93
4.3.2.3 Temperaturabhängigkeit	101
4.3.2.4 Einfluß von Pivalinsäuremethylester auf das Initiierungssystem.....	107
4.4 Polymerisation mit Aluminiumalkyl/Cäsiumfluorid-Komplexen.....	112
4.4.1 Bestimmung der Reaktionsordnungen.....	114
4.4.2 Einfluß der Reaktionstemperatur	119
4.5 Homo- und Copolymerisation anderer Acrylate	122
4.5.1 Homopolymerisation diverser Acrylate	122
4.5.2 Statistische Copolymerisation.....	123
4.5.3 Blockcopolymerisation	126
4.5.4 Synthese und Charakterisierung von Pfropfcopolymeren.....	129
5 Zusammenfassung und Ausblick	132
6 Literaturverzeichnis.....	135

1 Einleitung

Seit ihrer Entdeckung im Jahr 1956 durch *Michael Szwarc*^{1,2} gewinnt die 'lebende' Polymerisation von Vinylmonomeren kontinuierlich an technischer Bedeutung, was maßgeblich auf die breite Palette der mit ihr zugänglichen Polymere zurückzuführen ist. So können etwa Polymere mit kontrolliertem Molekulargewicht und enger Molekulargewichtsverteilung, Blockcopolymere mit thermoplastisch-elastomeren, schlagzäh-modifizierten oder amphiphilen Eigenschaften hergestellt werden. Ferner besteht die Möglichkeit, Polymere mit gezielt eingestellten und definierten Funktionalitäten ('telechele' Polymere, Makromonomere), Topologien (Pfcopopolymere, Sterne, Netzwerke) und Mikrostrukturen zu synthetisieren. Auf diese Weise werden Polymere mit bestimmten mechanischen Eigenschaften zugänglich. Seitens der Industrie liegt dabei besonderes Interesse auf polaren Polymeren, allen voran die Acrylpolymere (wie etwa Polyacrylnitril) und Methacrylpolymere (wie etwa Polymethylmethacrylat), deren chemische und physikalische Eigenschaften viel flexibler den verschiedensten Anforderungen angepaßt werden können, als dies mit Polymeren auf der Basis des Styrols oder anderer unpolarer Monomere zu erreichen wäre. Hierbei ist das Verständnis über das Gebiet der Methacrylatpolymerisation schon enorm gewachsen, während sich die Polymerisation von Acrylaten, vor allem primären, weitaus schwieriger gestaltet.

So sind bis heute nach dem Stand der Forschung nur wenige, meist sehr komplizierte und anspruchsvolle Reaktionssysteme zugänglich, um wohldefinierte Acrylpolymere mit enger Molekulargewichtsverteilung durch anionische Polymerisation zu erhalten, wofür im wesentlichen die Seitengruppen des Polymers verantwortlich sind. Einerseits kann die elektrophile Carbonylgruppe selbst mit dem reaktiven Anion unter Abbruch reagieren, andererseits induziert sie bei allen α -ständigen Wasserstoffatomen CH-aciden Charakter und damit potentiell Übertragungsreaktionen. Außerdem üben die physikalischen Wechselwirkungen der polaren Seitengruppe mit dem Gegenion der Endgruppe maßgeblichen Einfluß auf die Struktur und die Assoziation der lebenden Polymerketten aus. Für eine kontrollierte und störungsfreie anionische Polymerisation sind daher bei den oben erwähnten Systemen meist tiefe Temperaturen und polare Lösungsmittel notwendig. Zudem spielt die Wahl des Gegenions und der Additive eine entscheidende Rolle und ist auf eine kleine Auswahl beschränkt. Der enorme Aufwand, diese Reaktionsbedingungen auf größeren Maßstab zu übertragen und die mitunter sehr teuren Reagenzien sind daher auch die Gründe, warum sich die anionische Polymerisation polarer Monomere als industrielle Anwendung bisher noch nicht richtig durchsetzen konnte.

Neben der lebenden anionischen Polymerisation von Acrylmonomeren kennt man noch lebende koordinative und kontrollierbare radikalische Polymerisationssysteme. Letztere besitzen für die chemische Industrie ein ausgesprochen großes Potential, da sie einen verhältnismäßig einfachen und kostengünstigen Einsatz zur Herstellung von Homo- und sogar Blockcopolymere mit enger Molekulargewichtsverteilung versprechen. Nachteilig auf die Materialeigenschaften wirkt sich hier jedoch der Verbleib von Restmonomer und der benötigten Reagenzien aus. Eine Reinigung der

Polymere steht aufgrund der hohen Kosten im technischen Maßstab noch nicht zur Diskussion. So bleibt es fraglich, inwieweit die radikalische Polymerisation der anionischen den Rang bei der Polymerisation von (Meth)acrylaten streitig machen kann, insbesondere bei der Kontrolle der Polymereigenschaften. Letztendlich wird daher entscheidend sein, ob in naher Zukunft ökonomische Reaktionsbedingungen für eine lebende und zugleich kontrollierte anionische Polymerisation gefunden oder bestehende Polymerisationssysteme verbessert werden können. Das Fortschritte zur Lösung dieses Problems gemacht werden, soll mit der vorliegenden Arbeit gezeigt werden, die die Untersuchung der anionischen Polymerisation von Acrylaten in Gegenwart von Aluminiumalkylen in Toluol als Lösungsmittel sowie strukturelle Untersuchungen zur aktiven Spezies zum Thema hat.

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

1.1 Charakteristika lebender Polymerisationen

Jede Polymerisation kann in die vier Schritte

Initiierung



Wachstum



Abbruch



und Übertragung



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

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

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

Für diesen Fall muß daher nur die Wachstumsreaktion in Betracht gezogen werden, so daß für die Polymerisationsgeschwindigkeit R_p ein Zeitgesetz pseudo-erster Ordnung

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

gültig ist, mit k_{app} als 'apparenter' Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung. Integration liefert:

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

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

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

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

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

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

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

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

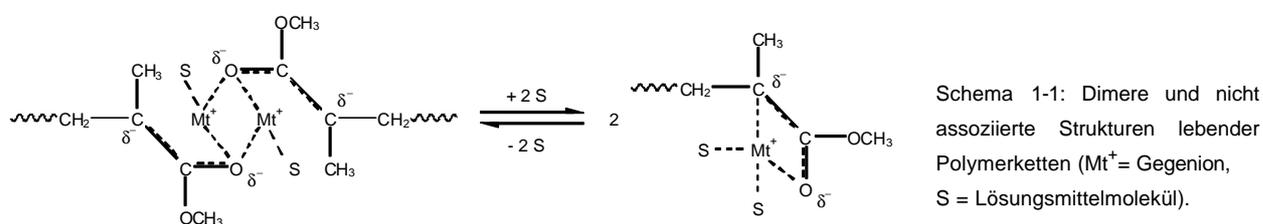
$$U = D - 1 = \frac{M_w}{M_n} - 1 = \frac{P_n - 1}{P_n^2} \approx \frac{1}{P_n} \ll 1, \text{ für } P_n \gg 1. \quad (1-10)$$

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

1.2 Anionische Polymerisation

1.2.1 Strukturen und Mechanismen

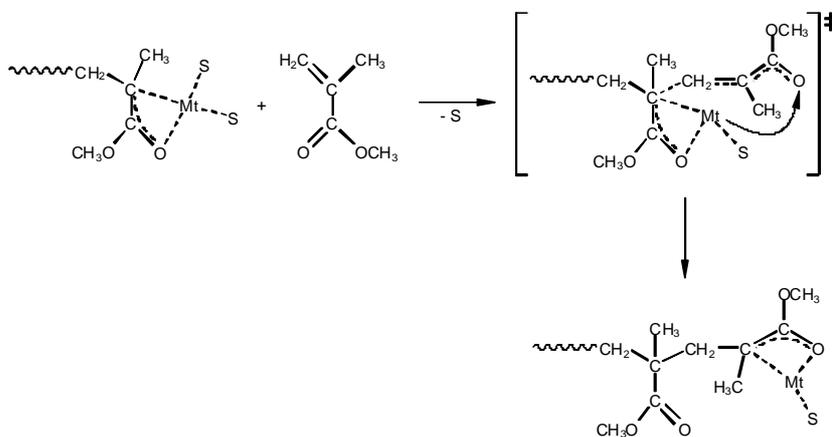
Im Gegensatz zu den Carbanionen bei der anionischen Polymerisation von unpolaren Monomeren, sind im Fall der Acrylmonomere Enolate die reaktiven Spezies. Über die Struktur und die Eigenschaften der von den (Meth)acrylaten abgeleiteten Esterenolate existieren eine Vielzahl von Untersuchungen an niedermolekularen Modellverbindungen⁴⁻¹², wobei gezeigt werden kann, daß je nach Polarität des Lösungsmittels Esterenolate als dimere, tetramere oder höhere Assoziate in einem thermodynamischen Gleichgewicht vorliegen, deren Reaktivität mit steigendem Assoziationsgrad abnimmt. Die an den Modellverbindungen gewonnenen Erkenntnisse sind allerdings nur mit Einschränkung auf lebende Polymerketten zu übertragen, da das Metallion Wechselwirkungen mit der direkt benachbarten Estercarbonylgruppe in der Polymerkette ('penultimate coordination') eingehen kann, was bei der unimeren Modellverbindung nicht möglich ist. Außerdem bleibt ein eventueller sterischer Einfluß der Polymerkette bei der Modellverbindung unberücksichtigt. Ferner ist bei der Polymerisation die Konzentration an lebenden Ketten um einige Größenordnungen niedriger als zum Beispiel im NMR-spektroskopischen Experiment. Die Lage des Gleichgewichts ist daher ohnehin auf die Seite der geringer assoziierten Spezies verschoben, also auf die der nicht assoziierten Polymerketten und dimeren Assoziate (Schema 1-1)^{13,14}.



Die Vorstellung der Struktur des lebenden Kettenendes in polaren Lösungsmitteln als peripher solvatisiertes Kontaktionenpaar stützt sich unter anderem auf kinetische Untersuchungen der anionischen Polymerisation von Methylmethacrylat in Tetrahydrofuran¹⁵⁻¹⁷. Einerseits steigt die Wachstumskonstante mit dem Ionenradius des Gegenions an, da ein hoher interionischer Abstand im

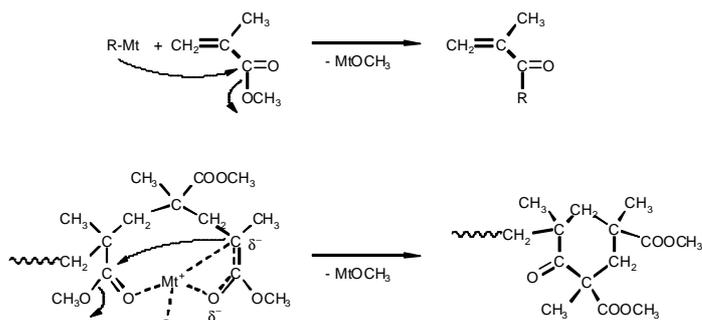
Kontaktionenpaar die Ladungstrennung im Übergangszustand begünstigt, andererseits treten für Na^+ und K^+ vergrößerte interionische Abstände auf, die auf eine periphere Solvataion zurückzuführen sind. Aus der Temperaturabhängigkeit der Wachstumskonstanten der Ionenpaare mit verschiedenen Gegenionen ergeben sich jeweils lineare Arrhenius-Auftragungen, was darauf hindeutet, daß es – im Gegensatz zur Polymerisation von Styrol^{18,19} – nur eine Ionenpaarart gibt.

Während die Strukturen der lebenden Polymerketten weitestgehend aufgeklärt scheinen, gilt dies kaum für den Mechanismus der Monomeranlagerung. Prinzipiell handelt es sich dabei zwar um eine Michael-Addition, zur Struktur des Übergangszustandes stehen allerdings mehrere Vorschläge zur Diskussion. Wenn auch für den in Schema 1-2 wiedergegebenen Mechanismus der endgültige Nachweis noch nicht erbracht ist, können mit ihm aber die Effekte verschiedener Lösungsmittel und Gegenionen auf die Reaktionskinetik, wie auch die Bildung überwiegend syndiotaktischer Polymere in polaren Lösungsmitteln erklärt werden²⁰.



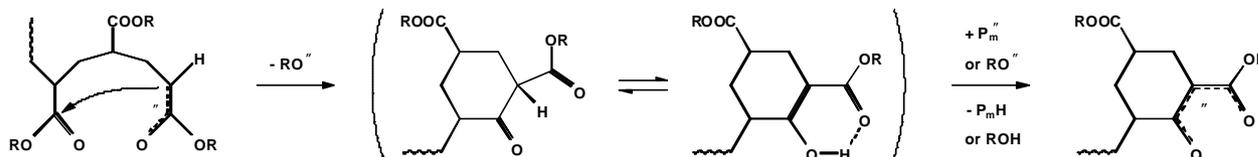
Schema 1-2: Mechanismus der Anlagerung von Methylmethacrylat an eine lebende Polymerkette bei großen oder stark solvatisierten Gegenionen.

Ein bedeutender Grund für die lange Zeit schlecht kontrollierbare Polymerisation ist in dem möglichen nucleophilen Angriff des Initiators oder des lebenden Kettenendes an die Estergruppe des Monomers oder Polymers zu suchen (Schema 1-3). Die während der Polymerisation vorherrschende Abbruchreaktion, eine von Polymerchemikern als 'back-biting' bezeichnete intra-molekulare Claisenkondensation, wird mit sinkender Reaktionstemperatur und steigendem Radius des Gegenions zusehends unterdrückt, was sich aus der im Vergleich zur Monomeranlagerung größeren Aktivierungsenergie der Claisenkondensation¹⁵ sowie aus der für große Gegenionen schwächeren intramolekularen Koordination der Estergruppe an die lebende Endgruppe ergibt²⁰.



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

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

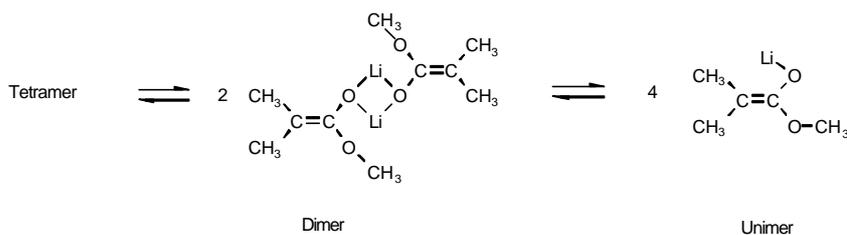


Schema 1-4: Abbruch einer lebenden Acrylatkette durch back-biting und anschließende Deprotonierung des aciden Protons durch ein Nucleophil.

1.2.2 Anionische Polymerisation in polaren Lösungsmitteln

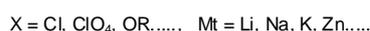
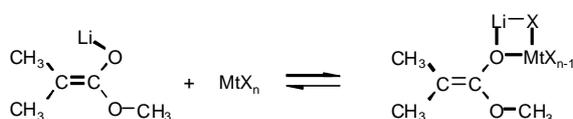
1.2.2.1 Einfluß von Liganden

Die Erkenntnisse über den Mechanismus der anionischen Polymerisation zeigen, daß für eine Kontrolle der Reaktion tiefe Temperaturen, polare Lösungsmittel und große Gegenionen notwendig sind²⁰. Im allgemeinen werden für den Mechanismus verschiedene Assoziate verantwortlich gemacht (Schema 1-5). Dabei liegen tetramere, dimere und geringe Mengen an unimeren Aggregaten im Gleichgewicht vor. Aufgrund eines sehr langsamen Austauschs zwischen dimerer und unimerer Struktur werden relativ breite Molekulargewichtsverteilungen erhalten.



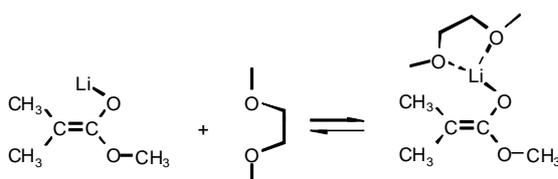
Schema 1-5: Verschiedene Assoziate der Modellverbindung für eine PMMA-Polymerkette, Methyl- α -lithioisobutyrat.

Die Kontrolle der Polymerisation wird durch den Zusatz von Salzen, Alkoholaten usw., die im allgemeinen als μ -Liganden bezeichnet werden, verbessert. Zu dieser Gruppe gehören Lithiumchlorid²¹, Lithiumperchlorat²², Lithium-*tert*-butoxid²³ und Diethylzink²⁴. Durch die Ausbildung von gemischten Assoziaten (Schema 1-6) wird zunächst das Unimer stabilisiert. Desweiteren kommt es zu einem schnelleren Austausch der unterschiedlich assoziierten Spezies, so daß sich engere Molekulargewichtsverteilungen ergeben. Unter Zusatz von Lithiumchlorid wird zum Beispiel eine engere Molekulargewichtsverteilung von Methylmethacrylat und sogar eine kontrollierte Polymerisation von *tert*-Butylacrylat erhalten^{25,26}. Trotzdem können nicht alle Acrylate lebend polymerisiert werden, wie das Beispiel des *n*-Butylacrylats zeigt. Ferner können die Polymerisationen aufgrund der Löslichkeit des Salzes nur in polaren Lösungsmitteln durchgeführt werden.



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

Als weitere Komplexbildner werden sogenannte σ -Liganden eingesetzt. Hierzu zählen im wesentlichen Elektronen-Donatoren (Lewis-Basen) wie Amine²⁷, Kronenether²⁸ und Kryptanden²⁹. Sie stabilisieren ebenfalls das Unimer durch periphere (Kronenether) bzw. liganden-separierte Koordination mit dem Gegenion (Schema 1-7).



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

1.2.2.2 Polymerisation mit metallfreien Gegenionen

Im Hinblick auf große Gegenionen werden als Alternative zu Metallionen unter anderem auch organische Kationen wie Tetrabutylammonium^{30,31} oder Tetraphenylphosphoniumionen^{32,33} eingesetzt. Für die Polymerisation von Methylmethacrylat behalten diese metallfreien Polymerisationssysteme – zu denen im Prinzip auch die Gruppentransferpolymerisation zu rechnen ist (siehe Kapitel 1.3) – sogar bei höherer Temperatur ihren lebenden Charakter und liefern Polymere mit enger Molekulargewichtsverteilung. Problematisch ist mitunter aber die Herstellung und Reinigung der entsprechenden Salze bzw. Initiatoren, so daß Polymere mit hohen Molekulargewichten nur selten zu realisieren sind. Oft erschwert ferner die Instabilität der Verbindungen den

Polymerisationsprozeß. *Bandermann et al.*³⁴ konnten zeigen, daß die Polymerisation vom Methylmethacrylat mit Tetraalkylammoniummalonaten bzw. -nitropropanaten als Gegenion nicht kontrolliert werden kann. Es werden Induktionsperioden sowie Übertragungs- und Abbruchreaktionen gefunden. Nach Veröffentlichungen von *Reetz et al.*³⁰ ist dagegen eine lebende Polymerisation von Acrylaten mit den gleichen metallfreien Systemen möglich. Die Reproduktion dieser Ergebnisse von anderen Arbeitsgruppen blieb jedoch schwierig³⁵⁻³⁷.

1.2.3 Anionische Polymerisation in unpolaren Lösungsmitteln

In der Industrie werden bei der großtechnischen Produktion von Polymeren bevorzugt unpolare Lösungsmittel aufgrund von geringeren Sicherheitsrisiken verwendet. Im Gegensatz zur Polymerisation in polaren Lösungsmitteln ist eine Solvatisierung des lebenden Kettenendes in unpolaren Lösungsmitteln kaum möglich, was höher assoziierte Kontaktionenpaare und damit um Größenordnungen niedrigere Wachstumskonstanten mit sich bringt. Das Kettenende ist außerdem in der Lage, sich durch intramolekulare Koordination mit den Estergruppen der Polymerkette zu stabilisieren. Dies kann verstärkt zu den beschriebenen Nebenreaktionen führen. *Wiles und Bywater*³⁸ finden für die Polymerisation von MMA mit 1,1-Diphenylhexyllithium (DPHLi) in Toluol eine Kinetik erster Ordnung bezüglich Monomer- und Initiatorkonzentration. Die Geschwindigkeitskonstante liegt in Toluol um etwa zwei Zehnerpotenzen niedriger als die in polaren Medien. Während der Reaktion werden mehr als 30% Methoxid gebildet, welches seinerseits mit den Kettenenden wechselwirken kann. Es resultieren breite, multimodale Molekulargewichtsverteilungen ($M_w/M_n \approx 35$), so daß eine Aussage über die wachstumsaktiven Spezies unmöglich erscheint. *Piejko*³⁹ konnte zeigen, daß zumindest ein linearer Zusammenhang zwischen dem Zahlenmittel des Polymerisationsgrads und dem Monomerumsatz besteht. Übertragungsreaktionen auf Monomer oder Lösungsmittel können deshalb ausgeschlossen werden. Außerdem müßte Übertragung auf die Polymerkette (bei Methylmethacrylat jedoch unwahrscheinlich) und damit die Entstehung verzweigter Polymere aufgrund des niedrigeren apparenten Molekulargewichts im Vergleich zu linearen Ketten zu einer Krümmung in dieser Auftragung führen. Bei $T = -78\text{ °C}$ verlaufen die Zeit-Umsatz-Auftragungen nach erster Ordnung linear, jedoch zeigen sie schon bei $T = -31\text{ °C}$ deutliche Abweichungen von einer Geraden. Seltsamerweise wird für beide Auftragungen ein Achsenabschnitt erhalten. Außerdem ist im Polymer ein hoher Anteil an Oligomeren zu finden, vor allem das Unimere und Dimere. Ihre niedrige Reaktivität gegenüber dem verbleibenden Monomer ist eventuell auf eine höhere Aggregation der Oligomere zurückzuführen. Aufgrund der sehr komplexen Kinetik, einer sehr breiten Molekulargewichtsverteilung des Polymers mit zum Teil beträchtlichen Anteilen oligomerer Abbruchprodukte und einem unvollständigen Monomerumsatz wird auf die Existenz von unterschiedlich reaktiven Zentren mit langsamen Austausch geschlossen. Desweiteren ändert sich mit dem Lösungsmittel auch die Taktizität der Polymere: Werden in polarem Reaktionsmedium noch vorwiegend syndiotaktische Polymethylmethacrylate erhalten, so erhält man mit Lithium als Gegenion in unpolarem Lösungsmittel isotaktische^{40,41} und mit Kalium heterotaktische Polymere³⁹.

Im Gegensatz dazu zeigt die anionische Polymerisation von *tert*-Butylmethacrylat lebenden Charakter in unpolaren Lösungsmitteln. So werden mit sterisch anspruchsvollen Alkylolithium-initiatoren (DPHLi) bei tiefer Temperatur ($T = -79\text{ }^{\circ}\text{C}$) lineare Zeit-Umsatz-Auftragungen nach erster Ordnung und lineare Auftragungen des Zahlenmittels des Polymerisationsgrades gegen den Umsatz beobachtet. Die GPC-Eluogramme zeigen für Polymere, welche bei niedrigen Umsätzen gewonnen wurden, zunächst eine bimodale Molekulargewichtsverteilung, mit steigendem Umsatz wachsen diese aber zu einem Signal mit einer Polydispersität von $M_w/M_n < 1.15$ zusammen. Mit Esterenolaten als Initiatoren werden deutlich breitere Molekulargewichtsverteilungen gefunden ($M_w/M_n > 1.4$) und die Kinetik zeigt nicht-ideales Verhalten (langsamer Start). Aufgrund einer etwas niedrigeren Aktivierungsenergie resultiert eine gegenüber Polymerisationen in THF um eine Größenordnung höhere Bruttoreaktionsgeschwindigkeit. Aufgrund der hohen Polymerisationsgeschwindigkeit werden nicht-solvatisierte oder intramolekular solvatisierte Kontaktionenpaare als lebende Spezies in Erwägung gezogen. Dieser Mechanismus würde auch die vollständige Isotaktizität der Polymere erklären²⁰. Neuere Arbeiten von *Teyssié et al.* in gemischten Lösungsmitteln gehen von zwei unterschiedlichen aktiven Spezies aus⁴². Sie berichten von Polymeren mit breiten Molekulargewichtsverteilungen in den Lösungsmittelgemischen, während im jeweiligen reinen Lösungsmittel nur ein aktives Kettenende existiert, das für enge Molekulargewichtsverteilungen verantwortlich ist.

1.2.3.1 Polymerisation mit Tetraalkylammoniumsalzen

Keine zufriedenstellenden Ergebnisse werden für die Polymerisationen von Methylmethacrylat in Toluol mit lithiierten Esterenolaten in Gegenwart von Tetraalkylammoniumsalzen⁴³ gefunden. Vermutlich kommt es hierbei zu gemischten Komplexen mit Lithiumion und Tetrabutylammoniumion als Gegenion. Jedoch reicht dies allein für eine Kontrolle der Reaktion nur unzureichend aus. Bezeichnenderweise werden auch hier parallel zu den breiten Molekulargewichtsverteilungen immer entsprechend hohe Anteile isotaktischer Triaden im Polymer gebildet.

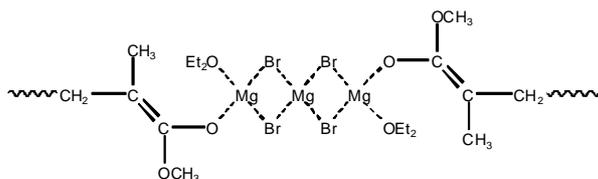
1.2.3.2 Polymerisation mit Grignard-Reagenzien

Eine kontrollierte Polymerisation von Methylmethacrylat bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Toluol wird ermöglicht, wenn Grignard-Reagenzien als Initiatoren wie etwa *tert*-Butylmagnesiumbromid in Gegenwart von Magnesiumbromid verwendet werden⁴⁴. Auf diese Weise wird ein hoch-isotaktisches Polymer ($mm > 97\%$) mit enger Molekulargewichtsverteilung synthetisiert. Allerdings ist die extrem niedrige Reaktionsgeschwindigkeit ein gravierender Nachteil, so daß dieses System vorzugsweise in der Synthese von verhältnismäßig niedermolekularen Polymeren eine Anwendung findet. Die Reaktion ist erster Ordnung bezüglich der Monomerkonzentration. Die Zeit-Umsatz-Kurven nach erster Ordnung weisen aber zu Anfang eine Krümmung auf, die auf eine Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit vom Polymerisationsgrad der 'lebenden' Oligomere zurückgeführt wird.

RMgBr als initiiierende Spezies liefert isotaktisches, R₂Mg hingegen syndiotaktisches Polymer. Unter Berücksichtigung des Schlenk-Gleichgewichts



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



Schema 1-8: Vorgeschlagene dimer assoziierte Struktur der lebenden Polymerkette bei der mit Grignardverbindungen RMgBr/MgBr₂ initiierten Polymerisation.

1.2.3.3 Polymerisation in Gegenwart von Alkoxiden

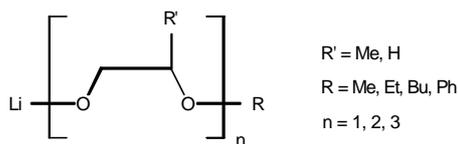
Die Polymerisation von MMA in Gegenwart von Alkoxiden^{45,46} (z.B. Lithium-*tert*-butoxid) zeigt eine starke Verringerung der Abbruchgeschwindigkeit^{23,47}. Dies geschieht allerdings auf Kosten einer erhöhten Assoziationstendenz, was eine Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilung zur Folge hat⁴⁸. Besonders deutlich wird dies bei der Polymerisation von *tert*-Butylacrylat (tBA)⁴⁹. Vlcek *et al.*^{50,51} berichteten über eine lebende Polymerisation von 2-Ethylhexylacrylat (EHA) im System n-BuLi/Li-*tert*-Butoxid/Toluol-THF bei -60 °C⁵², und von tBA, EHA und n-Butylacrylat (nBuA) im System *tert*-Butyl-2-lithioisobutyrat (Li-tBiB)/Li-*tert*-Butoxid/Toluol-THF/ bei -60 °C^{53,54}.

1.2.3.4 Polymerisation in Gegenwart von Kronenethern und Kryptanden

Das Kation kann auch mit Hilfe von s-Liganden als Lewis-Basen komplexiert werden. Mit Glymes und Kronenethern bilden sich peripher solvatisierte Ionenpaare, mit Kryptanden sogar liganden-getrennte Ionenpaare⁵⁵. Der relativ große interionische Abstand führt zu einer erhöhten Reaktivität. Die Untersuchungen wurden mit Alkalimetallen, die in Toluol gelöst und mit Kronenethern oder Kryptanden komplexiert waren, durchgeführt^{56,57}. Ferner wurden auch die üblichen Initiatoren durch Zugaben von Kronenethern⁵⁸ bzw. Kryptanden⁵⁹ untersucht. Es werden hierbei Taktizitäten gefunden, die vergleichbar zu den Taktizitäten der in polaren Lösungsmitteln synthetisierten Polymere sind.

1.2.3.5 Polymerisation mit Alkoxyalkoxiden

Die von *Teyslié et al.*⁶⁰⁻⁶⁴ in die anionische Polymerisation eingeführten Lithiumalkoxyalkoxide sind Liganden (Schema 1-9), die die Vorteile von Alkoxiden (μ-Ligand) und Kronenethern (s-Ligand) in sich vereinen, weshalb sie auch als s/μ-Liganden bezeichnet werden.



Schema 1-9: Struktur verschiedener Lithiumalkoxyalkoxide

Dieses System liefert für die Polymerisation von Methylmethacrylat mit klassischen, sterisch anspruchsvollen Lithiuminitiatoren in Toluol bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ syndiotaktische Polymere mit enger Molekulargewichtsverteilung, allerdings nur bei einem hohem Überschuss an Additiv Lithium-2-(2-methoxy)ethoxyethoxid (LiOEEM, $n = 2$). Außerdem ist die Tatsache erfreulich, daß dieses System in der Lage ist, Acrylate lebend bei tiefer Temperatur von $T = -100\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu polymerisieren (wie etwa das 2-Ethylhexylacrylat, EHA)⁶⁵. Auch wird mit Hilfe von LiOEEM die kontrollierte Blockcopolymerisation von Methylmethacrylat und 2-Ethylhexylacrylat in einem Gemisch aus 75/25 Toluol/THF bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ ermöglicht. Es wird bei vollständiger Initiatoreffektivität ein Blockcopolymer mit einer Polydispersität von $M_w/M_n < 1.1$ synthetisiert. Ebenso wurden ABA-Blockcopolymere ($M_w/M_n < 1.2$) mit monofunktionellem Initiator hergestellt⁶². *Nugay et al.*⁶⁶ berichteten über die Möglichkeit der kontrollierten Polymerisation von n-Butylacrylat mit LiOEEM. Bei ähnlichen Reaktionsbedingungen werden Molekulargewichtsverteilungen von $M_w/M_n \approx 1.3$ erhalten.

Lithium-2-methoxyethoxid (LiOEM) als Additiv ist auch für eine lebende Polymerisation von Acrylaten (*n*- und *tert*-Butylacrylat) in Toluol geeignet. Die ebenfalls sehr schnelle Reaktion ($t_{1/2} < 20$ ms) liefert für PnBuA enge Molekulargewichtsverteilungen ($M_w/M_n < 1.1$) und hohe Initiator-effektivitäten ($f = 0.75$). Der Mechanismus scheint hier ebenfalls durch mehrere Spezies und eventuelle Gleichgewichtsverschiebung geprägt zu sein. Desweiteren ist es möglich, im Strömungsrohr-Reaktor PMMA-*b*-PnBuA-Blockcopolymere mit enger Molekulargewichtsverteilung ($M_w/M_n < 1.3$) und hoher Blockeffektivität bei Temperaturen um $T = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu synthetisieren.

Kinetische Untersuchungen von *Maurer*^{67,68} mit dem Additiv LiOEM deuten auf die Koexistenz unterschiedlich reaktiver Spezies hin. Die Wahl des Initiators bestimmt die Lage des Gleichgewichts zwischen den unterschiedlich reaktiven Spezies entscheidend. Während man mit Ethyl- α -lithioisobutyrat auf der Seite der höher aggregierten Spezies liegt und Induktionsperioden erhält, ist das Kettenende mit DPHLi weniger aggregiert und die Zeit-Umsatz-Auftragungen nach erster Ordnung sind linear. Im ersten Fall werden multimodale Molekulargewichtsverteilungen mit hohem Oligomeranteil beobachtet, in letzterem werden syndiotaktische Polymere mit einer Polydispersität $M_w/M_n < 1.1$ gebildet.

Aufgrund neuerer ^{13}C -NMR-Untersuchungen und quantenchemischen Berechnungen nehmen *Zune et al.*⁶⁹ an, daß im Vergleich zur Selbstaggregation der lebenden Kettenenden die Stabilisierung derselben durch das Additiv LiOEEM im Falle des 1:1-Komplexes am stärksten energetisch begünstigt ist. Wie diese in THF durchgeführten Experimente mit lebenden Modellverbindungen bzw. Oligomeren von PtBMA zeigen, kommt es jedoch zu verschiedenen Mischaggregaten, bestehend aus $\text{EiBLi}(\text{LiOEEM})_x$ ($x = 1 - 3$). Da die einzelnen Komponenten ebenfalls aggregiert vorliegen, ist

zudem ein hoher Überschuss an Additiv vonnöten, um das Kettenende vollständig zu komplexieren. Die Existenz unterschiedlicher aktiver Spezies spiegelt sich zudem in den bimodalen Molekulargewichtsverteilungen der synthetisierten Polymere wider.

Untersuchungen zum Mechanismus der Reaktion mittels ^{13}C - und ^6Li -NMR-Spektroskopie an EiBLi als Modell der lebenden Polymerkette und LiOEM in Toluol- d_8 weisen auf mehrere Aggregate der Reinkomponenten hin⁶⁸ und ergänzen die kinetischen Ergebnisse. Wie NMR-Untersuchungen an Mischungen von EiBLi und LiOEM zeigen, kommt es zur Ausbildung von Komplexen, wobei die jeweiligen Spezies mit steigendem Additivgehalt eine Zunahme der Ladung am aktiven Zentrum (α -Kohlenstoff) aufweisen. Hierbei hat die Temperatur bei gegebenem Additiv/Initiatorverhältnis keinen Einfluß auf die NMR-Verschiebungen, d. h. es liegen jeweils die gleichen Spezies vor. Mit steigender Temperatur wird jedoch im ^{13}C - und ^6Li -NMR-Spektrum Koaleszenz beobachtet, was auf einen schnellen Austausch zwischen den Spezies schließen läßt. Quantenchemische Berechnungen bestätigen, daß eine Komplexbildung zwischen Additiven und Esterenolaten zu stabileren Strukturen (Hexamere) als die der entsprechenden Reinkomponenten führt⁷⁰.

1.2.3.6 Polymerisation mit Lithiumsilanolaten

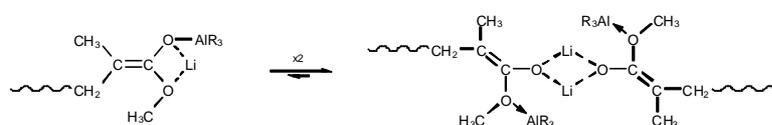
Ein neu entwickeltes Polymerisationssystem stellen *Zundel et al.*⁷¹⁻⁷³ vor. Mit Hilfe von Lithiumsilanolaten und *sec*-Butyllithium als Initiierungssystem können Methacrylate (MMA) in Toluol bei 0 °C polymerisiert werden. Das Lithiumsilanolat $s\text{BuMe}_2\text{SiOLi}$ ist dabei in der Lage, effektiv das reaktive Kettenende zu stabilisieren und führt so zu hochgradig isotaktischen Polymeren mit enger Molekulargewichtsverteilung ($M_w/M_n < 1.2$). Ebenso gelingt die Polymerisation von Acrylaten (PnBuA) bei -40 °C und die Blockcopolymerisation der beiden Monomere bei -78 °C.

1.2.3.7 Anionische Polymerisation in Gegenwart von Aluminiumverbindungen

Polymethylmethacrylate mit enger Molekulargewichtsverteilung werden in Toluol auch mit *tert*-Butyllithium in Gegenwart aluminiumorganischer Verbindungen bei -78°C erhalten⁷⁴, die Halbwertszeit dieser Reaktion liegt allerdings im Bereich von mehreren Stunden bis Tagen^{75,76}. Je nach verwendeter aluminiumorganischer Verbindung können definierte Polymere mit unterschiedlicher Taktizität synthetisiert werden, so beispielsweise mit Triethylaluminium ein syndiotaktisches und mit Bis(2,6-di-*tert*-butylphenoxy)methylaluminium ein heterotaktisches Polymer^{74,77}. Polymere mit hoch-isotaktischen Anteilen sind zwar auch mit Triethoxyaluminium zugänglich, allerdings sind deren Molekulargewichtsverteilungen wieder breit und multimodal⁷⁸. Eine lebende Polymerisation in Toluol bei 0°C gewährleisten die Additive Triisobutylaluminium und (2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenoxy)diisobutylaluminium, aus der letztendlich auch ein Polymer mit entsprechend enger Molekulargewichtsverteilung hervorgeht^{79,80}; für die Polymerisation in Gegenwart von Triethylaluminium in Pyridin als Lösungsmittel⁸¹ werden ähnliche Resultate erzielt.

Untersuchungen zum Mechanismus der anionischen Polymerisation von Methylmethacrylat mit Triethylaluminium und Lithium als Gegenion in Toluol⁸² zeigen Zeit-Umsatz-Kurven nach erster Ordnung mit einer starken Krümmung und einem charakteristischen Knick bei niedrigen Monomerumsätzen. Da Abbruch- und Übertragungsreaktionen ausgeschlossen werden können, handelt es sich hierbei um eine lebende Polymerisation.

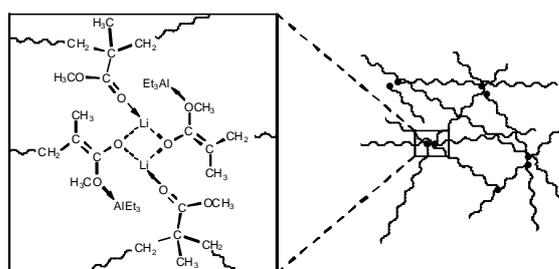
NMR-spektroskopische Untersuchungen an Modellverbindungen für die lebende Polymerkette⁸², und quantenchemische Berechnungen liefern Hinweise, daß bei dieser Polymerisation die aktiven Spezies unimer als 'At'-Komplex und dimer assoziiert als lithiierte Esterenolate mit einem am Esteralkohol koordinierten Aluminiumalkyl vorliegen:



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

Kinetischen Studien zufolge geht die Konzentration der aktiven Zentren mit einer Reaktionsordnung zwischen 0.5 und eins, die des Monomers ebenfalls mit eins in das Geschwindigkeitsgesetz der Polymerisation ein. Damit bestätigen sie die Existenz des Gleichgewichts zwischen unterschiedlich hoch assoziierten Spezies. Die Ergebnisse sprechen außerdem dafür, daß die Anlagerung des Monomers nur über die nicht assoziierten Polymerketten erfolgt.

Am Lithiumion der aktiven Spezies herrscht allerdings ein ausgesprochen hohes Elektronendefizit, das in einem unpolaren Reaktionsmedium wie Toluol auch nicht durch eine Solvation mit Lösungsmittelmolekülen ausgeglichen werden kann. Dies veranschaulichen NMR-Untersuchungen an der dimeren Modellverbindung Di-*tert*-butyl- α -lithioglutarat und quantenchemische Rechnungen. Deshalb koordinieren die Estercarbonylgruppen des Polymeren an das Lithiumion, was bei den lebenden Polymerketten zur Bildung eines koordinativen Netzwerks führt, das oberhalb $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$ sogar als Polymergel aus Toluol ausfällt (Schema 1-11).



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

Das Sol/Gel-Gleichgewicht zwischen den in Lösung verbleibenden Polymerketten und denen im koordinativen Netzwerk verschiebt sich mit steigender Konzentration der Estercarbonylgruppen im Polymeren weiter auf die Seite des Netzwerks, seine Lage ist also direkt mit dem Monomerumsatz korreliert. Weil im Polymergel die lokale Konzentration der lebenden Zentren höher ist als in Lösung, muß dort auch die Tendenz der Polymerketten zur Assoziation höher sein. Somit nimmt dann während der Polymerisation die Konzentration der Ketten, die zum Wachstum beitragen und nicht assoziiert sind mit steigendem Monomerumsatz ab. Daher ergibt sich die gekrümmte Zeit-Umsatz-Kurve. Zudem zeigen kinetische Studien, daß zwischen der Sol- und der Gel-Phase der Austausch der lebenden Zentren langsamer ist als der Anlagerungsschritt des Monomers. Dies führt letztendlich zu den breiten Molekulargewichtsverteilungen des Polymers.

Kinetische Untersuchungen der Polymerisation von *n*-Butylacrylat mit *tert*-Butyllithium in Gegenwart von Aluminiumalkylen in Toluol wurden bereits in der Diplomarbeit durchgeführt⁸³. Auch hier zeigen sich stark gekrümmte Zeit-Umsatz-Kurven nach erster Ordnung, die einen charakteristischen Knick bei niedrigen Monomerumsätzen aufweisen.

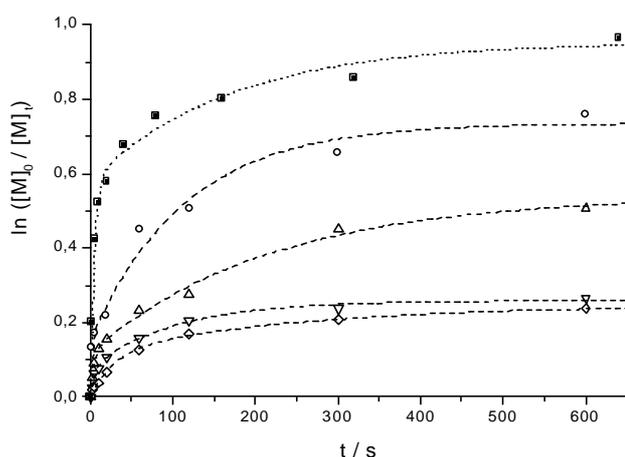


Abb. 1-1: Zeit-Umsatz-Kurven nach erster Ordnung für die Polymerisation von *n*BuA mit *t*BuLi in Gegenwart von AlMe_3 in Toluol bei -78°C , $[\text{nBuA}]_0 = 0.23 \text{ mol/l}$, $[\text{I}]_0 = 4.6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, $[\text{AlMe}_3] = 0$ bis $23.3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, $\text{Al/Li} = 0$ (■), 0.5 (◇), 1 (▽), 2 (△), 7 (○).

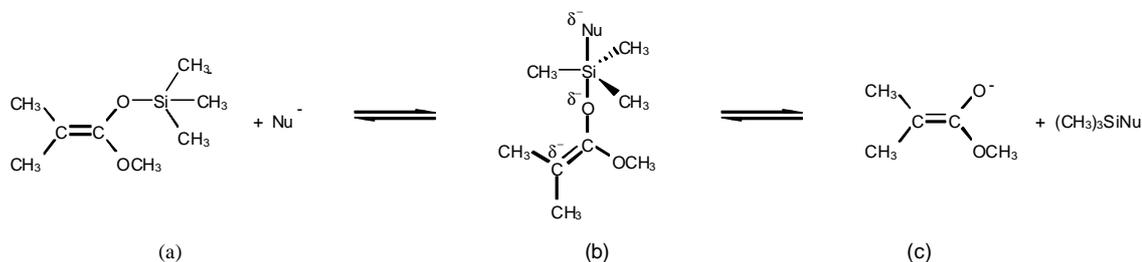
Anders als bei der Polymerisation mit Methylmethacrylat ist diese Krümmung nicht nur auf die zuvor besprochene Ausbildung eines koordinativen Netzwerkes, d.h. die intramolekulare Koordination der Estercarbonylgruppen von Polymerketten an die Lithiumatome der dimer assoziierten Esterenolate, zurückzuführen. Sie beruht vielmehr ebenso auf dem zusätzlichen Auftreten von Abbruchreaktionen, die mit Hilfe von GPC- und massenspektrometrischen Messungen (MALDI-TOF-MS) nachgewiesen wurden. So sind zyklische Terminierung, die unter dem Begriff 'back-biting' geläufige intramolekulare Claisenkondensation, und Terminierung durch Vinylketon (vergleiche Schema 1-3) zu beobachten, das durch Angriff des *tert*-Butyllithium auf die Estercarbonylgruppe des Initiators entstanden ist. Die Molekulargewichtsverteilungen der erhaltenen Polymere sind aufgrund von Gelbildung einerseits und Nebenreaktionen andererseits deshalb wesentlich breiter als die der unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen synthetisierten Polymethylmethacrylate.

Durch die Abbruchreaktionen kommt die Polymerisation noch vor der vollständigen Umsetzung des Monomers zum Stillstand. Auch durch die Variation der Reaktionsparameter (Initiator-,

Monomer-, Aluminiumalkylkonzentration und Temperatur) wird keine Besserung erzielt, der maximale Umsatz kann jedoch wesentlich beeinflusst werden. Die Aktivierungsenergie ($E_a = 22.7$ kJ/mol) ist vergleichbar mit der für die Polymerisation von Methylmethacrylat ($E_a = 23.8$ kJ/mol) in diesem Reaktionssystem, was für den Esterenolat/Aluminiumalkyl-Komplex als wachstumsaktive Spezies bei der Polymerisation von n-Butylacrylat spricht.

1.3 Gruppentransferpolymerisation

Bei der Gruppentransferpolymerisation (GTP)⁸⁴⁻⁸⁶ von Acrylmonomeren handelt es sich um eine im Temperaturbereich von -100 bis $+80^\circ\text{C}$ lebende Polymerisation, bei der neben engverteilten Homo- und Blockcopolymeren auf (Meth)acrylat-Basis auch funktionalisierte oder telechele Polymere, sowie Polymere verschiedenster Topologie hergestellt werden können. Als Initiatoren werden vorwiegend Silylketenacetale wie etwa 1-Methoxy-1-(trimethylsilyloxy)-2-methyl-1-propen (MTS, Schema 1-12) eingesetzt; also Silylesterenolate. Die Polymerisation wird allerdings nicht durch die Silylverbindung allein initiiert, zu deren Aktivierung ist vielmehr ein nukleo- oder elektrophiler Katalysator notwendig. Zur nucleophilen Katalyse der Polymerisation von Methacrylaten in polaren Lösungsmitteln eignen sich beispielsweise Azide, Cyanide, Fluoride, Bifluoride oder Oxyanionen, zur elektrophilen Katalyse der Polymerisation von Acrylaten in unpolaren Lösungsmitteln werden Aluminiumorganyle, Zink- oder Quecksilberhalogenide eingesetzt.



Schema 1-12: Bildung eines pentavalenten Silikonats (b) und eines Esterenolat-Anions (c) aus 1-Methoxy-1-(trimethyl-silyloxy)-2-methyl-1-propen (MTS) (a) und einem nucleophilen Katalysator (Nu⁻).

Die Konzentration des Katalysators ist üblicherweise um Größenordnungen niedriger als die des Initiators, so daß sowohl aktive als auch 'schlafende' Spezies in einem reversiblen Gleichgewicht vorliegen – die Dynamik zwischen beiden lebenden Spezies muß dann schnell gegenüber dem Anlagerungsschritt des Monomers sein, da sonst keine engen Molekulargewichtsverteilungen der Polymere erhalten werden könnten. Der Mechanismus der Gruppentransferpolymerisation ist aber bis heute noch Gegenstand kontroverser Diskussionen, und für die nucleophile Katalyse werden assoziative⁸⁷ wie auch dissoziative Mechanismen⁸⁸ vorgeschlagen (Schema 1-12): Beim assoziativen Mechanismus geht man davon aus, daß die Aktivierung des Initiators durch den Katalysator in der Bildung eines pentavalenten Silikonats (a) besteht; die Anlagerung des Monomeren verläuft dann in einem konzertierten Prozeß über eine hypervalente hexakoordinierte Siliziumspezies⁸⁷ oder in einem entsprechenden zweistufigen Prozeß^{89,90}. Als Hauptargument für diesen Mechanismus gelten Experimente, bei denen die Mischung zweier lebender Polymere zu keinem nachweislichen inter-

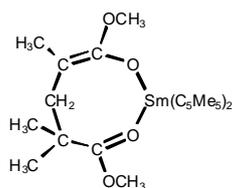
molekularen Austausch der Silylgruppen führte. Dieser Austausch der Silylgruppen wird aber gerade für einen dissoziativen Mechanismus erwartet, bei dem die Trimethylsilylgruppe des Initiators unter Einfluß des Nucleophils abgespalten wird. Die polymerisationsaktive Spezies ist dann ein Esterenolat-Anion (b), und die Monomeranlagerung sollte nach einem anionischen Mechanismus erfolgen. Kinetische Untersuchungen an Methylmethacrylat ergaben in der Tat vergleichbare Wachstumskonstanten und Aktivierungsparameter für die Gruppentransfer- und die anionische Polymerisation mit großen Gegenionen^{89,91}. Auch neuere Ergebnisse zum Austausch der Endgruppen lebender Polymere unterstützen nun eher den dissoziativen Mechanismus der Gruppentransferpolymerisation⁸⁸.

Bei der elektrophilen Katalyse in unpolaren Lösungsmitteln existieren ebenfalls unterschiedliche Vorstellungen zum Mechanismus, und es werden im wesentlichen die Aktivierung des Initiators und des Monomers durch Koordination an die Lewis-Säure diskutiert^{92,93}. Interessanterweise treten bei kinetischen Untersuchungen Induktionsperioden bei der Katalyse mit Quecksilberjodid auf⁹⁴, die mit Zusatz von Trimethylsilyljodid verschwinden⁹⁵ – als Erklärung für diesen experimentellen Befund wird ein Quecksilberjodid/Trimethylsilyljodid-Komplex formuliert, der den Initiator letztendlich nucleophil aktiviert.

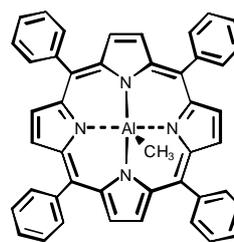
Ein Nachteil der GTP ist, daß bei vorgegebenem Monomer das Lösungsmittel nicht beliebig gewählt werden kann. In unpolaren (elektrophilen) Lösungsmitteln können z.B. Acrylate mit enger Molekulargewichtsverteilung hergestellt werden, Methacrylate sind dagegen nur schlecht zu kontrollieren. Im Gegensatz dazu kann in polaren (nucleophilen) Lösungsmitteln wie etwa THF eine kontrollierbare Polymerisation von Methacrylaten durchgeführt werden, die Molekulargewichtsverteilungen der Acrylate sind dagegen breit. Auch ist das Molekulargewicht der mit GTP synthetisierten Acrylatpolymeren begrenzt ($M_n < 20.000$). Problematisch ist teilweise die Reinigung des Polymers, da selbst geringe Reste an Katalysator im Falle des HgI_2 /Trimethylsilyljodid-Komplexes die Polymere verfärben.

1.4 Koordinative Polymerisation

Mit Organolanthanid-Initiatoren wie $[(C_5Me_5)_2SmH]_2$ oder $(C_5Me_5)_2SmMe(THF)$ können in polaren Lösungsmitteln sehr hochmolekulare Polyalkylmethacrylate mit enger Molekulargewichtsverteilung hergestellt werden⁹⁶⁻⁹⁹. Diese Initiatoren sind im Temperaturbereich von -90 bis $+40^\circ C$ einsetzbar und zeichnen sich unter anderem durch hohe Aktivitäten und lange Lebensdauer aus. Aus Röntgenstrukturdaten geht hervor, daß während der Polymerisation ein Esterenolat als aktive Spezies vorliegt, wobei das Metallzentrum zusätzlich an die vorletzte Estercarbonylgruppe der Polymerkette koordiniert ist ('penultimate coordination', Schema 1-13).



Schema 1-13: Struktur des mit $[(C_5Me_5)_2SmH]_2$ initiierten Methylmethacrylat-Dimeren.



Schema 1-14: Methyl-(5,10,15,20-tetraphenylporphinato)aluminium.

Die Polymerisation von Methacrylaten gelingt dagegen mit dem in Schema 1-14 angegebenen Initiator Methyl-(5,10,15,20-tetraphenylporphinato)aluminium auch in unpolarem Medium^{98,100-102}. Die Initiierung des Monomers erfordert allerdings längeres Bestrahlen des Aluminiumporphinat mit sichtbarem Licht, woraus das entsprechende Esterenolat als die polymerisationsaktive Spezies hervorgeht. Die Polymerisation ist zwar mit einer Halbwertszeit von mehreren Stunden auch bei Raumtemperatur äußerst langsam, sie liefert aber dennoch Polymere mit enger Molekulargewichtsverteilung. Jedoch läßt sich die Reaktion durch Zugabe von sterisch anspruchsvollen Aluminiumphenoxiden wesentlich beschleunigen¹⁰³. Mit beiden koordinativen Verfahren können neben den Methacrylaten auch Acrylate, Lactone und Epoxide bei Raumtemperatur mit gutem Ergebnis lebend polymerisiert werden, und es sind entsprechende Blockcopolymere, ja sogar Triblockcopolymere mit thermoplastisch-elastomeren Eigenschaften zugänglich¹⁰⁴. Nachteil der Polymerisation ist zum einen, daß die Lanthanocen-Initiatoren nicht einfach synthetisiert werden können (langwierige Kristallisation) und daß sie relativ teure Initiatoren darstellen, die sich nur zum Einsatz im Labormaßstab eignen. Ferner sind die Aluminiumporphyrine nur sehr schwierig aus dem Polymer zu entfernen.

1.5 Kontrollierte radikalische Polymerisation

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

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

Als kovalente Spezies eignen sich beispielsweise Substanzen mit C–S-, C–ON oder C–Halogen-Bindung. Die reversible homolytische Spaltung dieser Bindungen in Radikale kann durch photochemische¹⁰⁵, thermische^{106,107} oder Übergangsmetall-katalysierte Redox-Prozesse (Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP)¹⁰⁸⁻¹¹¹ induziert werden. Neben engverteilten Homopolymeren auf Styrol- und Methacrylatbasis sind Blockcopolymere, aber auch Stern-, Kamm- und hyperverzweigte Polymere zugänglich^{106,112-114}. Vorteil der kontrollierten radikalischen Polymerisation ist, daß eine große Zahl von Monomeren polymerisiert bzw. statistisch copolymerisiert werden kann, die bei der anionischen Polymerisation zu Abbruch neigen oder nicht polymerisierbar sind. Es gelingt so, auch Monomere mit aciden Protonen wie z. B. Hydroxyethylmethacrylat zu polymerisieren. Ein Nachteil der ATRP ist die schwierige Entfernung von Cu-Salzen, die im Polymer verbleiben und, z. B. bei TEMPO-Derivaten, die thermische Spaltung des aktiven Kettenendes sowie die problematische Polymerisation von Methylmethacrylat.

2 Problemstellung

Die anionische Polymerisation von Acrylmonomeren in Gegenwart von aluminiumorganischen Verbindungen in Toluol hat zweifelsohne großes Potential, in großtechnischem Maßstab eingesetzt zu werden. Die Gründe dafür sind unter anderem der lebende Charakter der Polymerisation (von Methylmethacrylat) bei relativer Unempfindlichkeit gegenüber Sauerstoff- und Feuchtigkeitsspuren und die kostengünstigen Reagenzien. Desweiteren sind aufwendige Reinigungsprozeduren eigentlich nicht erforderlich, da Lösungsmittel und Monomer mit den Aluminiumalkylen 'in situ' getrocknet werden können¹¹⁵.

Aufgrund ihrer elastomeren Eigenschaften wecken Polyacrylate aus n-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat großes Interesse in Industrie und Forschung, besonders als Baustein für thermoplastische Elastomere in Verbindung mit Methylmethacrylat. Bezüglich der lebenden Polymerisation dieser Acrylate existieren bisher nur wenige Ansätze, Polymere mit enger Molekulargewichtsverteilung zu synthetisieren. Selbst die bisher vorgestellten Reaktionssysteme zur Lösung dieses Problems wie Lewis-Basen katalysierte GTP^{94,95,116,117}, die metallfreie Polymerisation³⁰, die Polymerisationen mit Alkoxiden^{53,54} oder Alkoxyalkoxiden^{65,67,118} als Additive sowie die von Lanthanocenen initiierte koordinative Polymerisation^{100,104} weisen immer noch systembezogene Nachteile auf¹¹⁹.

Der Schlüssel zur besseren Kontrolle der Polymerisation liegt daher im Verständnis des Mechanismus. Hierfür sind Informationen zur Struktur der lebenden Polymerkette und zur Reaktionskinetik von enormer Wichtigkeit. Für Methacrylate wurde ein großer Schritt in Richtung der Reaktionskontrolle dieses komplexen Systems getan¹²⁰. Im Hinblick auf die Struktur der lebenden Polymerkette sollen erste orientierende NMR-Untersuchungen an entsprechenden Modellverbindungen fortgeführt werden und neue Hinweise liefern. Allerdings ist die Zuordnung der gemessenen chemischen Verschiebungen zu einer Struktur als äußerst spekulativ aufzufassen. Ergänzend hierzu sollen quantenchemische Berechnungen eine Hilfe sein, die optimierte Strukturen liefern. Eventuell vorliegende Assoziate realer Polymerketten oder Gleichgewichtsprozesse zwischen verschiedenen Spezies sind dagegen mit NMR-Spektroskopie und quantenchemischen Berechnungen kaum zu charakterisieren. Hierzu geben die kinetischen Untersuchungen zum Mechanismus möglicherweise mehr Aufschluß.

Andererseits bedarf dieses Polymerisationssystem im Hinblick auf Acrylmonomere noch intensiver Entwicklungsarbeit, wie kinetische Untersuchungen im Rahmen der Diplomarbeit⁸³ bestätigen. Das Potential dieses Polymerisationssystems läßt jedoch die begründete Hoffnung zu, geeignete Initiator/Additivsysteme zu finden, die zu einer lebenden Polymerisation für Acrylate führt. Allerdings kann das Ziel der vorliegenden Arbeit nicht die endgültige Aufklärung des Reaktionsmechanismus sein. Dieser sollte aber zumindest soweit verstanden sein, daß eine gezielte Modifikation des ursprünglichen Polymerisationssystems zu einer kontrollierten, lebenden Polymerisation für Acrylate führt, sowie die Möglichkeit eröffnet, Polymerarchitekturen (Blockcopolymere, Propfcopolymere, etc.) zu synthetisieren.

3 Experimentelle Methoden

3.1 Kinetische Untersuchungen

3.1.1 Reagenzien

3.1.1.1 Lösungsmittel, Abbruchmittel, interne Standards und Inertgas

Lösungsmittel: Toluol (BASF AG) wird zunächst bei Normaldruck über eine 2 m-Silbermantelkolonne fraktioniert destilliert, dann über Kalium unter Rückfluß gekocht. Das so vorgereinigte Toluol wird danach über Benzophenon-Kalium gerührt und entgast, anschließend in einen Vorratskolben an der Vakuumlinie destilliert und bis zu seiner Verwendung über einer Natrium/Kalium-Legierung aufbewahrt.

Abbruchmittel: Methanol/Eisessig (9:1 v/v) (Methanol: BASF AG, Eisessig: Aldrich) wird für den Abbruch der Polymerisation verwendet.

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

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

3.1.1.2 Initiator

Ethyl- α -lithioisobutyrat (EiBLi) wird nach einer Methode von Lochmann und Lím¹²¹ aus dem Isobuttersäureethylester und Lithiumdiisopropylamid hergestellt:

Reagenzien: n-Butyllithium (1.6M Lösung in Hexan, Aldrich), Diisopropylamin, Isobuttersäureethylester (Aldrich; über CaH_2 gerührt, entgast und destilliert), Hexan, Diethylether (Aldrich; über Natrium gerührt, entgast und destilliert).

Unter trockener Stickstoffatmosphäre werden 9.11 g (90 mmol) Diisopropylamin zu 50 ml (80 mmol) n-Butyllithium in 80 ml Hexan innerhalb von 10 Minuten unter Rühren bei 0 °C gegeben. Die Lösung wird noch 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, auf -30 °C abgekühlt und dann 8.94 g (77 mmol) Isobuttersäureethylester in 10 ml Hexan langsam zugetropft. Nachdem weitere 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt wurde, wird die Reaktionslösung auf 2/3 ihres ursprünglichen Volumens im Vakuum eingengt und zum Auskristallisieren des Rohprodukts auf -70 °C abgekühlt. Die farblosen Kristalle des Ethyl- α -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 CH_3OD).

3.1.1.3 Additive

Aluminiumalkyle: Trimethyl- (AlMe_3), Triethyl- (AlEt_3) und Triisobutylaluminium (AlBu_3^i) werden als 25 gew.-%ige Lösung in Toluol (Aldrich) ohne weitere Reinigung verwendet.

Lewis-Basen: Tetrahydrofuran (THF, BASF AG) wird zweimal über Benzophenon/Kalium gerührt, entgast und destilliert. 1,4,7,10-Tetraoxacyclododecan (12-Krone-4) und Pivalinsäuremethylester (MPiv) der Firma Aldrich werden über CaH_2 gerührt, entgast und destilliert.

Tetraalkylammonium- und Alkalisalze: Tetramethylammoniumchlorid (NMe_4Cl), Tetraethylammoniumchlorid (NEt_4Cl), Tetrabutylammoniumchlorid (NBu_4Cl), Tetramethylammoniumbromid (NMe_4Br), Tetrabutylammoniumbromid (NBu_4Br), Cäsiumchlorid (CsCl) und Cäsiumfluorid (CsF , alle Aldrich) werden zur Trocknung in Benzol suspendiert und gefriergetrocknet.

3.1.1.4 Monomere

Methylmethacrylat (MMA, Röhm), stabilisiert mit Irganox[®] (Ciba-Geigy), wird bei 45 mbar über eine 1 m Sulzer-Füllkörperkolonne fraktioniert destilliert, anschließend über CaH_2 gerührt und entgast. Das gereinigte Monomer wird unter vermindertem Druck bei -30 °C aufbewahrt und bei Bedarf frisch destilliert. Zur Reinigung und Trocknung von *2-Ethylhexylacrylat (EHA, BASF AG)*, *n-Butylacrylat (nBuA, BASF AG)* und *tert-Butylacrylat (tBA, Röhm)* wird analog verfahren. *Dihydrodicyclopentadienylacrylat (DCPA, BASF AG)* wird über CaH_2 gerührt, entgast, und vor Versuchen durch Säulen über Al_2O_3 gereinigt. *Acryloylterminiertes Polymethylmethacrylat (PMMA-Makromonomer)* wird freundlicherweise von der Firma Röhm GmbH zur Verfügung gestellt.

3.1.2 Reaktionsapparatur

Wegen der Empfindlichkeit der untersuchten Reaktionen gegenüber Wasser- oder Sauerstoffspuren wird mit der in Abb. 3-1 dargestellten Vollglas-Apparatur gearbeitet, die ein Arbeiten sowohl unter leichtem Überdruck als auch im Hochvakuum gestattet. Die Vakuumlinie umfaßt dabei die Reinigung des Stickstoffs und des Lösungsmittels, während die Mischkugel und der diskontinuierliche Rührkesselreaktor das eigentliche Kernstück für die kinetischen Untersuchungen darstellen.

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

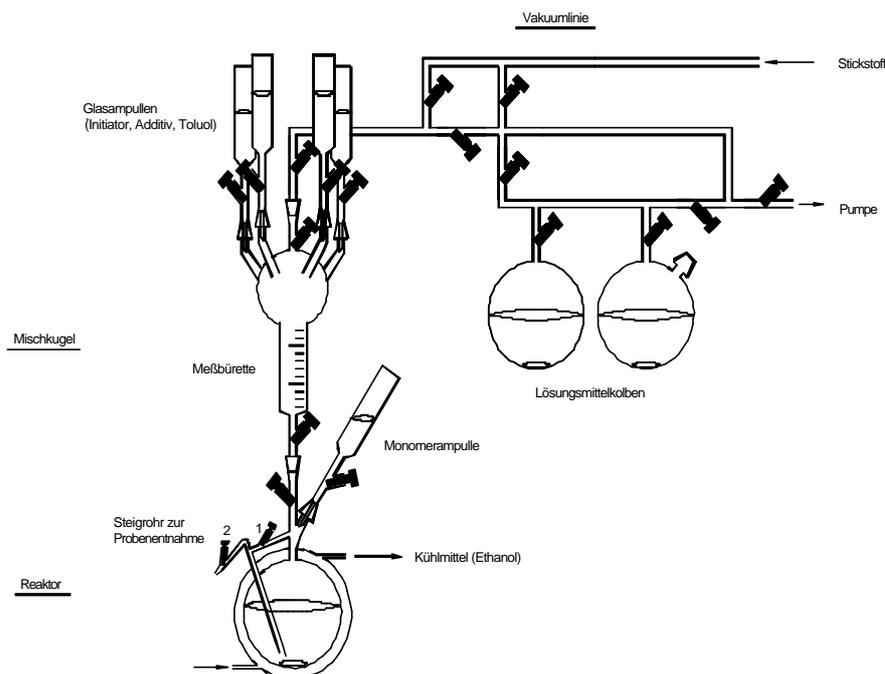


Abb. 3-1: Apparatur zur Polymerisation für Halbwertszeiten im Minuten- bis Stundenbereich.

Dieser Reaktor ist zur Untersuchung verhältnismäßig langsamer Reaktionen mit Halbwertszeiten im Minuten- oder Stundenbereich geeignet, also für den Großteil der im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Polymerisationen. Die Einschränkung auf langsame Reaktionen ist auf die einfache Konstruktion des Reaktors zurückzuführen, die weder eine homogene Mischung von Initiator- und Monomerlösung noch einen Abbruch der Reaktionslösung innerhalb weniger Sekunden zulässt. Desweiteren ist eine erste Probenentnahme frühestens nach etwa 30 Sekunden möglich, da das Monomer üblicherweise bei leichtem Unterdruck zum Initiator gegeben und erst danach der für die Probenentnahme erforderliche Überdruck im Reaktor eingestellt wird.

Bei Reaktionen mit Halbwertszeiten von Sekunden wird dagegen ein vollautomatisch-gesteuerter, diskontinuierlicher Rührkesselreaktor benutzt. Dieser Reaktor wird aber nur in wenigen Ausnahmefällen zur Untersuchung der Polymerisationskinetik eingesetzt, so daß an dieser Stelle auf eine Beschreibung der Apparatur und des Versuchsablaufs verzichtet und nur auf die entsprechende Literatur¹²² verwiesen werden soll.

3.1.3 Versuchsablauf

Im vorbereitenden Teil der kinetischen Versuche werden die benötigten Reagenzien wie beschrieben gereinigt. Anschließend werden in einer mit Stickstoff betriebenen Glove-Box der Initiator, das Monomer plus Standard und die Additive in Toluol vollständig gelöst bzw. verdünnt und jeweils in zuvor ausgeheizte Glasampullen überführt. Nach dem Schütteln der Monomerampulle wird dann die Nullprobe für die Bestimmung des Monomerumsatzes entnommen.

Die Glasampullen werden nun auf die Verbindungsstücke der Mischkugel aufgesetzt. Die Reaktionsapparatur wird im folgenden mehrfach im Hochvakuum ausgeheizt und mit gereinigtem Stickstoff gespült. Bei der späteren Reaktionstemperatur wird zuerst das Aluminiumalkyl, dann der Initiator und eventuell weitere Additive über die Meßbürette in den Reaktor überführt. Nach jeder Zugabe wird die Meßbürette mit Toluol gespült. Die Initiator/Additiv-Mischung wird fünf Minuten gerührt bevor unter leichtem Unterdruck das Monomer schnell zugegeben wird. Der Stickstoffdruck wird dann auf etwa 1.2 bar erhöht, um dem Eindiffundieren von Feuchtigkeits- oder Sauerstoffspuren entgegenzuwirken, und die Probenentnahmen während der Reaktion zu ermöglichen.

Nach der in Kapitel 3.1.2 zuvor beschriebenen Methode werden jeweils Proben von etwa 10 ml aus dem Reaktor entnommen und direkt mit Methanol/Eisessig versetzt. Einige Tropfen der Reaktionslösung werden zwecks Bestimmung des Monomerumsatzes gaschromatographisch untersucht, der Rest wird zur späteren Charakterisierung der Polymere mittels Gelpermeationschromatographie am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingeengt, mit ca. 10 ml Benzol versetzt, nach 24 Stunden filtriert und abschließend gefriergetrocknet.

3.1.4 Bestimmung der effektiven Reaktionstemperatur

Eine Polymerisation ist ein exothermer Prozeß und damit ändert sich die Temperatur der Reaktionslösung mit der Zeit. Zur exakten Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten sind aber streng isotherme (oder adiabatische) Reaktionsbedingungen erforderlich.

Bei langsamen Reaktion in großer Verdünnung treten nur geringe Temperatureffekte ΔT auf und die mittlere Reaktionstemperatur ist in guter Näherung gleich der Anfangstemperatur T_0 – dieser Ansatz ist auch für den überwiegenden Teil der durchgeführten Polymerisationen gültig. Für schnellere Reaktionen mit großen Temperaturanstiegen, bei denen die Reaktionswärme nicht vollständig abgeführt werden kann, gilt näherungsweise für die effektive Reaktionstemperatur T_{eff} ¹²³:

$$T_{\text{eff}} = T_0 + \frac{\Delta T}{2} \quad (3-1)$$

3.1.5 Bestimmung des Monomerumsatzes

Der Monomerumsatz wird gaschromatographisch über den Restmonomergehalt der abgebrochenen Reaktionslösung zum Zeitpunkt der Probennahme bestimmt. Dazu werden von jeder Probe etwa 0.1 μl in einen Gaschromatographen Typ Fisons GC 8000 der Firma ThermoQuest mit Hilfe eines automatischen Probengebers im Splitbetrieb eingespritzt. Die Trennung wird mit Wasserstoff als mobiler Phase und einer Kapillarsäule DB1 (stationäre Phase: Methylpolysiloxan, Länge: 30 m, Innendurchmesser: 0.53 mm (Megabore), Filmdicke: 1.5 μm) erreicht. Die Analyse wird je nach Monomer bei 60 - 130 °C Ofentemperatur durchgeführt. Als Detektor wird ein Flammenionisationsdetektor (FID) verwendet. Die Aufzeichnung der Daten und die Auswertung der Peakflächen erfolgt computerunterstützt mit der Software 'Chrom-Card für Windows, Version 1.17 β 2' der Firma Fisher Scientific.

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

$$x_p = 1 - \frac{(F_M/F_S)_t}{(F_M/F_S)_0} \quad (3-2)$$

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

$$\frac{m_{nBuA}}{m_{Decan}} = f_{GC} \cdot \frac{F_{nBuA}}{F_{Decan}} \quad (3-3)$$

$$\begin{aligned} m_{nBuA} &= \text{Masse an nBuA} \\ m_{Decan} &= \text{Masse an Decan} \\ f_{GC} &= \text{Steigung der Eichkurve} \end{aligned}$$

Die Umsatzbestimmung von Makromonomeren wird mit Hilfe der GPC durchgeführt. Man greift hierbei auf eine Methode zurück, bei der der RI-Detektor unter Berücksichtigung der Brechungsinkremente von n-Butylacrylat ($dn/dc=0,060$) und Methylmethacrylat ($0,089$)¹²⁴ in THF benutzt werden. Hierzu muß allerdings der Umsatz an n-Butylacrylat und die Einwaagen der Monomere genau bekannt sein. Der Umsatz an Makromonomer ergibt sich aus dem Verhältnis der Flächen des Copolymeren abzüglich der Fläche, die durch das PnBuA entsteht, und der Gesamtfläche des Eluogramms. Von der Gesamtfläche wiederum muß auch die Fläche, die durch das PnBuA entsteht, subtrahiert werden (Gleichung 3-4).

$$x_{p,MM} = \frac{F_{RI,Copolymer} - F_{RI,PnBuA}}{F_{RI,Gesamt} - F_{RI,PnBuA}} \quad (3-4)$$

Aus einem GPC-Eluogramm bekommt man direkt die Fläche des Copolymeren und des nicht umgesetzten Makromonomers heraus. Um den Umsatz an Makromonomer bestimmen zu können, fehlt die Kenntnis über den Flächenanteil des Poly-(n-Butylacrylats) im Copolymer, die über die Summe der einzelnen Flächen berechnet werden kann. Die Gesamtfläche des Eluogramms setzt sich aus umgesetzten n-Butylacrylat im Copolymer und insgesamt eingesetztem Makromonomer multipliziert mit den jeweiligen Brechungsinkrementen zusammen.

$$F_{RI,Gesamt} = F_{RI,MM} + F_{RI,PnBuA} = \left(\frac{dn}{dc}\right)_{MMA} \cdot m_{MM} + \left(\frac{dn}{dc}\right)_{nBuA} \cdot m_{nBuA} \cdot x_{p,nBuA} \quad (3-5)$$

Damit ergibt sich die Fläche von PnBuA im Copolymer aus Gleichung 3-5:

$$F_{RI,PnBuA} = F_{RI,Gesamt} \cdot \frac{\left(\frac{dn}{dc}\right)_{nBuA} \cdot m_{nBuA} \cdot x_{p,nBuA}}{\left(\frac{dn}{dc}\right)_{MMA} \cdot m_{MMA} + \left(\frac{dn}{dc}\right)_{nBuA} \cdot m_{nBuA} \cdot x_{p,nBuA}} \quad (3-6)$$

Bei dieser Methode müssen jedoch viele Parameter bekannt sein. Das Ergebnis ist bedingt durch die Anzahl der möglichen Fehler und deren Fortpflanzung nur als Abschätzung anzusehen. Die Auswertung kann auch zur Berechnung von Blockeffektivitäten benutzt werden, wobei statt der Parameter des Makromonomers die des ersten Blocks eingesetzt werden müssen.

3.1.6 Bestimmung der Konzentration aktiver Zentren

Gemäß Gleichung 1-8 steigt das Zahlenmittel des Polymerisationsgrades P_n linear mit dem Monomerumsatz x_p , wenn im System weder Übertragungs- noch Kettenkopplungsreaktionen stattfinden. Aus der Auftragung des mit Gelpermeationschromatographie bestimmten Zahlenmittels des Polymerisationsgrads (Kapitel 3.2.1) gegen den gaschromatographisch bestimmten Umsatz des Monomeren (Kapitel 3.1.5) ergibt sich dann als Steigung der Wert $[M]_0/[P^*]$, so daß bei bekannter Anfangskonzentration des Monomeren $[M]_0$ die Konzentration der aktiven Zentren $[P^*]$ in der Lösung berechnet werden kann. Bei gekrümmtem Verlauf der Auftragung kann die Zahl der Ketten mit Hilfe des Endwertes bestimmt werden, d.h. der Polymerisationsgrad für höchsten Umsatz wird mit dem theoretisch zu erwartenden Wert verglichen und die Effektivität berechnet (vgl. Gleichung (1-9)).

3.1.7 Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten

Die Berechnung der Bruttowachstumskonstanten k_p erfolgt im allgemeinen auf der Basis von Gleichung (1-7):

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]_t} = k_p \cdot [P^*]_0 \cdot t = k_{app} \cdot t \quad (3-7)$$

Bei konstanter Konzentration aktiver Zentren $[P^*]_0$ ergibt demnach eine Reaktion erster Ordnung in der Auftragung $\ln([M]_0/[M]_t)$ gegen die Reaktionszeit t eine Gerade mit der Steigung $k_{app} = k_p \cdot [P^*]_0$. Mit bekannter Konzentration aktiver Spezies $[P^*]_0$ (vgl. Kapitel 3.1.6) kann dann die Bruttowachstumskonstante k_p berechnet werden.

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

$$-\frac{d[P^*]}{dt} = k_t \cdot [P^*] \quad (3-8)$$

gegeben, deren Lösung

$$[P^*]_t = [P^*]_0 e^{-k_t \cdot t} \quad (3-9)$$

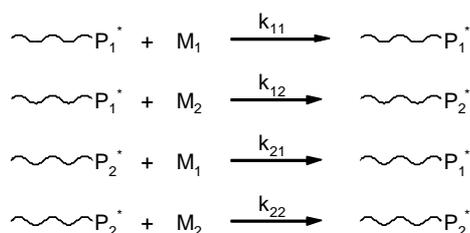
ist. Einsetzen von Gleichung (3-9) in Gleichung (3-7) und anschließende Integration führt dann zu einer Gleichung, die die Zeit-Umsatz-Kurve für unimolekularen Abbruch beschreibt:

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]_t} = \frac{k_{app0}}{k_t} \cdot (1 - e^{-k_t \cdot t}), \quad (3-10)$$

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

3.1.8 Bestimmung der Copolymerisationsparameter

Die Geschwindigkeitskonstanten der Homopolymerisation k_{11} und k_{22} , sowie die der Wechselschritte k_{12} und k_{21} werden zur Berechnung der relativen Reaktivitäten zweier verschiedener Monomere und aktiver Zentren benötigt. Die Auswertung von Copolymerisationsexperimenten erfolgt auf der Grundlage der in Schema 3-1 abgebildeten Wachstumsreaktionen:



Schema 3-1: Kinetisches Schema zur Copolymerisation zweier Monomere M_1 und M_2 .

Die Copolymerisationsparameter r_1 und r_2 sind definiert als die Verhältnisse der Geschwindigkeitskonstanten von Homo- und Kreuzpolymerisation:

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \text{ und } r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}, \quad (3-11)$$

$1/r_1$ und r_2 sind ein Maß für die relative Reaktivität des Monomeren M_2 bezüglich der Anlagerung an das aktive Zentrum P_1^* bzw. P_2^* . Für einen sogenannten 'terminalen' Mechanismus, bei dem die Geschwindigkeitskonstanten nicht von der Art des vorhergehenden Comonomers abhängen, kann die Reaktionskinetik durch folgende Differentialgleichungen beschrieben werden:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11} \cdot [P_1^*] \cdot [M_1] + k_{21} \cdot [P_2^*] \cdot [M_1] \quad (3-12)$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{12} \cdot [P_1^*] \cdot [M_2] + k_{22} \cdot [P_2^*] \cdot [M_2] \quad (3-13)$$

Unter der Annahme des Stationaritätsprinzips $\frac{d[P_1^*]}{dt} = \frac{d[P_2^*]}{dt} = 0$ ergibt sich die bekannte Mayo-Lewis Gleichung¹²⁵:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1 \cdot [M_1] + [M_2]}{[M_1] + r_2 \cdot [M_2]} = \frac{1 + r_1 [M_1]/[M_2]}{1 + r_2 [M_2]/[M_1]} \quad (3-14)$$

Diese Gleichung kann zwar geschlossen gelöst werden, die Ermittlung der Parameter r_1 und r_2 ist aber nur über nicht-lineare, numerische Anpassung möglich. Um dies zu umgehen, werden gewöhnlich Näherungsverfahren benutzt. Zwei gängige Methoden sollen im folgenden vorgestellt werden.

3.1.8.1 Bestimmung der Copolymerisationsparameter nach Jaacks

Die Bestimmung der Copolymerisationsparameter basiert auf der Mayo-Lewis Gleichung. Voraussetzung für die Verwendung der Methode nach Jaacks¹²⁶ ist, daß eine Monomerkonzentration bei der Polymerisation wesentlich größer gewählt wird: $[M_1] \gg [M_2]$. Daraus folgt weiterhin:

$$r_1 \cdot \frac{[M_1]}{[M_2]} \gg 1 \quad \text{und} \quad r_2 \cdot \frac{[M_2]}{[M_1]} \ll 1 \quad . \quad (3-15)$$

Dies bedeutet allerdings auch, daß die aktiven Spezies P_2^* eine untergeordnete Rolle spielen und vernachlässigt werden können. Daraus folgt, daß in Schema 3-1 nur die ersten beiden Reaktionen berücksichtigt werden. Die Mayo-Lewis Gleichung vereinfacht sich unter Berücksichtigung der Gleichung 3-15:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = r_1 \cdot \frac{[M_1]}{[M_2]} \quad (3-16)$$

Nach Integration folgt daraus:

$$\ln \frac{[M_1]}{[M_1]_0} = r_1 \cdot \ln \frac{[M_2]}{[M_2]_0} \quad (3-17)$$

Durch Einsetzen des Umsatzes der Monomere ($x_1 = 1 - [M_1]/[M_1]_0$) ergibt sich folgende Gleichung:

$$\ln(1-x_1) = r_1 \cdot \ln(1-x_2) \quad (3-18)$$

Bei einer Auftragung $\ln(1-x_1)$ gegen $\ln(1-x_2)$ gibt die Steigung den gesuchten r_1 -Wert an, welcher den Reziprokwert der Reaktivität des Monomeren M_1 repräsentiert. Analog wird bei der Bestimmung des r_2 -Wertes verfahren, wenn die Monomerkonzentration M_2 sehr groß ist: $[M_2] \gg [M_1]$.

3.1.8.2 Bestimmung der Copolymerisationsparameter nach Kelen-Tüdös

Mit der Methode nach Kelen-Tüdös^{127,128} werden im Gegensatz zur Methode nach Jaacks beide Copolymerisationsparameter erhalten. In mehreren Versuchen mit unterschiedlichen Monomer-Verhältnissen werden die Parameter bestimmt, in dem die Umsätze der Monomeren ermittelt werden. Die in einem bestimmten Zeitintervall umgesetzten Monomermoleküle werden in das Copolymer eingebaut. Die relative Änderung der Monomerkonzentrationen gibt daher das Verhältnis der Monomerbausteine im momentan entstehenden Copolymer an. Für kleine Umsätze gilt daher:

$$\lim_{\Delta x_p \rightarrow 0} \frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[m_1]}{[m_2]} \quad (3-19)$$

Setzt man dies in die Mayo-Lewis Gleichung 3-14 ein, so geht diese in

$$\lim_{x_p \rightarrow 0} \frac{[m_1]}{[m_2]} = \frac{1 + r_1 [M_1]/[M_2]}{1 + r_2 [M_2]/[M_1]} \quad (3-20)$$

über. Durch Umformung ergibt sich die linearisierte Fineman-Ross Gleichung¹²⁹:

$$\frac{[M_1]/[M_2] \cdot (m_1/m_2 - 1)}{(m_1/m_2)} = \frac{([M_1]/[M_2])^2}{(m_1/m_2)} \cdot r_1 - r_2 \quad (3-21)$$

Zur graphischen Auswertung werden die Hilfsvariablen G und F eingeführt:

$$G = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \left(1 - \frac{[m_2]}{[m_1]} \right), \quad F = \frac{([M_1]/[M_2])^2}{[m_1]/[m_2]}, \quad (3-22)$$

mit deren Hilfe die Fineman-Ross Gleichung geschrieben werden kann als

$$G = -r_2 + r_1 F. \quad (3-23)$$

Durch die Einführung eines weiteren Hilfsparameters α , der frei wählbar ist und bei dem meistens die Quadratwurzel des Quotienten des minimalen und maximalen Wertes von F benutzt wird, folgt die Kelen-Tüdös Gleichung^{127,128}:

$$\frac{G}{\alpha + F} = -\frac{r_2}{\alpha} + \left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha} \right) \cdot \left(\frac{F}{\alpha + F} \right) \quad \text{mit } \alpha = \left(\frac{F_{\min}}{F_{\max}} \right)^{1/2} \quad (3-24)$$

Die Auftragung von $G/\alpha+F$ gegen $F/\alpha+F$ liefert die Copolymerisationsparameter, wobei $-r_2/\alpha$ dem y-Achsenabschnitt und der r_1 -Wert dem y-Wert für $x = 1$ entspricht.

3.2 Polymercharakterisierung

3.2.1 Gelpermeationschromatographie

Die Gelpermeationschromatographie (GPC), auch Size Exclusion Chromatography (SEC) genannt, ist die am häufigsten angewendete Methode zur Bestimmung der Molekulargewichte und der Molekulargewichtsverteilungen von Polymeren^{130,131}.

Die Trennung bei der GPC erfolgt auf einer mit einem vernetzten Polymergel gefüllten Säule, beispielsweise ein mit Divinylbenzol vernetztes Polystyrol, in dem die Polymermoleküle in die Kapillar-Hohlräume des Gels diffundieren. Die Trenngröße ist hierbei das hydrodynamische Volumen der Teilchen im Lösungsmittel, sofern Adsorptionsprozesse oder 'Überladung' der Säule ausgeschlossen werden können. Im Gegensatz zur High Performance Liquid Chromatography (HPLC) eluieren bei der GPC große Polymermoleküle vor den kleinen. Da die GPC jedoch eine Relativmethode ist, muß für jede Polymerart oder für Polymere mit unterschiedlichen Topologien eine separate Eichung vorgenommen werden. Mit Hilfe von engverteilten Polymerstandards, deren Molekulargewichtsmittelwerte aus Absolutmessungen wie Osmometrie oder Lichtstreuung bekannt sind, können die entsprechenden Elutionsvolumina definierten Molekulargewichten zugeordnet werden. Aus den so erhaltenen Eichpunkten wird durch geeignete Polynome die Eichkurve für PnBuA und PEHA erstellt (Abb. 3-2), sowie die Mark-Houwink-Parameter α und K bestimmt (siehe auch

Kapitel 3.2.2.1; PnBuA: $K = 11.8 \cdot 10^{-3} \text{ ml g}^{-1}$, $\alpha = 0.716$; PEHA: $K = 2.5 \cdot 10^{-3} \text{ ml g}^{-1}$, $\alpha = 0.803$). Zum Vergleich ist die PMMA-Eichkurve ebenfalls aufgeführt.

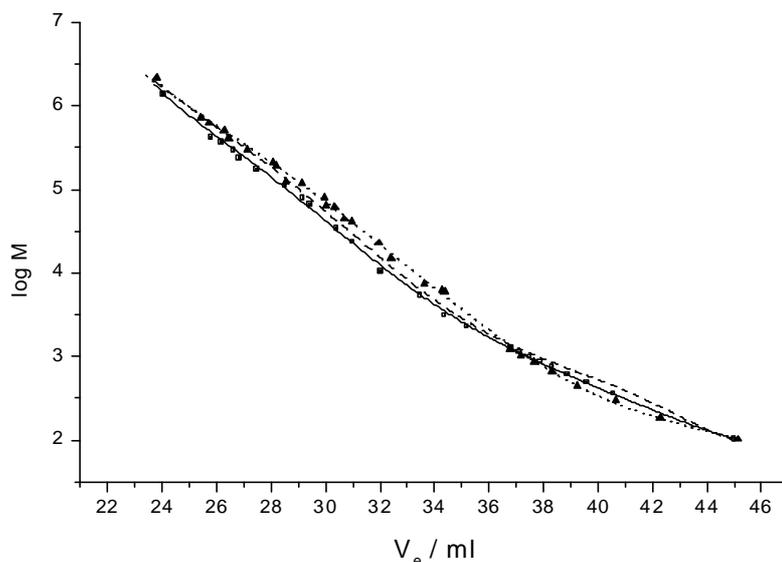


Abb. 3-2: GPC-Eichkurven für lineares Polymethylmethacrylat (---), Poly(n-butylacrylat) (-■-) und Polyethylhexylacrylat (·▲·), Säulenkombination 'Asterix'.

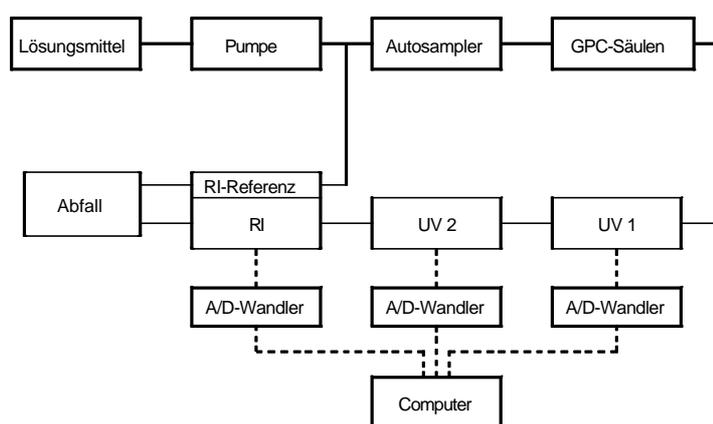


Abb. 3-3: Schematischer Aufbau der GPC-Anlage 'Asterix'.

Die Berechnung der Molekulargewichtsverteilung und der Molekulargewichtsmittelwerte M_n und M_w (bzw. der mittleren Polymerisationsgrade P_n und P_w) aus dem Eluogramm einer Polymerprobe erfolgt mittels der Streifenmethode. Zur Meßwerterfassung und Auswertung wird das Meßwerterfassungssystem Win-GPC V4.0 der Firma Polymer Standards Service GmbH, Mainz¹³² verwendet.

Um Quell- und Schrumpfungerscheinungen des Säulenmaterials sowie Veränderungen der Lösungsmittelqualität auszugleichen, werden die gemessenen Elutionsvolumina $V_{e,\text{exp}}$ auf einen internen Standard der Eichung normiert. Mit dem Elutionsvolumen des internen Standards bei der Eichung $V_{e,S(\text{eich})}$ und dem bei der Messung $V_{e,S(\text{exp})}$, sowie dem experimentell ermittelten Elutionsvolumen $V_{e,\text{exp}}$ ergibt sich das korrigierte Elutionsvolumen $V_{e,\text{korr}}$ zu

$$V_{e,\text{korr}} = V_{e,\text{exp}} \cdot \frac{V_{e,S(\text{eich})}}{V_{e,S(\text{exp})}} \quad (3.25)$$

Zur Charakterisierung der Polymere stehen verschiedene Anlagen zur Verfügung: Anlage 1 (Obelix) wird für die Analytik von hochmolekularen Polymeren verwendet, Anlage 2 (Asterix) ist

zusätzlich für Oligomere geeignet, daher universell einsetzbar. Ein Schema über den Aufbau der Anlage 'Asterix' ist in Abb. 3-3 zu sehen. Diese Anlage ermöglicht die Analyse von Polymeren im Molekulargewichtsbereich von 10^2 bis etwa 10^6 g/mol (Abb. 3-2). Die Kenndaten der einzelnen Anlagen sind in Tab. 3-1 angegeben.

Tab. 3-1: Kenndaten der GPC und HPLC-Anlagen

Anlage	GPC-Anlage	GPC-Anlage	HPLC-Anlage	2D-Chromatographie	
	„Asterix“	„Obelix“		HPLC	GPC
Lösungsmittel	THF	THF	abhängig von den zu untersuchenden Polymeren		THF
Meßtemperatur	RT	RT	35°C		RT
Restriktor	-	-	2 HPLC-Säulen Mz-Analysentechnik, C18 5µm, 25 cm x 4 mm Kromasil 100 Å		-
Pumpe	Gynkotheke-HPLC-Pumpe M 300	Gynkotheke-HPLC-Pumpe M 300	Thermo Separation Products (TSP) P4000		Gynkotheke-HPLC-Pumpe M 300
Durchflußgeschwindigkeit	1 ml/min	1 ml/min	0.5 ml/min	0.01 ml/min	2 ml/min
Injektionssystem	Thermo Separation Products AS100	Thermo Separation Products AS1000	Thermo Separation Products AS100		2 Injektions-schleifen
Injektionsvolumen	100 µl	100 µl	10 µl	100 µl	100 µl
Aufgabenmenge	0.1-0.2 mg	0.1-0.2 mg	10-20 µg	0.2-1 mg	-
Trennsäulen	PSS-Gel SDV 5 µm linear 60 cm 100 Å 60 cm	PSS-Gel SDV 5 µm 10 ³ Å 30 cm 10 ⁵ Å 30 cm 10 ⁶ Å 30 cm	abhängig von den zu untersuchenden Polymeren		PSS-Gel SDV 5 µm linear 30 cm 100 Å 30 cm
Differentialviskosimeter (DV)	-	Viskotek H 502 B	-		-
UV-Detektoren	2x Jasco-Uvidec 100 III mit variabel einstellbarer Wellenlänge	Applied Biosystems Dioden Array Model 1000S	TSP UV3000 mit variabel einstellbarer Wellenlänge	-	TSP UV3000 mit variabel einstellbarer Wellenlänge
ELSD-Detektor	-	-	PL EMD-960 40°C Meßtemp., 3.5-5 l/min Gasstrom	-	PL EMD-960 40°C Meßtemp., 3.5-5 l/min Gasstrom
RI-Detektor	Bischoff RI-Detektor 8110	Bischoff RI-Detektor 8110	-		-

3.2.2 GPC-Kopplungsmethoden

3.2.2.1 GPC-Viskosimetrie-Kopplung und universelle Kalibrierung

Die Anlage 1 (Obelix) ist zusätzlich noch mit einem Viskositätsdetektor ausgestattet. Der schematische Aufbau der GPC-Anlage 'Obelix' ist im Prinzip dem der Anlage 'Asterix' aus Kap. 3.2.1 in Abb. 3-3 vergleichbar. Lediglich die zwei UV-Detektoren der GPC-Anlage 'Asterix' sind bei der Anlage 'Obelix' durch einen UV-Diodenarray- und einen Viskositäts-Detektor ersetzt. Dadurch ist die Möglichkeit gegeben, Polymere von neu verwendeten Monomeren absolut zu charakterisieren. Mit Hilfe eigens synthetisierter Polymerstandards wurden Eichkurven von PnBuA und PEHA geprüft oder neu aufgestellt.

Die intrinsische Viskosität $[\eta]$ kann so mit dieser Methode in Verbindung mit einem Konzentrationsdetektor (RI) in jedem Streifen des Elutionsvolumens bestimmt werden. Benoît¹³³ konnte zeigen, daß eine Auftragung des Produktes aus Molekulargewicht M und intrinsischer Viskosität gegen das Elutionsvolumen für verschiedene Polymere und Polymerarchitekturen auf einer gemeinsamen Kurve liegt. Dieses Produkt ist proportional dem hydrodynamischen Volumen des Polymers in Lösung.

$$V_h = [\eta] \cdot M \quad (3-26)$$

Eine Eichkurve von $\log([\eta] \cdot M)$ gegen das Elutionsvolumen wird als universelle Eichkurve bezeichnet. Aus einer Auftragung $\log[\eta]$ gegen $\log M$ lassen sich die Mark-Houwink-Parameter α und K bestimmen, die eine Aussage über die Struktur des Polymers geben.

$$[\eta] = K \cdot M^\alpha \quad (3-27)$$

Mit Hilfe der universellen Kalibrierung kann folglich mit einer bekannten Eichkurve die eines anderen Monomers erstellt werden. Besitzen die beiden Polymere unter Verwendung derselben Apparatur und denselben Bedingungen das gleiche Elutionsvolumen, so sind ihre hydrodynamischen Volumina identisch.

$$V_{h,1} = V_{h,2} \quad (3-28)$$

Ist die intrinsische Viskosität der Polymere bekannt, folgt aus (3-28) mit (3-26)

$$M_2 = \frac{[\eta_1] \cdot M_1}{[\eta_2]} \quad (3-29)$$

Andererseits ergibt sich bei Kenntnis der Mark-Houwink-Parameter aus (3-26) und (3-27)

$$V_h = K \cdot M^{\alpha+1} \quad (3-30)$$

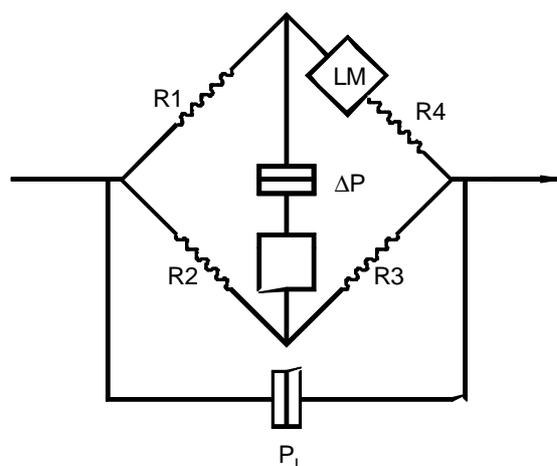
und weiterhin für zwei Polymere unter den gegebenen Voraussetzungen aus (3-28) nach Umformen

$$M_2 = \left(\frac{K_1}{K_2} \cdot M_1^{\alpha_1+1} \right)^{\frac{1}{\alpha_2+1}} \quad (3-31)$$

Dementsprechend wird so dem Elutionsvolumen eines bekannten Polymers ein neues Molekulargewicht eines anderen Monomers zugeordnet. Dies wird für alle Punkte der realen Eichkurve durchgeführt, wodurch sich schließlich die neue Eichkurve des anderen Monomers ergibt. Dabei ist die Gültigkeit von Gleichung (3-31) auf Molekulargewichte $M_n > 10.000$ g/mol begrenzt.

Das verwendete Differentialviskosimeter der Firma Viskotek besteht aus vier Kapillaren mit gleichem Flußwiderstand, die, wie in Schema 3-2 dargestellt, in Form einer Wheatstone'schen Brücke angeordnet sind. Das von der chromatographischen Säule kommende Eluat wird geteilt, und die Polymerlösung durchfließt die Kapillaren R_1 und R_2 . Auf der einen Seite fließt die Polymerlösung durch die Kapillare R_3 und ruft wegen der Viskosität des Polymeren einen Staudruck hervor. Auf der anderen Seite gelangt die Lösung in ein Lösungsmittelreservoir LM, dessen Volumen ein Vielfaches des Volumens der Polymerlösung beträgt. Dadurch tritt anstelle der Polymerlösung reines Lösungsmittel in die Kapillare R_4 ein. Die Differenz der Staudrücke (ΔP) zwischen Lösungsmittel (R_4) und Polymerlösung (R_3) werden anhand eines Druckaufnehmers registriert. Ein zweiter Druckaufnehmer mißt den Druckabfall über die gesamte Brücke, P_1 . Es läßt sich zeigen, daß man aus den beiden Druckdifferenzen die spezifische Viskosität der Lösung erhält¹³⁴⁻¹³⁶:

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{4\Delta P}{P_1 - 2\Delta P} \approx \frac{4\Delta P}{P_1} \quad (3-32)$$



Schema 3-2: Schematischer Aufbau der Meßbrücke des verwendeten Viskosimeters

Die spezifische und intrinsische Viskosität sind über Gleichung (3-33) verknüpft:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] \cdot (1 + k_H \cdot [\eta] \cdot c + \dots), \quad (3-33)$$

wobei k_H die Huggins-Konstante ist. Zur Bestimmung der intrinsischen Viskosität muß also eigentlich die Meßgröße η_{sp}/c auf die Konzentration $c = 0$ extrapoliert werden. Die Konzentrationen im Detektor sind bei der GPC-Messung so gering, daß man den zweiten Term in Gleichung (3-33) vernachlässigen kann. Unter diesen Bedingungen erhält man aus der spezifischen Viskosität und der Konzentration direkt die intrinsische Viskosität.

3.2.3 HPLC unter kritischen Bedingungen

Bei der High Performance Liquid Chromatography (HPLC) werden die Polymere durch Adsorption an der Porenoberfläche getrennt. Je größer ein Polymer ist, desto mehr enthalpische Wechselwirkungen finden zwischen Molekül und Säulenmaterial statt; größere Polymere eluieren daher später als kleinere. Im Gegensatz zur HPLC erfolgt die Trennung der Polymere bei der GPC durch Diffusion in die Poren. Die treibende Kraft der Moleküle beruht auf entropischen Wechselwirkungen; somit eluieren größere Polymere früher als kleinere.

Bei der „HPLC unter kritischen Bedingungen“ (LACCC = Liquid Adsorption Chromatography at Critical Conditions) wird durch die Wahl des Lösungsmittels und der Temperatur der Entropieverlust der Moleküle durch den Enthalpieeffekt kompensiert. Dadurch ist der Unterschied der freien Energie der adsorbierten Moleküle in den Poren (stationäre Phase) zu denen in Lösung (mobile Phase) aufgehoben ($\Delta G = 0$). Dieser Zustand nennt sich kritischer Punkt der Adsorption¹³⁷⁻¹⁴⁰. An diesem Punkt erfolgt keine Trennung mehr nach Molekulargewicht, sondern allein nach Polarität der Endgruppe der Polymerketten. Mit Hilfe der Endgruppenanalyse gewährt diese Methode einen Einblick in Initiierungs- und Terminierungsreaktionen der Polymerisation und trägt damit ebenfalls zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen bei.

Mit dieser Methode können nicht nur Homopolymere, sondern auch Copolymere untersucht werden. Wenn kritische Bedingungen für eine Polymerart eingestellt werden, können andere Polymere in Abhängigkeit ihrer Polarität und der eingesetzten Säulenkombination im GPC- oder HPLC-Modus eluieren. Der HPLC-Modus ist meistens nicht anwendbar, da solche Polymere zum Ausfällen neigen und somit in den Säulen verweilen. Durch Wechseln des Lösungsmittels kann das ausgefällte Polymer zwar wieder in Lösung gebracht werden, doch ist ein komplettes Herausspülen nicht gewährleistet. Dies führt auf Dauer zur irreparablen Beschädigungen der Säulen. Der GPC-Modus bietet aber eine sehr interessante Möglichkeit, Copolymere zu untersuchen. Während Polymersegmente des einen Monomeren nicht zur Retentionszeit beitragen ($\Delta G = 0$), werden Segmente des zweiten Monomeren nach Molekulargewicht getrennt. So hängt das Elutionsvolumen eines AB-Blockcopolymeren unter den kritischen Bedingungen für den A-Block nur vom Molekulargewicht des B-Blocks ab¹⁴¹. Somit ist diese Methode zur Bestimmung von Blockeffektivitäten geeignet. Dies ist auch auf andere Strukturen wie zum Beispiel die der Pfropfcopolymere übertragbar. Unter den kritischen Bedingungen des Rückgrates eluieren Copolymere mit vielen Seitenketten früher als solche, die nur wenige besitzen. Bei optimaler Auftrennung wird die Anzahl der Seitenketten im Polymer, vergleichbar mit Oligomeren auf einer GPC-Säule, abzählbar.

Die HPLC ähnelt in ihrem apparativen Aufbau der GPC (Abb. 3-3), wobei bei der HPLC andere Säulen und ein verdampfender Lichtstreuendetektor (ELSD) statt eines RI-Detektors verwendet werden. Bei einem verdampfenden Lichtstreuendetektor wird das Eluat durch einen Gasstrom nach dem Venturi-Prinzip zerstäubt, so daß sich viele kleine Tröpfchen bilden, in denen nur wenige Polymermoleküle vorhanden sind. Das Lösungsmittel wird anschließend in einem Ofen verdampft. Die in einem

Tröpfchen vorhandenen Moleküle verbinden sich nun zu einem Partikel, welcher per Lichtstreuung detektiert wird. Beim gestreuten Licht handelt es sich in Abhängigkeit von der Partikelgröße sowohl um Mie- als auch um Rayleigh-Streuung. Die Kenntnis des Brechungsinkrementes eines Polymeren ist bei der Lichtstreuung in Lösung unabdingbar. Auch bei der hier verwendeten lösungsmittellosen Lichtstreuung gibt es für jedes Polymer eine von der Natur des Polymeren abhängige Konstante, die für (Meth)Acrylate jedoch sehr ähnlich sind und deshalb unberücksichtigt bleiben.

Der große Vorteil des ELSD liegt darin, daß leichtsiedende Komponenten (vor allem Lösungsmittel) im Ofen verdampfen und somit nicht detektiert werden. Auf diese Weise werden die sonst üblichen Injektionssignale (Luft, Lösungsmittel und evtl. Verunreinigungen) und damit Überlagerungen mit Polymerpeaks vermieden. Dadurch wird nur das Polymere unter kritischen Bedingungen detektiert. Bei der 2D-Chromatographie kommt diese Technik ebenfalls zur Anwendung, wodurch sich die Retentionszeiten in der zweiten Dimension (GPC) deutlich verkürzen lassen und eine schnellere Ventilschaltung vorgenommen werden kann (vgl. Kapitel 3.2.4). Ein Nachteil des ELSD ist die Abhängigkeit der Zerstäubung von der Viskosität des Eluats, die in der Regel mit dem Molekulargewicht ansteigt. Eine höhere Viskosität führt zu einer schlechteren Zerstäubung, wodurch die Tropfendurchmesser größer werden und eher zur Mie-Streuung beitragen, was letztendlich zu einer Diskriminierung höhermolekularer Polymere führt. Die Diskriminierung liegt bis zu einem Molekulargewicht von $2 \cdot 10^5$ g/mol bei unter 10 %.

Die Kenndaten der HPLC-Anlage sind in Tab. 3-1 angegeben. Für die kritischen Bedingungen der Adsorption von PMMA wurde folgende Säulenkombination verwendet: MZ-Analysentechnik, Si 5µm, 25 cm x 4 mm, Nucleosil 100 Å und 300 Å. Das Lösungsmittel setzt sich aus 80.5 % THF und 19.5 % Hexan (Gewichtsanteil) zusammen (Abb. 3-4).

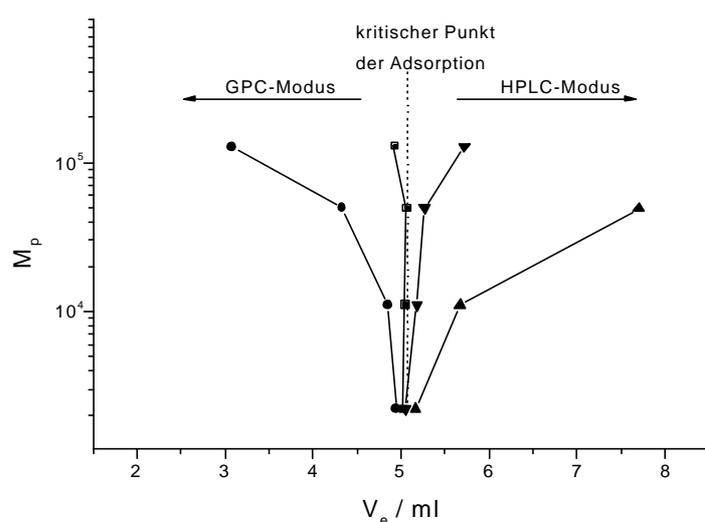


Abb. 3-4: Signalmaxima einiger PMMA-Standards bei verschiedenen Lösungsmittelgemischen zur Bestimmung des kritischen Punktes der Adsorption, (●) 82/18 (Gew.-%) THF/Hexan, (■) 80.5/19.5, (▼) 80/20, (▲) 78/22; Säulenkombination: MZ-Analysentechnik, Si 5µm, 25 cm x 4 mm, Nucleosil 100 Å und 300 Å.

Unter diesen Bedingungen eluiert PMMA im kritischen- und PnBuA im GPC-Modus. Die Blockeffektivität kann aus dem Flächenverhältnis von restlichem Precursor und Blockcopolymer

abgeschätzt werden. Der Grund für Ungenauigkeiten in der Effektivitätsbestimmung liegt in der Abhängigkeit des Responsefaktors von der Zusammensetzung des Blockcopolymers. Für die Endgruppenanalyse von PnBuA wurde die gleiche Säulenkombination verwendet. Das kritische Lösungsmittelgemisch besteht hier aus 28.8 % THF und 71.2 % Hexan (Gewichtsanteil).

Für die Untersuchung von Pfropfcopolymeren mit PnBuA-Rückgrat und PMMA-Seitenketten verwendet man günstigerweise eine Reversed-Phase Säulenkombination: YMC, S-5 μ m, 25 cm x 4 mm, RP18 120 Å und 300 Å und stellt die kritischen Bedingungen der Adsorption für PnBuA ein: 51,9 % THF und 48,1 % Acetonitril (Gewichtsanteil). Wie erwünscht eluiert PMMA so im GPC-Modus. Unter einer Reversed-Phase Säule versteht man dabei eine SiO₂-Säule, bei der das Säulenmaterial mit langkettigen Carbonsäuren verestert wurde. Auf diese Weise wird eine polare in eine unpolare Säulenoberfläche umgewandelt.

3.2.4 2D-Chromatographie (HPLC-GPC)

Bei einer 2D-Chromatographie erfolgt die chromatographische Trennung einer Polymerprobe in zwei Dimensionen. Zunächst wird dabei die Probe mittels HPLC nach chemischer Zusammensetzung und anschließend durch die GPC nach Größe bzw. hydrodynamischem Volumen getrennt^{142,143}. Dies geschieht durch Kopplung einer HPLC- mit einer GPC-Anlage, wie in Abb. 3-5 wiedergegeben. Zusätzlich wird zwischen die HPLC-Pumpe und dem Probengeber ein Restriktor eingebaut. Dieser erzeugt einen hohen Gegendruck, damit die Ventile der HPLC-Pumpe auch bei geringem Fluß noch genau arbeiten können. Die Probe durchläuft mit einem sehr niedrigen Fluß (ca. 0,02 ml/min) die HPLC-Anlage, und das Eluat wird anschließend in einer von zwei Schleifen gesammelt. Während die eine Schleife mit HPLC-Eluat gefüllt wird, wird zur selben Zeit die andere als Injektionsschleife für die zweite Dimension (GPC) benutzt.

Die beiden Schleifen vertauschen durch ein Ventil gesteuert in regelmäßigen Abständen ihre Funktion. Durch den niedrigen Fluß in der HPLC-Dimension kann ein HPLC-Eluogramm in bis zu 100 Fraktionen unterteilt und mittels der Schleifen auf die GPC injiziert werden. Erst nach Durchlaufen der GPC-Säulen gelangt die Probe zum UV- und verdampfenden Lichtstredetektor. Hierbei werden die Flußraten der beiden Pumpen und die Schaltfrequenz des Ventils so abgestimmt, daß die erste Schleife nicht komplett mit HPLC-Eluat gefüllt wird bevor das Ventil umschaltet und dieses Schleifenvolumen auf die GPC injiziert. Auf diese Weise wird das gesamte HPLC-Eluat auf die 2. Dimension (GPC) übertragen. Außerdem muß darauf geachtet werden, daß ein GPC-Eluogramm beendet ist bevor ein weiteres Umschalten zur erneuten Injektion führt, um eine Überschneidung zweier GPC-Eluogramme zu vermeiden.

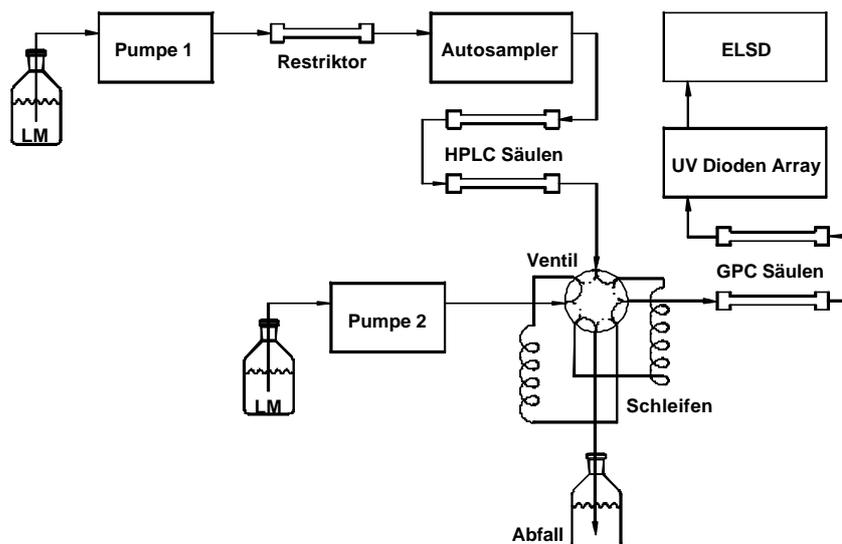


Abb. 3-5: Schematischer Aufbau der 2D Chromatographie-Anlage (Miraculix).

Die Kenndaten der 2D-Chromatographie Anlage sind in Tab. 3-1 gegeben. Zur Meßwerterfassung wurde die Software Win-GPC V4.0 und zur Auswertung die Software PSS-2D-GPC der Firma Polymer Standards Service GmbH, Mainz¹³² benutzt.

3.2.5 Spektroskopische Untersuchungen

3.2.5.1 NMR-Spektroskopie

Zur Bestimmung der Taktizitäten der hergestellten Polymere werden ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie durchgeführt. Die Messung erfolgt bei Raumtemperatur an einem Bruker AM-400 Spektrometer in CDCl₃ (99%-d, Aldrich) als Lösungsmittel. Als interner Standard dient bei NMR-Messungen das Signal des nicht-deuterierten Lösungsmittels bei $\delta = 7.24$ ppm (¹H) und $\delta = 77.0$ ppm (¹³C).

Im Gegensatz zu PMMA gestaltet sich die Bestimmung der Taktizität von Poly(n-butylacrylat) aufgrund der fehlenden α -Methylgruppe wesentlich schwieriger¹⁴⁴. Die Signale der Methingruppe sind weniger geeignet und zeigen eine schlechte Aufspaltung. Genauer läßt sich die Taktizität mit Hilfe der Signale der Hauptkettenmethylengruppe^{145,146} oder der Oxomethylengruppe¹⁴⁷ bestimmen^{145,147}. Demnach kann nach der ersten Methode aus den Signalfächern der drei Peakgruppen der Tetraden zwischen 33.5 ppm und 37.5 ppm (rrr+rmr):(rmm+mrr):(mmm+mrmm) unter Annahme eines Bernoulli-Mechanismus das Verhältnis der stereospezifischen Dyaden abgeleitet werden ((rrr+rmr) = $(1-P_m)^2$, (rmm+mrr) = $2P_m(1-P_m)$, (mmm+mrmm) = P_m^2 , mit P_m = Anteil meso-Dyaden und $(1-P_m)$ = Anteil racemischer Diaden)¹⁴⁸. Aus der Aufspaltung des Signals der Oxomethylengruppe¹⁴⁷ gelingt es, durch Integration der Peaks das Verhältnis der stereospezifischen Triaden zu berechnen. Die Zuordnung der Peaks erfolgt analog der von Ethylacrylat¹⁴⁷, ist jedoch nicht konsistent mit den aus den Tetraden abgeleiteten Taktizitäten. Deshalb wird die Zuordnung in

Übereinstimmung mit der Auswertung von *Hamada*¹⁴⁹ vertauscht (mm: 64.5 ppm, mr: 64.4 ppm, rr: 64.3 ppm). Zu bemerken ist aber, daß wegen der Signalüberlagerung die Messungen nur eine Abschätzung der Taktizität von PnBuA liefern. Aus den Flächenverhältnissen der Triadenanteile lassen sich die Wahrscheinlichkeiten für meso- und racemische Dyaden (m) und (r) berechnen:

$$(m) = (mm) + \frac{1}{2}(mr), \quad (r) = (rr) + \frac{1}{2}(mr) . \quad (3-34)$$

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

$$\rho = \frac{2 \cdot (m) \cdot (r)}{(mr)} \quad (3-35)$$

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

3.2.5.2 Elektrospray-Ionisations-Massenspektrometrie

Eine relativ neu entwickelte Methode zur massenspektrometrischen Analyse von Polymeren stellt die sogenannte Atmospheric Pressure Interface- Electro Spray Ionization- Fourier Transform-Massenspektrometrie (API-ESI-FT-MS) dar. Gegenüber klassischen massenspektrometrischen Verfahren hat diese Methode den Vorteil, daß die Polymere bei atmosphärischem Druck schonend ionisiert werden. Die Polymerketten werden hierbei weder erhitzt noch in Bruchstücke aufgespalten. Das Verfahren kann in vier Abschnitte unterteilt werden:

1. Ionisierung

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

2. Vernebelung

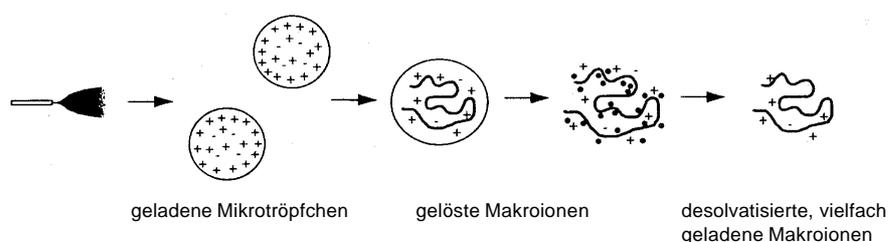
Die Probe wird vernebelt, indem sie über eine dünne Nadel in die sogenannten API-Kammer eingespritzt wird. Hohe elektrostatische Felder (2.5 - 6 kV) sind in der API-Kammer angelegt. Diese bewirken, daß die Lösung in kleine Tröpfchen versprüht wird. Weiterhin bilden sich auf deren Oberflächen aufgrund des elektrostatischen Feldes umgekehrte Ladungen aus, d.h. es wird ein Nebel an geladenen Teilchen erzeugt - Electrospray.

3. Desolvatation

Das Lösungsmittel wird entfernt, bevor die Ionen detektiert werden können. Hierzu benutzt man ein neutrales, heißes Gas (üblicherweise Stickstoff), das im Gegenstrom eingeblasen wird. Dabei verdampft das Lösungsmittel langsam von der Oberfläche der Tröpfchen und die Probe bleibt übrig.

4. Ionendesorption

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



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

In Kombination mit einem Fourier-Transform-Detektor ermöglicht dieses Verfahren eine äußerst präzise Massendetektion (im ppm-Bereich) mit einem hohen Auflösungsvermögen ($> 10^6$). Mit Hilfe dieser Methode gelingt sogar die Detektion von Isotopen des Analyten. Leider treten jedoch auch einige Probleme auf. So versagt die Methode bei der Detektion von Stoffen, die in einer Probe in geringen Mengen vorliegen. Desweiteren kommt es in manchen Fällen doch zur Fragmentierung von Polymerketten, was dann deren Detektion im niedermolekularen Bereich zur Folge hat. Die Gründe für diese Verhaltensweisen sind noch nicht verstanden, da das Ionisationsverfahren des Analyten noch nicht eindeutig bewiesen ist. Bisher gibt es nur Ansätze, die in die Richtung der oben gegebenen Erklärung gehen. Ein weiteres Problem stellt die Mehrfachionisation der Polymere dar, weil unterschiedlich geladene Polymerketten sich dadurch überlagern und so komplexe Spektren beobachtet werden. Eine Möglichkeit zur genauen Zuordnung der Signale besteht darin, die Polymere zunächst mit Hilfe einer vorgeschalteten GPC zu trennen und über die Eichbeziehung das Molekulargewicht einzugrenzen.

Diese Methode der Massenspektrometrie wurde zur Untersuchung der Polymerketten eingesetzt. Hierbei sollte geprüft werden, ob unterschiedliche homologe Reihen durch die Polymerisation erhalten werden. Durch diese Ergebnisse werden eventuelle Nebenreaktionen aufgedeckt, welche Rückschlüsse über den Mechanismus der Polymerisation ermöglichen.

3.2.5.3 MALDI-TOF-Massenspektrometrie

Die Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization Time-of-Flight Massenspektrometrie (MALDI-TOF-MS) gestattet die massenspektrometrische Analyse von polymeren Substanzen¹⁵⁰. Um eine mögliche Fragmentierung der Polymerketten bei der Ionisierung mittels eines Laserstrahls zu vermeiden, wird der Analyt in hoher Verdünnung in einer geeigneten, bei der Wellenlänge des Lasers absorbierenden Matrix, dispergiert. Die Desorption der Laserenergie durch die Matrixmoleküle führt letztendlich – in einem bis heute nicht vollständig geklärten Mechanismus – zur Ionisierung der

Polymerketten und deren Überführung in die Gasphase. Danach werden die zum Molekulargewicht der erzeugten Ionen proportionalen Flugzeiten und die entsprechenden Häufigkeiten im Massenspektrometer ermittelt.

Die MALDI-TOF-Massenspektrometrie verspricht im Gegensatz zur GPC zwar einen einfachen Zugang zu absoluten Häufigkeitsverteilungen und Molekulargewichtsmittelwerten synthetischer Polymerproben, sie wird diesem hohen Anspruch aber bereits bei Polymeren mit nur geringfügig verbreiterten Molekulargewichtsverteilungen ($M_w/M_n > 1.2$) nicht gerecht: Jede Veränderung der Geräteeinstellung oder der Probenvorbereitung führt zu unterschiedlichen Spektren, also weder zu reproduzierbaren noch eindeutigen Ergebnissen und zum Teil zu erheblichen Abweichungen zu den mit GPC ermittelten Verteilungen (Abb. 3-6)¹⁵¹ – aus diesem Grund werden im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich die Häufigkeitsverteilungen der GPC zur Bestimmung von Molekulargewichten verwendet. Andererseits liefert die MALDI-TOF-Massenspektrometrie aber derart hoch aufgelöste Spektren mit exaktem Molekulargewicht für jede einzelne Polymerkette, so daß sie zum qualitativen Nachweis und zur Identifizierung eventuell vorhandener chemischer Inhomogenitäten im Polymeren herangezogen wird.

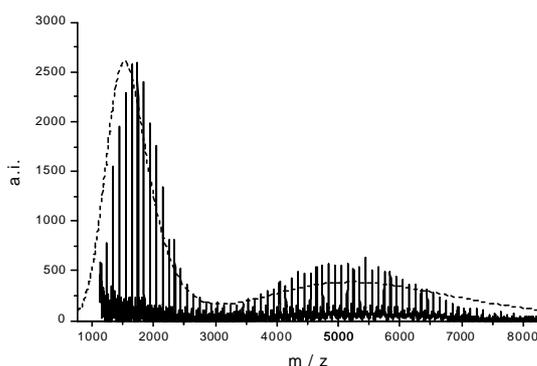


Abb. 3-6: MALDI-TOF-Massenspektrum eines bimodalen Polymethylmethacrylats. --- Mit GPC erhaltene Häufigkeitsverteilung¹⁵¹.

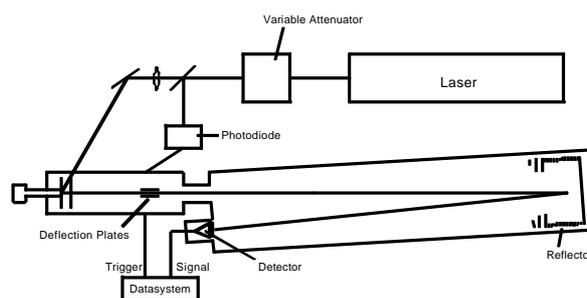


Abb. 3-7: Schematischer Aufbau eines MALDI-TOF-Massenspektrometers (Bruker Reflex).

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

3.2.6 Differentialkalorimetrie (DSC)

Die DSC-Messungen wurden mit einem Gerät Model General V4.1C DuPont 2000 durchgeführt. In den beiden Heizöfen des Meßgerätes sind je ein Aluminiumpfännchen (50 µl) plaziert. Ein Pfännchen beinhaltet die Probe, ein weiteres dient als Referenzpfännchen. Die Differenz der Heizleistung beider Pfännchen wird gemessen.

Vor Beginn jeder Messung wird das Gerät mit zwei bekannten Substanzen geeicht, deren Schmelzpunkte im zu untersuchenden Temperaturbereich liegen. In diesem Falle wurde mit Wasser und Indium (156 °C) geeicht, indem eine Aufheizrate von 20 K/min gewählt wird. Es wird nun auf 0 K/min extrapoliert, und dieser Wert wird als Referenzpunkt benutzt. Anschließend wird eine Basislinie bei einer Aufheizrate von 10 K/min gemessen. Zur Untersuchung eines Polymeren werden nun ca. 10-15 mg in ein Aluminiumpfännchen eingewogen und fest verschlossen. Kurz vor der Messung werden die Proben von Raumtemperatur bzw. 60 °C schnell abgekühlt.

3.3 Strukturuntersuchungen an Esterenolaten

3.3.1 NMR-Untersuchungen

3.3.1.1 Reagenzien

Esterenolate: Die Herstellung von Ethyl- α -lithioisobutyrat (EiBLi) ist in Kapitel 3.1.1.2 beschrieben. Für die NMR-Messungen wird das Salz ohne weitere Reinigung eingesetzt. *Aluminiumalkyle:* Triethylaluminium (AlEt_3) als 25 gew.-%ige Lösung in Toluol (Aldrich) wird ohne weitere destillative Reinigung verwendet. Für die NMR-spektroskopischen Untersuchungen wird das Lösungsmittel im Vakuum bei etwa 10^{-2} mbar vollständig entfernt. *Additive:* Tetramethylammoniumchlorid (NMe_4Cl , Aldrich) wird in Benzol suspendiert und gefriergetrocknet; Pivalinsäuremethylester (MPiv) der Firma Aldrich wird über CaH_2 gerührt, entgast und destilliert. *Lösungsmittel:* Toluol- d_8 (99,5%-d, Firma: Deutero) wird über Natrium/Kalium-Legierung gerührt, entgast und destilliert.

3.3.1.2 Probenvorbereitung und Messung

Für die Herstellung einer NMR-Probe werden das Esterenolat und das Aluminiumalkyl bzw. der Aluminiumalkyl/Ammoniumsalz-Komplex separat in Toluol- d_8 gelöst, die beiden etwa 1 M Lösungen in Glasampullen überführt und auf die in Abb. 3-8 dargestellte Vollglas-Apparatur aufgesetzt. Nachdem die Apparatur mehrfach im Hochvakuum ausgeheizt und mit Stickstoff gespült wurde, werden je nach Experiment das Esterenolat, das Aluminiumalkyl bzw. der Aluminiumalkyl/Tetraalkylammoniumhalogenid-Komplex und Methylpivalat nacheinander über die Meßbürette in das mit einer Trockeneis/Aceton-Mischung auf -78°C gekühlte NMR-Röhrchen überführt. Nach dem Befüllen wird das Röhrchen entgast, abgeschmolzen und bis zur Messung in Trockeneis aufbewahrt.

Die Messungen werden im Temperaturbereich von -70 bis $+25$ °C wahlweise an den mit 5 mm Probenköpfen ausgestatteten Geräten Bruker AM 400 (Institut für Organische Chemie) und DRX 400 (Institut für Anorganische Chemie), beide Universität Mainz, oder Jeol 500-NMR (Institut für Organische Chemie, Universität Nürnberg-Erlangen) durchgeführt. Eine Meßreihe beginnt stets mit der Durchführung der Messungen bei tiefen Temperaturen. Die Probe wird im Thermostaten des NMR-Gerätes auf die gewünschte Temperatur gebracht. Zum Nachweis etwaiger irreversibler Zersetzungs- oder Nebenreaktionen bei Messungen in Abhängigkeit von der Temperatur, werden stichprobenartig Messungen bei tieferen Temperaturen am Ende der Versuchsserie wiederholt.

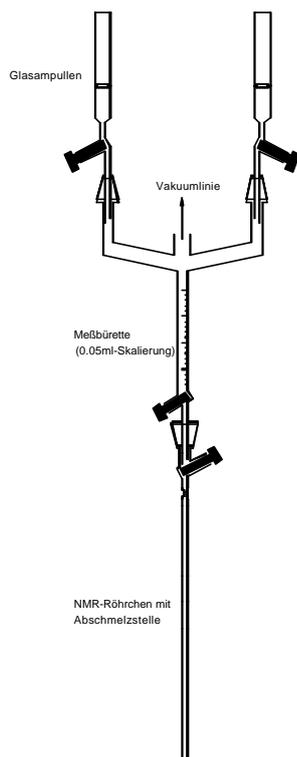


Abb. 3-8: Vollglas-Apparatur zur Präparation von NMR-Proben bei tiefen Temperaturen unter Schutzgas.

Als interner Standard dient bei ^{13}C -NMR-Messungen die mittlere Linie des Toluol- d_8 -Multipletts bei $\delta = 20.4$ ppm. Bei den ^6Li -NMR-Spektren beziehen sich die angegebenen chemischen Verschiebungen auf den externen Standard (gesättigte LiCl-Lösung in THF- d_8) bei der jeweiligen Temperatur.

3.3.2 Quantenchemische Berechnungen

Alle quantenchemischen Berechnungen stellen Arbeiten von Dr. Horst Weiß (BASF AG, Ludwigshafen) und Mitarbeitern dar. Bei den Berechnungen werden die geometrischen Optimierungen auf der Basis der Dichte-Funktional-Theorie (DFT) mit Hilfe des Karlsruher Quantenchemiepakets TURBOMOLE ausgeführt. Für die geometrische Optimierung werden die TURBOMOLE Split Valence (7s3p)/[3s2p] Basissets benutzt, die um eine 1d-Polarisationsfunktion für Kohlenstoff (d-Exponent: 0.8) und ein Doppel-Zeta (6s)/[2s] Basisset für Wasserstoff ergänzt

sind. Das Becke-Perdew 86 Funktional wird durchgehend benutzt, die Atomladungen werden über eine Mulliken-Populationsanalyse der DFT-Dichte berechnet. Für weiterführende Informationen wird auf die in Ref. 12 angegebene Literatur verwiesen.

Bei dieser Methode werden optimierte Strukturen (bezüglich Bildungsenergie) von einer ersten Ausgangsstruktur berechnet. Die Ausgangsstruktur wird dabei vom Anwender vorgegeben, d. h. es sollten Hinweise oder Erfahrungen über wahrscheinliche Geometrien und Wechselwirkungen im Molekül existieren. Die Vorteile bei Berechnungen nach dieser Methode im Vergleich zu *semiempirischen* Berechnungen (MNDO = Modified Neglect of Diatomic Overlap) liegen darin, daß die Möglichkeit besteht, NMR-Spektren wesentlich genauer zu berechnen, die mit experimentellen Messungen direkt verglichen werden können. Dabei wird meistens keine absolute Übereinstimmung der Signalverschiebungen erzielt, es können aber allgemeine Trendrichtungen geprüft werden. Desweiteren sind DFT-Berechnungen bezüglich Energien (Stabilität) und Geometrien deutlich präziser. Dadurch ist die Wahrscheinlichkeit, ein falsches Energieminimum zu finden, gegenüber MNDO-Berechnungen bei weitem geringer. Eine Kombination der beiden Berechnungsmethoden ist daher sinnvoll. So können erste stabile Strukturen, welche aufgrund von MNDO-Berechnungen erhalten wurden, durch DFT-Berechnungen geprüft werden. DFT-Ergebnisse dagegen sollten unter Berücksichtigung von Solvatationseffekten vervollständigt werden.

Das Programm TURBOMOLE liefert Informationen bezüglich Bildungsenergien und Atomladung. So wird im Prinzip bei der DFT-Berechnung die Ladungsdichte einer Bindung gleichmäßig auf die Bindungspartner verteilt, was nur im Fall von rein kovalenten Bindungen in unpolaren Lösungsmitteln exakt ist. Die berechneten Ladungen und Energien können aber untereinander verglichen werden, um auf allgemeine Trends bezüglich Reaktivität schließen zu können. Dies ist jedoch nur dann möglich, wenn sich die Werte deutlich voneinander unterscheiden, denn bei geringen Ladungsänderungen können andere unberücksichtigte Faktoren entscheidend sein.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Polymerisation in Gegenwart von Aluminiumalkylen

4.1.1 Kinetische Untersuchungen

Die mit Ethyl- α -lithioisobutyrat (EiBLi) initiierte anionische Polymerisation von *n*-Butylacrylat (nBuA) in Toluol ist bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit Halbwertszeiten im Minutenbereich zwar wesentlich schneller als die von Methylmethacrylat, der Monomerumsatz ist unter diesen Bedingungen aber unvollständig. Die Polymere weisen zudem breite und multimodale Molekulargewichtsverteilungen auf. Der Zusatz von Aluminiumalkylen führt unter sonst identischen Bedingungen erstaunlicherweise zu keinerlei signifikanten Veränderungen hinsichtlich der Reaktionskinetik (Abb. 4-1), jedoch werden die Molekulargewichtsverteilungen (Abb. 4-3) entscheidend beeinflusst.

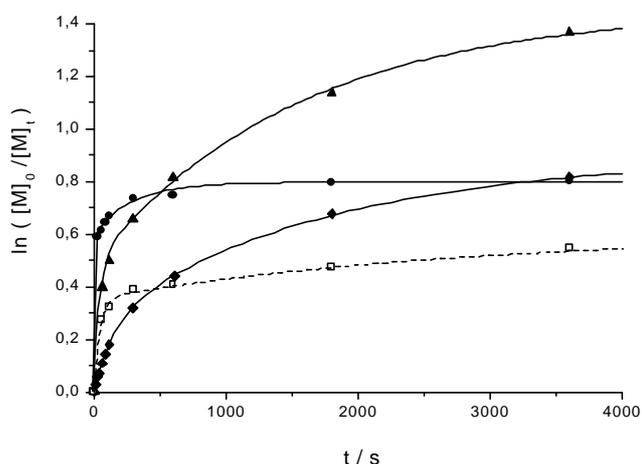
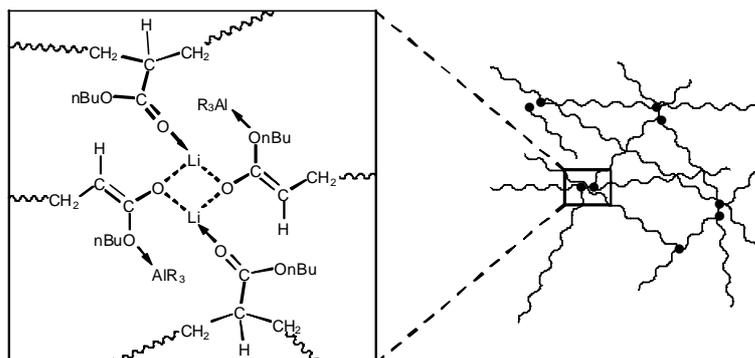


Abb. 4-1: Zeit-Umsatz-Kurven für die Polymerisation von nBuA mit EiBLi ohne und in Gegenwart von Aluminiumalkyl. $[\text{EiBLi}]_0 = 4.6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, $[\text{nBuA}]_0 = 0.23 \text{ mol/l}$, $[\text{AlR}_3] = 14.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$. (□) ohne AlR_3 , (▲) AlMe_3 , (◆) AlEt_3 , (●) AlBu_3 .

Der Vergleich der Zeit-Umsatz-Kurven nach erster Ordnung zeigt, daß alle Kurven gekrümmt sind, der maximale Monomerumsatz aber durch den Zusatz von Aluminiumalkylen auf bis zu 75% gesteigert wird. Als eine Ursache für den unvollständigen Umsatz ist die Bildung eines koordinativen Polymernetzwerkes (Schema 4-1) zu nennen, das mitunter als Gel an der Glaswand des Reaktors sichtbar wird, vergleichbar mit dem bei der anionischen Polymerisation von Methylmethacrylat in Gegenwart von Aluminiumalkylen gefundenen Polymergel¹⁵².



Schema 4-1: Koordinatives Netzwerk von Polymerketten, welches durch intramolekulare Koordination der Ester-carbonylgruppen an das Lithiumatom der dimer assoziierten Kettenenden entsteht.

Es wurde gezeigt, daß die Estercarbonylgruppen des Polymers mit dem Lithiumatom koordinieren und so zur Gelbildung führen¹¹⁹. Die Möglichkeit zur Assoziation der aktiven Kettenenden nimmt mit steigendem Monomerumsatz zu. Im Gel verringert sich die Konzentration der Polymerketten, die dissoziiert sind und zum Wachstum beitragen (siehe Kapitel 1.2.3.7). Somit wird die Polymerisationsgeschwindigkeit niedriger und es entsteht die Krümmung in der Zeit-Umsatz-Kurve.

Andererseits verstärkt die zusätzlich beobachtete Abbruchreaktion - eine intramolekulare Claisen-Kondensation (back-biting) - die Krümmung der Zeit-Umsatz-Kurven, und die Reaktion kommt zum Stillstand. Ohne diese Nebenreaktion wäre das Erreichen vollständigen Umsatzes denkbar, denn Übertragungsreaktionen können aufgrund der nahezu linearen Auftragungen des Zahlenmittels des Polymerisationsgrads gegen den Monomerumsatz größtenteils ausgeschlossen werden (Abb. 4-2). Allerdings ist bei der Polymerisation mit Triethylaluminium ein deutlicher Achsenabschnitt festzustellen. Ein langsamer Start kann als Erklärung nicht akzeptiert werden, da keine Induktionsperiode beobachtet wird. Eventuell könnte nach der Initiierung die Reaktivität der Oligomere geringer sein als die des Initiators, so daß nur ein geringer Teil der aktiven Spezies zum Polymerwachstum beiträgt. Polymere mit höherem Polymerisationsgrad als erwartet sind die Folge, die jedoch bei höherer Kettenlänge in Folge der Netzwerkbildung Monomer wieder langsamer anlagern. Die Molekulargewichtsverteilungen um den Wert $M_w/M_n \approx 2$ liegen im Bereich der Ergebnisse, die für die Polymerisation von *n*-Butylacrylat mit *tert*-Butyllithium in Gegenwart von Aluminiumalkylen erzielt wurden⁸³. Die hohe Initiatoreffektivität der Polymerisation ohne Additiv ist möglicherweise Übertragungsreaktionen auf das Polymer zuzuschreiben, da verzweigte Polymere im Vergleich zu linearen mit identischem Molekulargewicht ein kleineres Elutionsvolumen besitzen und so ein kleineres Molekulargewicht der Polymere in der GPC gemessen wird.

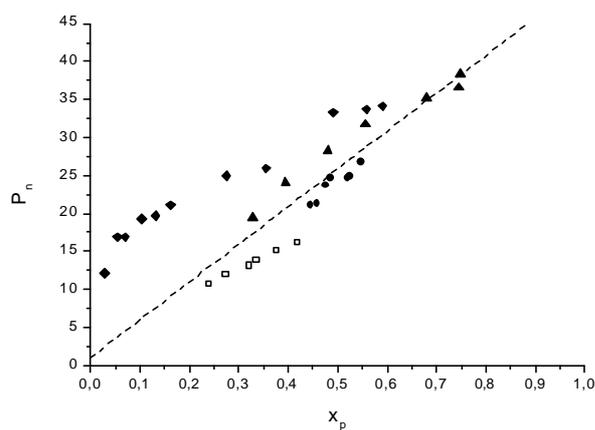


Abb. 4-2: Auftragung des Zahlenmittels des Polymerisationsgrads P_n gegen den Monomerumsatz x_p für die Polymerisation von *n*BuA mit EIBLi ohne und in Gegenwart von AlR_3 aus Abb. 4-1. (---) berechneter Polymerisationsgrad.

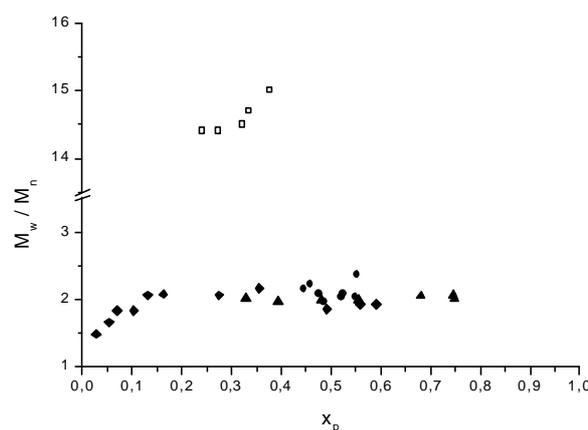
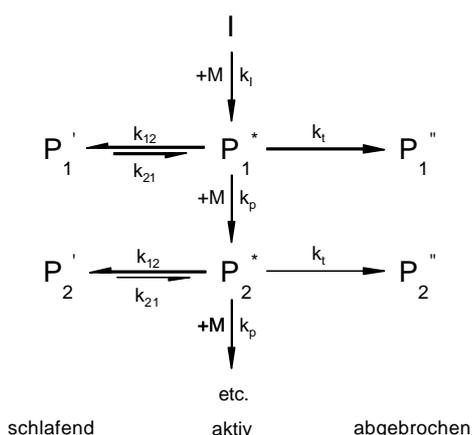


Abb. 4-3: Auftragung des Polydispersitätsindex M_w/M_n gegen den Monomerumsatz x_p für die Polymerisation von *n*BuA mit EIBLi ohne und in Gegenwart von AlR_3 aus Abb. 4-1.

Tabelle 4-1: Anionische Polymerisation von nBuA mit EiBLi ohne und in Gegenwart von Aluminiumalkyl in Toluol bei -78°C: Einfluß des Aluminiumalkyls auf die Reaktionskinetik und die Molekulargewichtsverteilungen der Polymere, $[EiBLi]_0 = 4.6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, $[nBuA]_0 = 0.23 \text{ mol/l}$, $[AlR_3] = 14.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$. k_{app} : apparente Geschwindigkeitskonstante, k_{12} , k_t : Geschwindigkeitskonstanten der Isomerisierung und des Abbruchs, f : Initiatoreffektivität, $[P^*]$ ($[P^*]_0$): Konzentration aktiver Zentren (für $t = 0$), $k_p = k_{app}/[P^*]_0$: Bruttowachstumskonstante, $[P^*]_0 = f \cdot [I]_0$, $\alpha = [P^*]/[P^*]_0$: Anteil der aktiven Zentren, x_p : Monomerumsatz, M_n : Zahlenmittel des Molekulargewichts, M_w/M_n : Polydispersitätsindex.

AlR_3	$k_{app} / 10^{-3} \cdot s^{-1}$	$k_{12} / 10^{-3} \cdot s^{-1}$	$\alpha k_{app} / 10^{-4} \cdot s^{-1}$	$\alpha k_t / 10^{-4} \cdot s^{-1}$	f	$[P^*]_0 / 10^{-3} \cdot l \cdot mol^{-1}$	$k_p / l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	x_p	M_n	M_w/M_n
ohne	8.0	22.2	0.9	3.5	1.33	6.12	1.30	0.42	2200	14.7
$AlMe_3$	11.2	21.8	0.6	6.5	0.97	4.46	2.50	0.75	4800	2.1
$AlEt_3$	2.0	6.3	0.4	5.8	0.74	3.40	0.58	0.56	4400	1.9
$AlBu_3^i$	64.9	108.8	0.7	3.3	1.08	4.97	13.06	0.55	3600	2.0

Die bei der Polymerisation in Gegenwart von Aluminiumalkylen erhaltenen Zeit-Umsatz-Kurven können mit einem vereinfachten kinetischen Modell, das schon in der Diplomarbeit diskutiert wurde, gut angepaßt werden (Schema 4-2).



Schema 4-2: Kinetisches Modell der anionischen Polymerisation von nBuA in Gegenwart von Aluminiumalkylen in Toluol.

Diesem Modell liegt eine reaktive Spezies P^* zugrunde, die sich im Initiierungsschritt sehr schnell bildet. Außer Kettenwachstum (mit einer Geschwindigkeitskonstanten k_p) besteht die Möglichkeit zum unimolekularen Abbruch unter Bildung von P'' mit der Abbruchkonstanten k_t . Im Falle der cyclischen Terminierung (back-biting) ist dies mit Ethyl- α -lithioisobutyrat als Initiator erst ab der Spezies P_2^* möglich. Ferner stellt sich langsam ein Gleichgewicht mit einer wenig reaktiven oder schlafenden Spezies P' ein, dies könnte hier das im Polymergel komplexierte Kettenende sein. Die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit kann dann nur noch als apparent betrachtet werden: $k_{app} = k_p \cdot [P^*] = k_p \cdot \alpha \cdot [P^*]_0$, wobei α der Anteil der aktiven Ketten ist, d.h. $\alpha = [P^*]/[P^*]_0 = [P^*]/([P^*] + [P'])$. Eine Näherung dieses kinetischen Modells durch Integration ergibt⁸³:

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]_t} = \frac{k_{app} - \alpha k_{app}}{k_{12}} \cdot (1 - e^{-k_{12}t}) + \frac{k_{app}}{k_t} \cdot (1 - e^{-\alpha k_t t}) \tag{4-1}$$

In den Zeit-Umsatz-Kurven beschreibt k_{app} somit den ersten linearen Anstieg der Monomeranlagerung und k_{12} mit dem Knick die Gleichgewichtsverschiebung. Anschließend ist nur noch ein

Bruchteil der Polymerketten aktiv und die Zeit-Umsatz-Kurve wächst wiederum linear mit der Geschwindigkeit αk_{app} ($\alpha k_{app} \equiv k_{app2}$), wobei die Abbruchreaktion mit k_t für die weitere Krümmung verantwortlich ist.

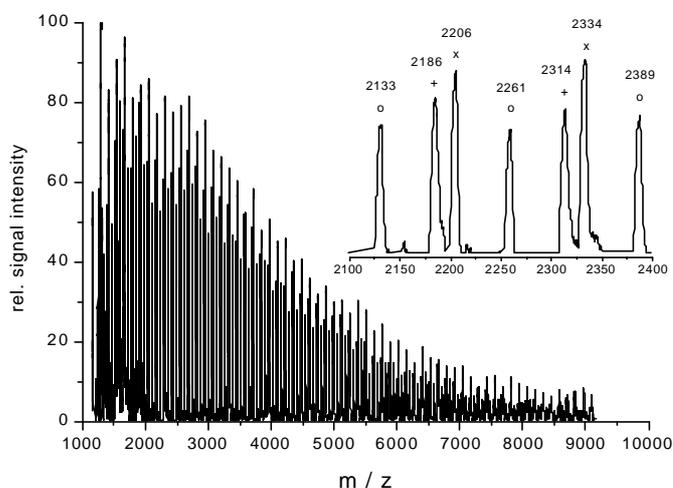
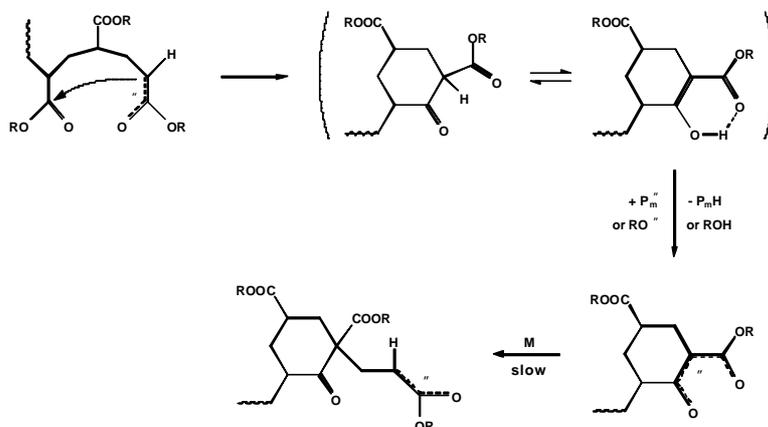


Abb. 4-4: MALDI-TOF-Massenspektrum ($[M-K]^+$ -Ionen) eines mit $EiBLi/AiMe_3$ bei $-78^\circ C$ in Toluol erhaltenen $PnBuA$.

(x): $EiB(nBuA)_nH$; (o): $EiB(nBuA)_{n-3}(nBuA)_{3c}H$ (cyclisch terminierte Polymerkette);
(+): $EiB(nBuA)_{n-3}(nBuA)_{3c}(nBuA)_{m-3}(nBuA)_{3c}H$ (zweifach cyclisch terminierte Polymerkette und einfache Reinitrierung).

Ein wesentlicher Vorteil von Esterenolaten als Initiatoren im Gegensatz zu *tert*-Butyllithium ist aber, daß der Angriff auf die Estercarbonylgruppe des Monomers im Initiierungsschritt ausgeschlossen werden kann. Dieser Angriff führt zur Bildung von Vinylketon (vergleiche Kapitel 1.2.1). Dennoch sind drei homologe Reihen mit jeweils einer Wiederholungseinheit von 128 Da (= nBuA) im MALDI-TOF-Massenspektrum einer Polymerprobe, die in Gegenwart von Trimethylaluminium synthetisiert wurde, sichtbar (Abb. 4-4). Neben linearen Polymerketten (x, Restmasse 116 Da) werden Ketten detektiert, die eine von der cyclischen Terminierung stammende Endgruppe eines β -Ketoesters aufweisen (o, Restmasse 42 Da, vgl. Schema 4-3). Es besteht die Möglichkeit der Abstraktion des neu entstandenen, aciden Protons durch gebildetes Lithiumbutoxid oder durch andere aktive Kettenenden. Die darauffolgende langsame Reinitrierung und erneute cyclische Terminierung führt zur dritten gemessenen homologen Reihe (+, Restmasse 96 Da). Polymere mit drei oder mehr cyclischen β -Ketoestergruppen werden genauso wenig gefunden wie Polymere mit Butoxid-Startergruppe.



Schema 4-3: Abbruch einer lebenden Acrylatkette durch back-biting, anschließende Deprotonierung des aciden Protons durch ein Nucleophil und Reinitrierung der Polymerkette durch Monomerangriff.

Es stellt sich nun die Frage, ob das Aluminiumalkyl die Stereostruktur der erhaltenen Polymere beeinflusst. Die Bestimmung der Taktizität gestaltet sich bei Acrylaten aufgrund von Komplexität und Signalüberlagerungen in den ^{13}C -NMR-Spektren wesentlich schwieriger als bei PMMA.

Dementsprechend ist als Ergebnis immer nur eine Abschätzung der Taktizitäten zu erwarten. Aus dem Verhältnis der Signalfächen des Alkoholmethylen-signals können die Anteile der iso- (mm), hetero- (mr) und syndiotaktischen Triaden abgeleitet werden. Die Stereoselektivität der Monomeranlagerung wird durch das Aluminiumalkyl deutlich beeinflusst (Abb. 4-5): während im Polymer, das ohne Additiv synthetisiert wurde, mehrheitlich isotaktische Triaden vorkommen (mm:mr:rr \approx 0.70:0.21:0.09; $\rho = 1.47$), werden bei jenen Poly(n-butylacrylaten) überwiegend ataktische Polymere beobachtet (mm:mr:rr \approx 0.20:0.45:0.35; $\rho = 1.08$). Die Stereoselektivität der Monomeranlagerung bei der Polymerisation von Methylmethacrylat in Toluol mit Lithium als Gegenion hängt in ähnlicher Weise vom jeweiligen Polymerisationssystem ab. Ohne Additiv finden sich mehrheitlich isotaktische Triaden im Polymer, in Gegenwart von Aluminiumalkylen liegt der Anteil an syndiotaktischem Polymethylmethacrylat bei etwa 80%¹²⁰.

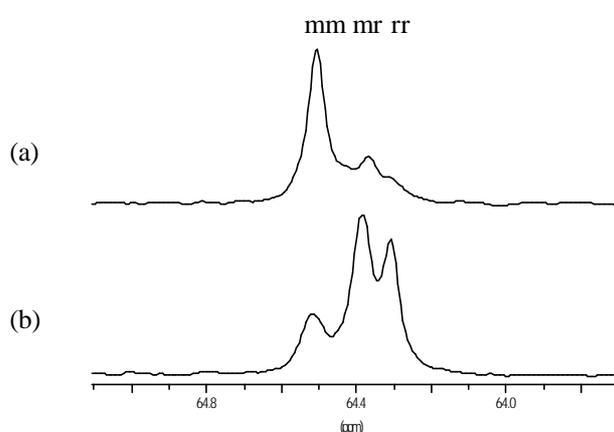


Abb. 4-5: ^{13}C -NMR- Signale (100.6 MHz, CDCl_3 , Raumtemperatur) der Alkoholmethylen-gruppe von Poly(n-butylacrylat), synthetisiert (a) ohne und (b) in Gegenwart von Trimethylaluminium.

Zunächst wird also eine wenig kontrollierte Reaktion mit einer offenbar komplexen Reaktions-kinetik vorgefunden. Im Hinblick auf mechanistische Untersuchungen sollten NMR-spektroskopische und quantenchemische Untersuchungen an Modellverbindungen für mehr Klarheit über die Struktur der polymerisationsaktiven Spezies sorgen, um anschließend das Polymerisationssystem gezielt modifizieren zu können.

4.1.2 NMR-spektroskopische und quantenchemische Untersuchungen an Modellverbindungen

Die Erkenntnisse zum Mechanismus der anionischen Polymerisation von Methacrylaten in Gegenwart von Aluminiumalkylen beruhen größtenteils auf Untersuchungen der Reaktions-kinetik¹²⁰; ergänzend wurden erste NMR-Untersuchungen und quantenchemische Berechnungen vorgenommen. Um die Kenntnis zur Struktur der polymerisationsaktiven Spezies in diesem Reaktionssystem zu erweitern, wurden umfassende Untersuchungen mit Hilfe von ^{13}C - und ^6Li -NMR-Spektroskopie sowie quantenchemische Berechnungen durchgeführt. Die Ergebnisse stützen sich auch bei den Acrylaten auf Experimente und Rechnungen an den für die lebende (PMMA-)Polymerkette einfachsten Modellverbindungen, den Lithio-Enolaten von Isobuttersäureestern, z. B. Ethyl- α -lithioisobutyrat (Schema 4-4), das in Lösung und im Kristall bevorzugt als di- bis hexameres Aggregat vorliegt. Dies zeigen ^7Li - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie^{11,28}, Dampfdruckosmometrie¹⁵³, Röntgenstrukturanalysen¹⁵⁴ und quantenchemische Berechnungen^{12,70}. Das eigentliche Modell für eine Acrylatpolymerkette, ein wesentlich reaktiverer, lithierter Propionsäureester, sollte stärker zur

Autokondensation tendieren. Aufgrund der fehlenden Methylgruppe am α -Kohlenstoffatom ist eine Reaktion mit Carbonylgruppen sterisch weniger gehindert und wegen mangelnder Stabilität für diese Untersuchungen ungeeignet. Zudem ist die Reinigung enorm erschwert, und die Isolation in Kristallform gelingt nicht.

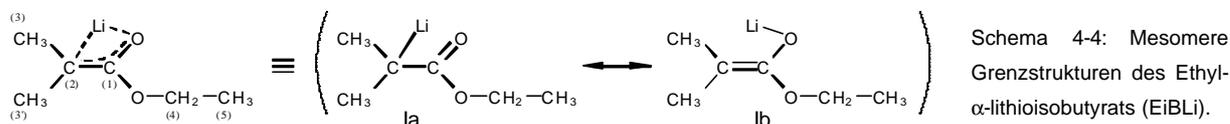
Ethyl- α -lithioisobutyrat stellt jedoch auch kein ideales Modell für die lebende Polymerkette dar, da dieses Esterenolat ein relativ kleines Molekül ist und eventuelle sterische oder Solvatationseffekte der Polymerkette unberücksichtigt bleiben. Eine höhere Aggregation bei der Modellverbindung als bei der Polymerkette wäre also denkbar. Während Methyl- α -lithioisobutyrat (MiBLi) in Tetrahydrofuran (THF) einen Aggregationsgrad zwischen zwei und vier zeigt¹⁵³, ist dagegen das höhermolekulare PMMA-Li in THF schwächer assoziiert und besitzt einen mittleren Aggregationsgrad zwischen eins und zwei¹⁵⁵. Außerdem besteht bei einer Polymerkette die Möglichkeit der Koordination mit Carbonylgruppen von vorausgehenden Monomereinheiten ("penultimate coordination"), was bei der Modellverbindung auszuschließen ist.

Die Vorteile bei der Verwendung von Ethyl- α -lithioisobutyrat liegen in den relativ einfachen ¹³C-NMR-Spektren im Vergleich zu der Vielzahl von Signalen, die lebende Oligomere liefern, im einfachen Umgang mit der Modellverbindung, die durch Kristallisation effektiv gereinigt werden kann und in der guten Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln. Die deutlich voneinander getrennten Resonanzsignale ermöglichen daher eine genaue Beobachtung der Verschiebungen bezüglich Abhängigkeiten von der Konzentration des Additivs und von der Temperatur. Beim Vergleich der Ergebnisse von kinetischen und NMR-Messungen hinsichtlich der Struktur der aktiven Spezies ist jedoch auch der hohe Konzentrationsunterschied in beiden Systemen zu beachten. Bei den quantenchemischen Berechnungen wurde hauptsächlich das Enolat des Methylesters verwendet, um die Anzahl der Atome und somit die Komplexität der zu berechnenden Strukturen etwas zu verringern. Hier ist zu bedenken, daß alle quantenchemischen Berechnungen für ein System im Vakuum durchgeführt wurden. Der Einfluß des unpolaren Lösungsmittels Toluol kann aber als gering eingeschätzt werden.

4.1.2.1 NMR-Untersuchungen an Ethyl- α -lithioisobutyrat

Die Modellverbindung Ethyl- α -lithioisobutyrat kann durch zwei mesomere Grenzstrukturen beschrieben werden (siehe Schema 4-4), die durch unterschiedliche Ladung am Kohlenstoff C-2 gekennzeichnet sind. In der ersten Grenzstruktur befindet sich die Ladung am Kohlenstoffatom C-2. Es liegt somit ein Carbanion vor und die Bindung zwischen C-2 und C-1 erhält einen Einfachbindungscharakter. In der zweiten Grenzstruktur hat diese Bindung Doppelbindungscharakter, und das Lithiumion liegt am Estercarbonylsauerstoff koordiniert vor (Esterenolat). Welche der beiden Strukturen der Realität am nächsten kommt, wird unter anderem durch die ¹³C-NMR-Verschiebungen der Kohlenstoffe C-3 und C-3' angezeigt, da diese im Falle einer Doppelbindung aufgrund von räumlich unterschiedlicher Umgebung in zwei Signale aufspalten. Im Falle einer Einfachbindung zwischen C-1 und C-2 rotieren die Methylgruppen frei um diese Bindungsachse, und es ergibt sich im

Spektrum nur ein gemittelt Resonanzsignal. Ein weiteres Indiz für den Doppelbindungscharakter sollten die chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffatome C-1 und C-2 sein. Nach NMR-spektroskopischen^{11,28} und quantenchemischen Untersuchungen^{12,70} liegt die Grenzstruktur des Enolates 1b näher an der Realität.



Sämtliche ^{13}C -NMR- und ^6Li -NMR-Untersuchungen wurden in Toluol- d_8 durchgeführt. Die Spektren der Reinkomponente Ethyl- α -lithioisobutyrate bei verschiedenen Temperaturen werden in Abb. 4-6 gezeigt. Zum Vergleich werden die ^{13}C -NMR-Verschiebungen des Isobuttersäureethylesters (EiB), der das Hydrolyseprodukt von Ethyl- α -lithioisobutyrate darstellt, ebenfalls in Tabelle 4-2 aufgeführt.

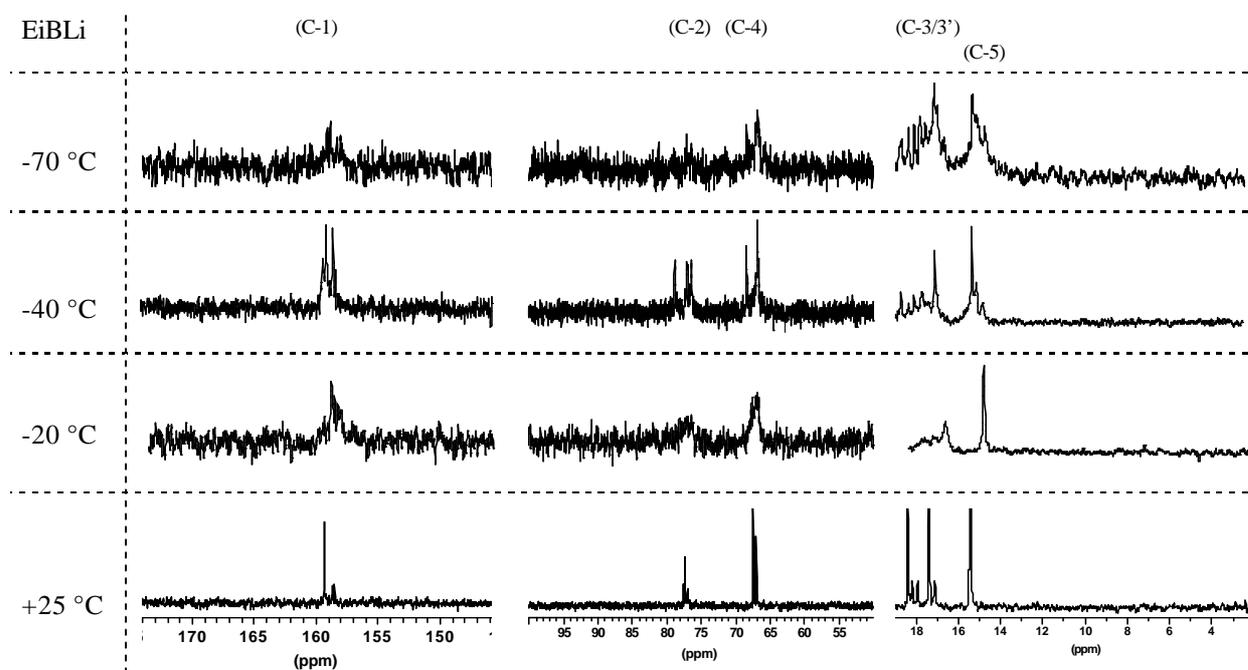


Abb. 4-6: ^{13}C -NMR-Spektren (100.6 MHz) von Ethyl- α -lithioisobutyrate in Toluol- d_8 in Abhängigkeit von der Temperatur. Signalzuordnung siehe Tabelle 4-2.

Hierbei zeigen alle Kohlenstoffatome mehrere Signale, was darauf hindeutet, daß mehrere unterschiedliche Aggregate nebeneinander existieren und ein nur langsamer Austausch unter diesen stattfindet. So werden beispielsweise für das α -Kohlenstoffatom (C-1) bei tiefen Temperaturen mindestens vier unterschiedliche Signale gefunden, wovon zwei bei Raumtemperatur zu einem scharfen Signal koaleszieren. Analog kann das Verhalten der anderen Kohlenstoffe beschrieben werden. Auffällig in den Spektren der Temperaturreihe ist, daß Ethyl- α -lithioisobutyrate über den gesamten Temperaturbereich seinen Doppelbindungscharakter behält, wie leicht an den getrennten Signalen von C-3 und C-3' zu erkennen ist.

Tabelle 4-2: ^{13}C -NMR-Signale (100.6 MHz) und ^6Li -NMR-Signale (58.9 MHz) von Ethyl- α -lithioisobutyrat (EiBLi) in Toluol- d_8 in Abhängigkeit von der Temperatur aus Abb. 4-6 und Abb. 4-8 (δ ppm). Signalzuordnung gemäß der in Schema 4-4 angegebenen Nomenklatur. Außerdem ^{13}C -NMR-Signale von Ethylisobutyrat (EiB), dem Hydrolyseprodukt des EiBLi und berechnete NMR-Shifts von $(\text{MiBLi})_4$.

Substanz	T/°C	C-1	C-2	C-3/C-3'	C-4	C-5	^6Li
EiBLi	-70	158.0	76.5	16.7	66.7	14.7	-0.19
		158.3	77.1	17.0	68.3	15.1	-0.08
		158.8		17.2		15.3	0.40
		159.1		17.6			0.64
				17.8			
				18.1			
			18.4				
			18.8				
	-40	158.1	76.3	17.1	66.7	15.0	0.31
		158.3	76.9	17.7	68.3	15.2	0.59
		158.9	78.7	18.0			
		159.1		18.3			
			18.7				
	-20	158.4	76.4	17.2	66.7	15.3	0.31
		158.7	77.0	17.6	66.8		0.43
158.9		77.4	17.8	67.1			
159.2			18.1	67.6			
			18.2				
		18.4					
		18.6					
+25	158.6	76.9	17.1	67.0	15.4	0.21	
	158.8	77.3	17.4	67.5		0.28	
	159.4	77.6	17.9				
			18.2				
		18.4					
$(\text{MiBLi})_4$	calc.	158.8	77.7	18.0	55.7	-	-
		159.0	78.5	18.1	56.0		
		159.1	78.6	18.2	56.4		
				18.4			
				18.5			
EiB	+25	176.0	34.2	19.1	59.9	14.3	-

Quantenchemische Berechnungen mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie (DFT) zur Struktur des tetrameren Aggregates von Methyl- α -lithioisobutyrat (MiBLi) zeigen eine sehr gute Übereinstimmung von gemessenen und berechneten Signallagen (C-1 bis C-3). Die optimierte tetramere Struktur ist in Abb. 4-7 zu sehen. Neueste Berechnungen von *Yakimansky et al.*⁷⁰ zeigen, daß das Hexamer von Methyl- α -lithioisobutyrat sogar noch um 13 kJ/mol stabiler ist. Dies entspricht auch dem Ergebnis der Dampfdruckkosmometrie¹⁵³. Dieses Hexamer hat die Struktur eines hexagonalen Prismas aus Lithium- und Sauerstoffatomen. Bei den folgenden Berechnungen diverser Komplexe mit Aluminiumalkylen werden Hexamere wegen der dann zu großen Atomzahl aber nicht mehr in Betracht gezogen. Wenn anschließend von Tetrameren die Rede sein wird, sind dabei Hexamere nicht ausgeschlossen.

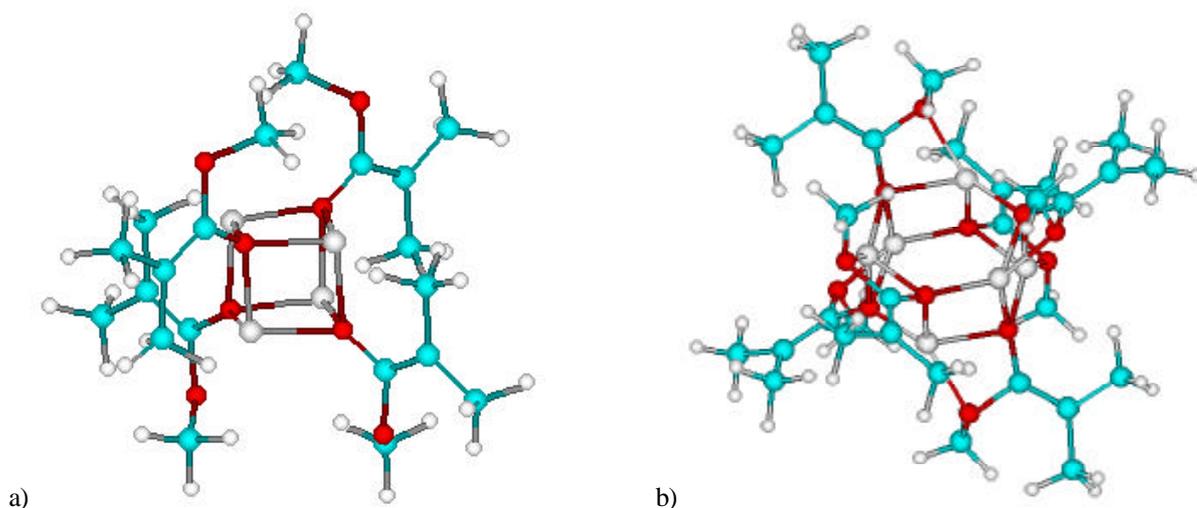


Abb. 4-7: Berechnete Strukturen des tetrameren (a) und hexameren (b) Methyl- α -lithioisobutyrat $[\text{MiBLi}]_n$, Lithium- und Sauerstoffatome bilden einen leicht deformierten Kubus (a) bzw. ein hexagonales Prisma (b).

Um weitere Informationen über die unterschiedlichen Aggregate zu gewinnen, bieten sich die ^6Li - und ^7Li -NMR-Spektroskopie an. ^6Li kommt zwar verglichen mit ^7Li in der Natur seltener vor ($< 1\%$), ^6Li -NMR-Spektren zeigen jedoch eine wesentlich bessere spektrale Auflösung, was bei gleichem Verschiebungsbereich zu engeren Signalen führt. Die chemischen Verschiebungen sind im Vergleich zu ^{13}C -NMR-Spektren sehr klein. Deshalb wird die Koaleszenz verschiedener Signale auch schneller erreicht. Die chemischen Verschiebungen von strukturell ähnlichen Verbindungen unterscheiden sich teilweise nur sehr wenig, in der Regel weniger als ein ppm, so daß Interpretationen von Spektren mit größter Vorsicht vorgenommen werden müssen. Auch können Änderungen in der Polarität des Lösungsmittels durch Zusatz von Additiven die Signallagen beeinflussen.

Mit Hilfe eines externen Standards wurde versucht, die Verschiebungen zu eichen. Es wird jedoch eine Temperaturabhängigkeit der Verschiebungen des gewählten Standards (gesättigte LiCl -Lösung in THF-d_8) im gewählten Temperaturbereich von -70°C bis Raumtemperatur beobachtet. Die Messungen, alle am Bruker-Gerät NMR-400 bei 58.9 MHz durchgeführt, werden auf eine Temperaturmeßreihe normiert, da aus Zeitgründen nicht jede Probe nach einer Messung geeicht werden kann.

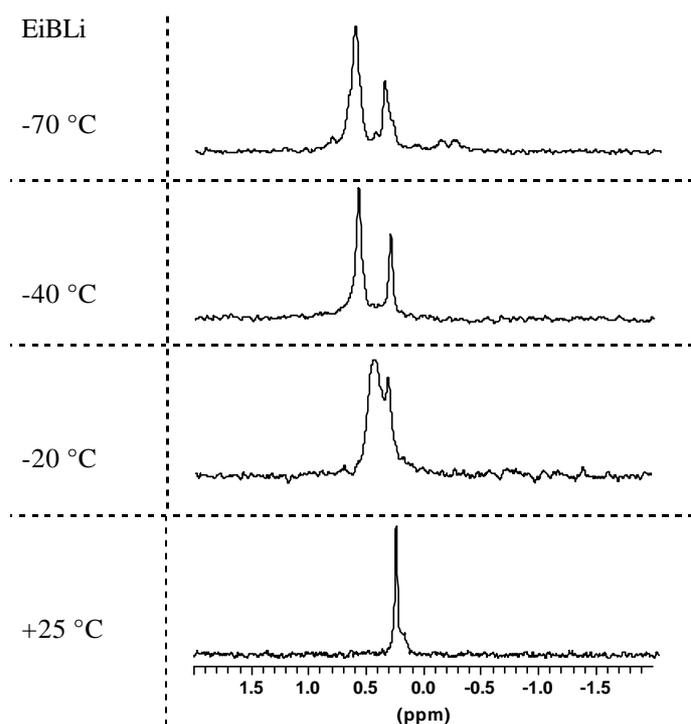


Abb. 4-8: ${}^6\text{Li}$ -NMR-Spektren (58.9 MHz) von Ethyl- α -lithioisobutyrat (EiBLi) in Toluol- d_8 in Abhängigkeit von der Temperatur; Zuordnung der Signale gemäß Tabelle 4-2.

Die ${}^6\text{Li}$ -NMR-Spektren von Ethyl- α -lithioisobutyrat in Toluol- d_8 zeigen bei tiefer Temperatur zwei breite, intensive Signale mit Schultern. Diese Signale könnten wiederum unterschiedlichen Aggregaten (zum Beispiel hexameren und tetrameren) zugeordnet werden. Eine Feinauflösung der unterschiedlich vorliegenden Lithiumatome im Aggregat wird trotz verlängerter Meßzeiten nicht erreicht. Bei höherer Temperatur koaleszieren die Signale und es ist schließlich bei Raumtemperatur nur noch ein Signal mit einer kleinen Schulter zu sehen. Koaleszenz tritt also bei niedrigerer Temperatur ein als bei den ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren, da in der ${}^6\text{Li}$ -NMR-Spektroskopie der Verschiebungsbereich wesentlich kleiner ist. Von weiteren Untersuchungen bei höherer Temperatur wurde wegen der dann einsetzenden Zersetzung von Ethyl- α -lithioisobutyrat abgesehen.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß Ethyl- α -lithioisobutyrat in Toluol in mindestens drei verschiedenen Spezies vorliegt, die einen starken C=C-Doppelbindungscharakter aufweisen. Dies wird deutlich in den ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Signalen für die Kohlenstoffatome C-3 und C-3', die in mindestens drei Resonanzen aufgespalten sind. Verglichen mit Ethylisobutyrat zeigen die chemischen Verschiebungen des C-1-Kohlenstoffatoms einen Hochfeld-Shift, der aber etwas weniger stark ausfällt als für ein Anion erwartet. Für das C-2-Kohlenstoffatom beobachtet man einen Tieffeld-Shift. Beide Ergebnisse sprechen ebenfalls für einen stärkeren Enolcharakter. Zusätzliche Hinweise auf unterschiedliche Aggregate geben die ${}^6\text{Li}$ -NMR-Spektren bei verschiedenen Temperaturen. Die Temperatur übt aber keinen starken Einfluß auf die Absolutwerte der chemischen Verschiebung in der ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie, das heißt auf die Ladungsverhältnisse im Molekül aus. Denn eine Zunahme des Einfachbindungscharakter zwischen den Kohlenstoffatomen C-1 und C-2 würde eine Verstärkung der Ladung am C-2-Kohlenstoffatom und dadurch eine Hochfeld-Verschiebung des Signals bewirken.

4.1.2.2 Mischungen von Ethyl- α -lithioisobutyrat mit Triethylaluminium

Der Mechanismus der anionischen Polymerisation von Methylmethacrylat in Gegenwart von Aluminiumalkylen in Toluol ist von *Schlaad et al.* ausführlich beschrieben worden^{76,152}. Neben kinetischen führte *Schlaad* auch erste orientierende ^{13}C -NMR-Untersuchungen durch¹⁵⁶. Diese sollen hier durch höherauflösende Messungen und ^6Li -NMR-Untersuchungen ergänzt und diskutiert werden.

Zunächst soll die Auswirkung von Triethylaluminium auf die ^{13}C -NMR-Spektren von Ethyl- α -lithioisobutyrat beschrieben werden. Bei äquimolarem Zusatz von Aluminiumalkyl zu Ethyl- α -lithioisobutyrat ($\text{Al/Li} = 1$) verschiebt sich das ^{13}C -NMR-Signal des Carbonylkohlenstoffatoms C-1 von 158.7 auf 149.7 ppm zu höherem Feld und das des α -Kohlenstoffatoms C-2 von 77.1 auf 91.4 ppm zu tieferem Feld. Die Lagen der restlichen Signale bleiben nahezu unverändert (Tabelle 4-3).

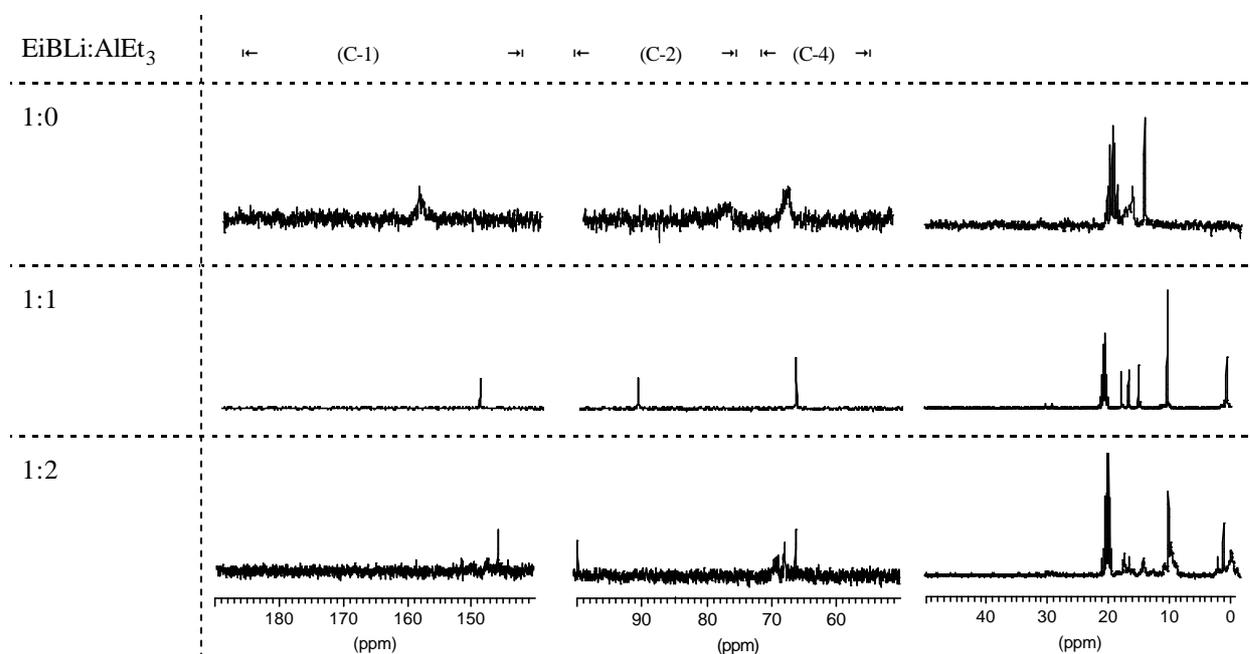


Abb. 4-9: ^{13}C -NMR-Spektren (100.6 MHz) von Ethyl- α -lithioisobutyrat in Gegenwart von Triethylaluminium bei $T = -20\text{ }^\circ\text{C}$ in Toluol- d_3 ($\delta(\text{CH}_3) = 20.4\text{ ppm}$). Signalzuordnung siehe Tabelle 4-3.

Diese Verschiebungen sind in guter Übereinstimmung mit denen von *Schlaad et al.*¹⁵⁶ gemessenen und deuten auf eine Verringerung der Ladung am α -Kohlenstoff und eine Erhöhung am Carbonylkohlenstoff hin. Die NMR-Shifts von EtBLi/AlEt_3 wurden von *Schlaad* zunächst einem unimeren At-Komplex zugeordnet (Abb. 4-10a), der einen stärker ausgeprägten Doppelbindungscharakter als Ethyl- α -lithioisobutyrat hat. Die in Gegenwart von Aluminiumalkyl wesentlich schärferen Signale deuten darauf hin, daß entweder nur eine Spezies existiert oder ein schneller Austausch zwischen mehreren Spezies stattfindet.

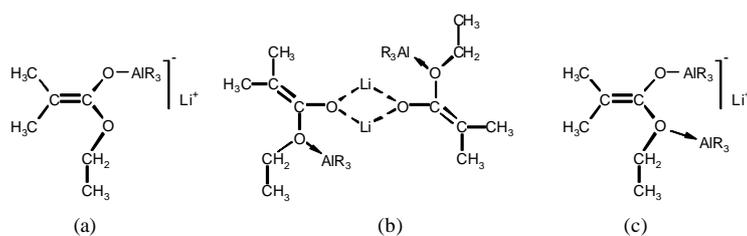


Abb. 4-10: Strukturvorschläge für 1:1- (a), 2:2-Komplex (b) und 1:2-Komplex (c) aus EtBLi und AlR_3 .

Quantenchemische Berechnungen (s. u.) zeigen jedoch, daß zumindest für die Modellverbindung höher assoziierte Enolatstrukturen (Abb. 4-10b und Abb. 4-12) stabiler sind, bei denen das Aluminiumalkyl mit dem Alkoholsauerstoff koordiniert ist.

Die ^{13}C -NMR-Signale der Alkylgruppen im Triethylaluminium sind geringfügig zu tieferem Feld verschoben, was auf eine geringere Elektronendichte als bei der Reinsubstanz hindeutet. Dieser Befund korreliert mit einer Koordination der Alkylgruppen an das Lithiumatom. Zudem zeigt die ^6Li -NMR-Spektroskopie (Abb. 4-11) eine deutliche Hochfeldverschiebung des Signals des 1:1-Komplexes verglichen zu dem des Ethyl- α -lithioisobutyrate, was auf eine höhere Elektronendichte am Lithiumatom schließen läßt.

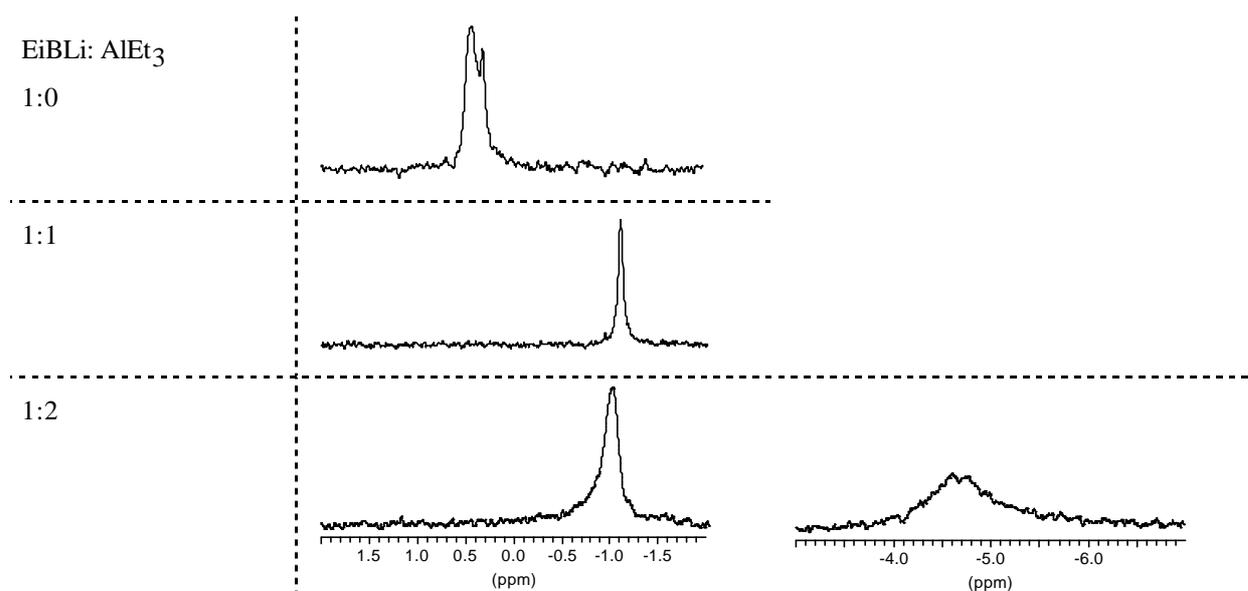


Abb. 4-11: ^6Li -NMR-Spektren (58.9 MHz) von Ethyl- α -lithioisobutyrate und Ethyl- α -lithioisobutyrate/Triethylaluminium bei $T = -20\text{ }^\circ\text{C}$ in Toluol-d_8 . Signalzuordnung siehe Tabelle 4-3.

Erhöht man das Verhältnis Aluminiumalkyl/Esterenolat, so findet sich ab dem molaren Verhältnis $\text{Al/Li} = 2$ das C-1-Signal noch weiter zu höherem Feld auf 145.3 ppm und das des C-2-Kohlenstoffatoms zu tieferem Feld auf 100.6 ppm verschoben. Folglich ist in Anlehnung an die beschriebenen Ausführungen davon auszugehen, daß insgesamt zwei Moläquivalente des Aluminiumalkyls an einem Esterenolat koordiniert sind. So entsteht ein At-Komplex mit einem zusätzlich an den Esteralkohol koordinierten Aluminiumalkyl (Abb. 4-10c). Die unterschiedlich koordinierten Aluminiumalkyle machen sich ebenfalls in der Aufspaltung der Alkylgruppensignale bemerkbar. Diese Struktur ist somit möglicherweise weniger stark oder gar nicht aggregiert.

Auch das ^6Li -NMR-Spektrum zeigt zusätzlich zum Signal des 1:1-Komplexes einen neuen, breiten, hochfeldverschobenen Peak. Die damit verbundene höhere Elektronendichte am Lithiumatom könnte durch eine weitere Koordination von Alkylgruppen an das Lithiumatom verursacht werden.

Tabelle 4-3: ^{13}C - (100.6 MHz) und ^6Li -NMR-Signale (58.9 MHz) für Ethyl- α -lithioisobutyrat in Gegenwart von Triethylaluminium in Toluol- d_6 aus Abb. 4-9 und Abb. 4-11 (δ/ppm). Signalzuordnung gemäß Schema 4-4. Ergänzend berechnete (DFT) ^{13}C -NMR-Signale der 1:1-, 2:2- und 1:2-Komplexe.

Substanz	T/°C	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	Al-CH ₂	Al-CH ₃	^6Li
EiBLi	-20	158.4	76.4	17.2	66.7	15.3			0.31
		158.7	77.0	17.6	66.8				0.43
		158.9	77.4	17.8	67.1				
		159.2		18.1	67.6				
				18.2					
				18.4					
(MiBLi) ₄	calc.	158.8	77.7	18.0	55.7	-			-
		159.0	78.5	18.1	56.0				
		159.1	78.6	18.2	56.4				
				18.4					
				18.5					
AlEt ₃	-20						0.0	8.6	
EiBLi +AlEt ₃	-20	149.7	91.4	16.4	67.9	14.8	0.2	10.0	-1.11
				17.6		14.4	0.5		
EiBLi · AlMe ₃ [#]	calc.	155.8	88.1	19.0	70.2	18.3			
(EiBLi · AlMe ₃) ₂ [#]	calc.	157.6	83.1	21.2	75.0	19.0			
(MiBLi · AlEt ₃) ₂	calc.	157.4	83.8	19.3	59.6				
EiBLi +2AlEt ₃	-20	145.3	100.6	17.0	58.9	14.6	-0.6	9.1	-1.01
				17.8	65.6		0.2	9.3	-4.61
					66.0		0.8	10.2	-4.77
					67.9		1.6	10.5	
EiBLi · 2AlMe ₃ [#]	calc.	150.9	93.1	19.2	74.3	16.6			

Ref. 120

Die NMR-Spektren zeigen deutlich, daß Ethyl- α -lithioisobutyrat mit Triethylaluminium eine starke Wechselwirkung eingeht, sie gibt jedoch letztlich keine Auskunft über die Struktur der vermuteten Komplexe. Quantenchemische Berechnungen können deshalb weitergehende Strukturinformationen geben. Diese Berechnungen belegen, daß dimere und tetramere Lithium-enolatstrukturen am stabilsten sind, bei denen das Aluminiumalkyl sich am Estersauerstoffatom koordiniert (siehe Abb. 4-12b und c). Ein unimerer Esterenolat/Aluminiumalkyl-Komplex, bei dem das Lithiumion sich an beide Sauerstoffatome koordiniert (Abb. 4-12a), ist dagegen deutlich weniger stabil (vgl. Schema 4-5). Die aus den unimeren und dimeren Strukturen berechneten Änderungen der ^{13}C -NMR-Shifts haben die gleiche Richtung wie die experimentell beobachteten (Tabelle 4-4).

Tabelle 4-4: Bildungsenergien und Differenzen der chemischen Verschiebungen, bezogen auf das reine tetramere Esterenolat; Vergleich von spektroskopischen und quantenchemischen Daten der Esterenolat/Aluminiumalkyl-Komplexe.

EiBLi/AlEt ₃ / MiBLi/AlEt ₃	ΔE / (kJ/mol)	$\Delta\delta_{(C(O))}$ /ppm		$\Delta\delta_{(C(\alpha))}$ /ppm	
		Exp.	Calc.	Exp.	Calc.
1:0 (tetramer)	0	0	0	0	0
1:1 (unimer)	8.7	-9.0	-3.1	14.6	9.8
1:1 (dimer)	-27.8		-1.5		5.5
1:1 (tetramer)	-37.8		a)		a)
1:2 (unimer)	-46.2	-13.4	-8.0	22.8	14.8

a) nicht calc.

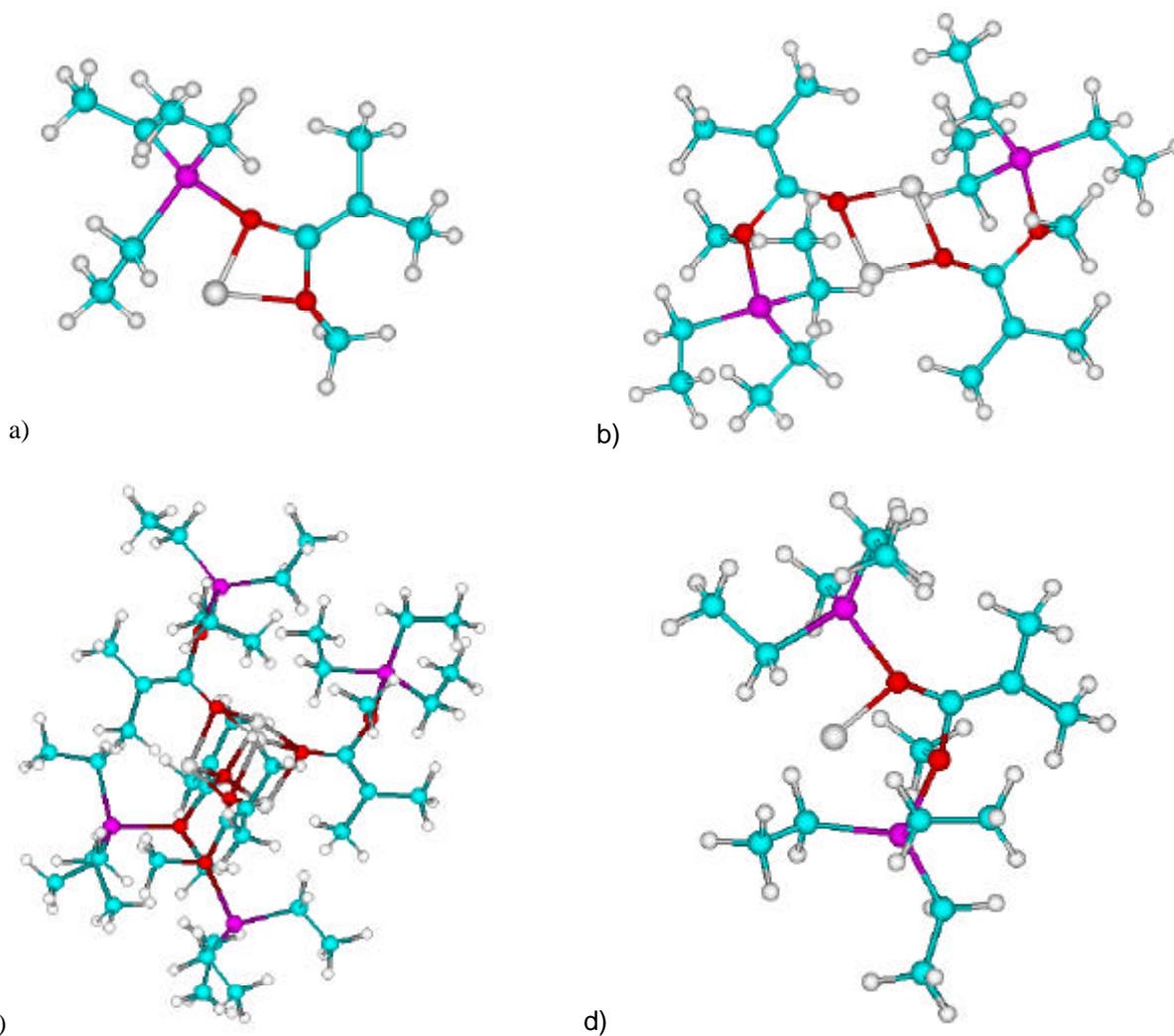
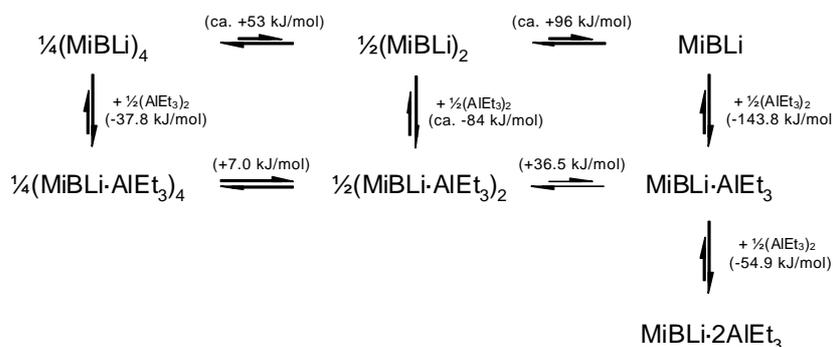


Abb. 4-12: Berechnete Strukturen der Komplexe MiBLi · AlEt₃ (a), (MiBLi · AlEt₃)₂ (b), (MiBLi · AlEt₃)₄ (c) und MiBLi · 2AlEt₃ (d).

Dennoch sind auch hier nur drei der vier möglichen Koordinationsstellen am Lithiumion durch zwei Carbonylsauerstoffe und eine der partiell negativ geladenen Alkylgruppen des Aluminiumalkyls besetzt (Abb. 4-12). Die quantenchemischen Berechnungen zeigen tatsächlich, daß höher aggregierte Komplexe wie das Tetramer thermodynamisch noch etwas stabiler sind. Schema 4-5 faßt die NMR- und quantenchemischen Ergebnisse nochmals zusammen.



Schema 4-5: Berechnete Bildungsenergien für Komplexe aus Methyl- α -lithioisobutyrat und Triethylaluminium.

Wenn die dimere und tetramere Struktur vergleichbare Energien besitzen, so müßten diese Komplexe nebeneinander in den NMR-Spektren zu sehen sein. Da für die jeweiligen Kohlenstoffatome und das Lithiumatom nur ein scharfes Signal zu beobachten ist, heißt dies entweder, daß nur ein aktives Zentrum existiert oder beide Assoziate in einem sehr schnellen Gleichgewicht vorliegen. Die hohe Tendenz zur Aggregation rührt offenbar daher, daß am Lithiumion der aktiven Spezies ein hohes Elektronendefizit herrscht, das im unpolaren Reaktionsmedium durch das Lösungsmittel auch nicht auszugleichen ist. In der Reaktionslösung kann diese freie Koordinationsstelle am Lithium durch Estercarbonylgruppen des Polymeren und Monomeren besetzt werden, was mit steigendem Umsatz bei lebenden Polymerketten die Bildung eines koordinativen Netzwerks (vgl. Kapitel 4.1.1) erklärt. Es gilt nun, durch neue Strategien die Bildung dieses Netzwerks zu verhindern und die Abbruchreaktion zurückzudrängen, um so die Polymerisation von Acrylaten kontrolliert zu gestalten.

4.2 Polymerisation mit Aluminiumalkylen und Methylpivalat

4.2.1 Kinetische Untersuchungen

Da die Bildung des koordinativen Netzwerkes auf der Wechselwirkung der Polymerestergruppen mit dem Lithiumatom der Endgruppe beruht, sollte die Polymerisation durch die Zugabe von niedermolekularen, nicht polymerisierbaren Estern stark beeinflusst werden. Für weitere Untersuchungen scheint die einfachste Modellverbindung für die PMMA-Polymerkette, ein Pivalinsäuremethylester, geeignet zu sein. Ähnliche Effekte wurden bei der Polymerisation von Methylmethacrylat unter analogen Reaktionsbedingungen schon festgestellt¹⁵⁷. Eine alternatives Additiv, das analoge Modell für die Acrylate (ein Isobuttersäureester), besitzt jedoch ein acides Proton. Da Nebenreaktionen mit dem aktiven Kettenende nicht vollständig ausgeschlossen werden können⁵⁰, wird auf die Verwendung dieses Esters verzichtet. In Gegenwart von Methylpivalat müßte dessen Carbonylgruppe die noch freie Koordinationsstelle am Lithiumion besetzen, so daß die in Abb. 4-13

wiedergegebene Struktur des Modells einer dimer assoziierten Endgruppe zu erwarten wäre. Da Methylpivalat mit den Estergruppen des Monomers und Polymers um die Koordinationsstelle des Lithium konkurriert, muß mit einem hohen Überschuß gearbeitet werden.

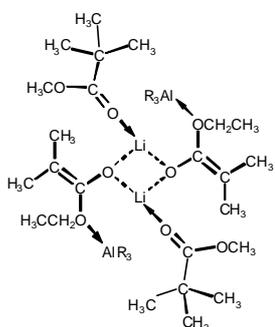


Abb. 4-13: Vermutete Koordination von Methylpivalat an das Lithiumatom des dimeren 1:1-Komplexes aus EiBLi und AlR_3 als Modell der lebenden Polymerketten.

4.2.1.1 Abhängigkeit vom Aluminiumalkyl

Bei der Addition eines großen Überschusses (2.1 mol/l) an Methylpivalat als Modell für die Polymerkette ist dann auch keine Gelbildung bei der Polymerisation in Gegenwart von Aluminiumalkylen zu beobachten. Der Ester beeinflusst somit enorm das Sol/Gel-Gleichgewicht, drängt schließlich die Gelbildung zurück und ermöglicht so eine wesentlich bessere Reaktionskontrolle.

Die Zeit-Umsatz-Kurven nach erster Ordnung sind gewöhnlich nahezu linear und die Polymerisation gelangt zu quantitativem Monomerumsatz. Auch steigt die Reaktionsgeschwindigkeit, wie am Beispiel von Triethylaluminium gezeigt, stark an. Abgesehen davon wird keine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Größe der Alkylgruppen im Aluminiumalkyl beobachtet. Teilweise sind die Kurven jedoch wie bei Zugabe von Trimethylaluminium gekrümmt, jedoch mit einem linearen zweiten Abschnitt nach dem Knick, so daß der Umsatz der Reaktion ebenfalls quantitativ wird. Die Gründe für das zeitweise unterschiedliche Verhalten konnten nicht geklärt werden. Das Abknicken der Zeit-Umsatz-Kurven ist jedoch nicht auf Abbruchreaktionen zurückzuführen (siehe Abb. 4-17).

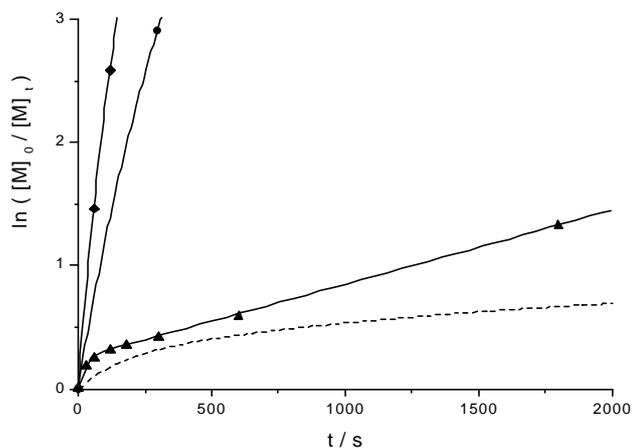


Abb. 4-14: Zeit-Umsatz-Kurven für die Polymerisation von $n\text{BuA}$ mit EiBLi in Gegenwart von Aluminiumalkyl in Toluol/MPiv (72:28 v/v) bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$, Variation von AlR_3 : (\blacktriangle) AlMe_3 , (\blacklozenge) AlEt_3 , (\bullet) AlBu_3 , (---) nur AlEt_3 , ohne MPiv. $[\text{EiBLi}]_0 = 4.6 \cdot 10^{-3}\text{ mol/l}$, $[\text{nBuA}]_0 = 0.23\text{ mol/l}$, $[\text{AlR}_3] = 14.0 \cdot 10^{-3}\text{ mol/l}$, $[\text{MPiv}] = 2.1\text{ mol/l}$.

Die Auftragung des Zahlenmittels des Polymerisationsgrads gegen den Monomerumsatz ist für die Polymerisationen in Gegenwart des Pivalinsäuremethylesters linear (Abb. 4-15), auch entbehrt die GPC-Messung (Absorptionsmaximum des cyclischen β -Ketoester bei $\lambda = 260$ nm) wie die MALDI-TOF-Massenspektrometrie (Abb. 4-17) signifikanten Signalen von Abbruchprodukten - die Reaktion hat demnach lebenden Charakter. Die Molekulargewichtsverteilungen (siehe Abb. 4-16) werden im Lösungsmittelgemisch Toluol/Methylpivalat wesentlich enger ($1.4 \leq M_w/M_n \leq 1.7$). Die Initiatoreffektivitäten sinken jedoch bei Zugabe von Methylpivalat stark ($f < 0.4$, siehe Tabelle 4-5). Möglicherweise reagiert der Initiator Ethyl- α -lithioisobutyrat doch in der Zeit vor der Monomerzugabe (5-10 Minuten) langsam mit Methylpivalat unter Abbruch.

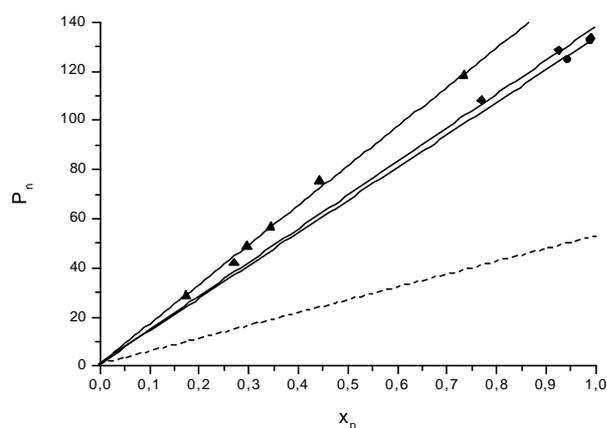


Abb. 4-15: Auftragung des Zahlenmittels des Polymerisationsgrads P_n gegen den Monomerumsatz x_p für die Polymerisation von nBuA mit EiBLi in Gegenwart von Aluminiumalkyl in Toluol/MPiv aus Abb. 4-14. (- -) berechneter Polymerisationsgrad.

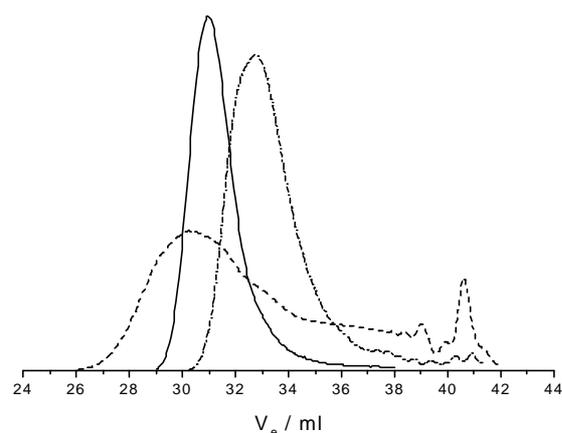


Abb. 4-16: GPC-Eluogramme von Poly(n-butylacrylaten) aus den Polymerisationen mit EiBLi in Toluol (---, $M_n = 2200$, $M_w/M_n = 14.7$), EiBLi/ $AlEt_3$ in Toluol (- - -, $M_n = 4400$, $M_w/M_n = 1.9$), EiBLi/ $AlEt_3$ in Toluol/MPiv 72:28 v/v (—, $M_n = 17600$, $M_w/M_n = 1.5$).

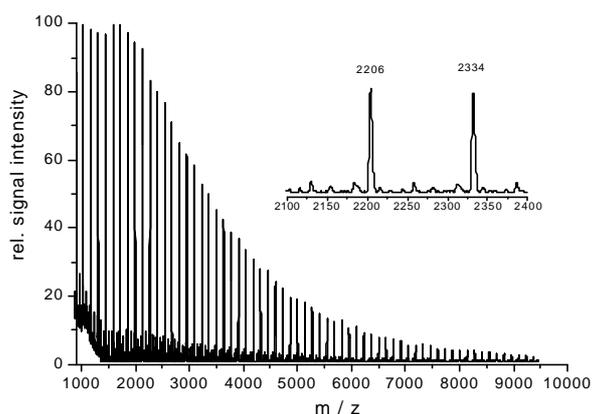


Abb. 4-17: MALDI-TOF-Massenspektrum ($[M-K]^+$ -Ionen) eines mit EiBLi/ $AlMe_3$ /MPiv bei -78 °C in Toluol erhaltenen PnBuA.

Tabelle 4-5: Anionische Polymerisation von nBuA mit EiBLi in Gegenwart von Aluminiumalkyl in Toluol/MPiv (72:28 v/v) bei -78°C: Einfluß des Aluminiumalkyls auf die Reaktionskinetik und die Molekulargewichtsverteilungen der Polymere, $[\text{EiBLi}]_0 = 4.6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, $[\text{nBuA}]_0 = 0.23 \text{ mol/l}$, $[\text{AlR}_3] = 14.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$. Verwendete Abkürzungen: siehe Tabelle 4-1, k_{app} , k'_{app} : apparente Geschwindigkeitskonstanten (Anfangs- und Endsteigung der Zeit-Umsatz-Kurve).

AlR_3	$k_{\text{app}} / 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	$k'_{\text{app}} / 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	f	$k / 1 \text{ mol}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	x_p	M_n	M_w / M_n
AlMe_3	10.7	0.6	0.32	7.3	0.73	15300	1.4
AlEt_3	16.4	-	0.38	9.4	1.00	17600	1.5
AlBu_3^i	8.0	-	0.39	4.5	1.00	17500	1.7

Die Untersuchungen zur Taktizität ergeben, daß die Stereoselektivität der Monomeranlagerung dieses Polymerisationssystems gering ist ($\text{mm}:\text{mr}:\text{rr} \approx 0.17:0.43:0.40$; $\rho = 1.11$). Die Änderung der Stereoselektivität im Vergleich zum Polymerisationssystem ohne Methylpivalat liegt innerhalb der Fehlergrenzen ($\text{mm}:\text{mr}:\text{rr} \approx 0.20:0.45:0.35$; $\rho = 1.08$; siehe Kapitel 4.1.1).

4.2.1.2 Bestimmung der Reaktionsordnungen

Experimente, bei denen die Esterkonzentration variiert wurde zeigen, daß hohe Methylpivalatkonzentrationen notwendig sind, um die Bildung des koordinativen Netzwerks zu verhindern. Selbst bei sehr hoher Konzentration weisen die Zeit-Umsatz-Kurven nach erster Ordnung einen Knick auf. Dies deutet darauf hin, daß die koordinative Netzwerk- und eventuell Gelbildung nicht vollständig unterdrückt wird. Die ähnlichen Anfangssteigungen der Zeit-Umsatz-Kurven nach erster Ordnung weisen darauf hin, daß zu Beginn der Polymerisation noch keine Netzwerkbildung stattfindet.

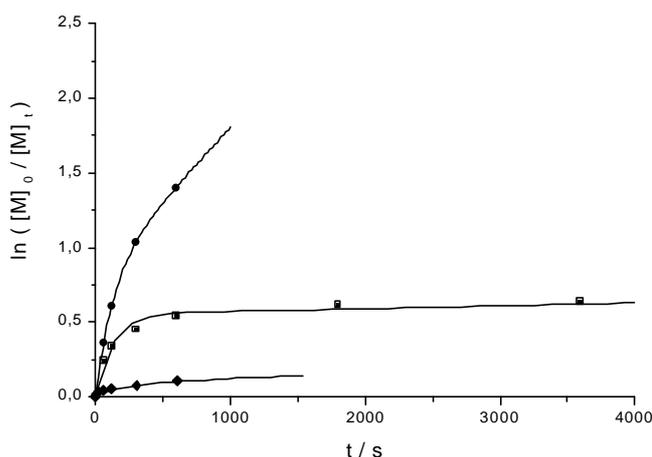


Abb. 4-18: Zeit-Umsatz-Kurven für die Polymerisation von nBuA mit EiBLi in Gegenwart von Aluminiumalkyl in Toluol/MPiv bei -78 °C, Einfluß von MPiv: $[\text{MPiv}] = 0 \text{ mol/l}$ (◆), 1.05 mol/l (■), 3.15 mol/l (●). $[\text{EiBLi}]_0 = 9.8 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$, $[\text{nBuA}]_0 = 0.23 \text{ mol/l}$, $[\text{AlEt}_3] = 14.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$.

Die aus den Anfangssteigungen erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten k_p streuen sehr stark. Das gleiche gilt für die Initiatoreffektivitäten. Es kann kein signifikanter Einfluß der Methylpivalatkonzentration festgestellt werden. Die Auftragungen des Zahlenmittels des Polymerisationsgrads gegen den Monomerumsatz sind linear und die Molekulargewichtsverteilungen werden in Gegenwart von Methylpivalat wie erwartet nun deutlich enger.

Tabelle 4-6: Anionische Polymerisation von nBuA mit EiBLi in Gegenwart von Aluminiumalkyl in Toluol/MPiv bei -78°C: Einfluß von Methylpivalat auf die Reaktionskinetik und die Molekulargewichtsverteilungen der Polymere, $[EiBLi]_0 = 9.8 \cdot 10^{-4}$ mol/l, $[nBuA]_0 = 0.23$ mol/l, $[AlEt_3] = 14.0 \cdot 10^{-3}$ mol/l. Verwendete Abkürzungen: siehe Tabelle 4-1, k_{app} : apparente Geschwindigkeitskonstanten der Anfangssteigung, x_p (max): maximaler Monomerumsatz, M_n (max) Molekulargewicht bei x_p (max).

[MPiv] / l·mol ⁻¹	Toluol/MPiv v/v	$k_{app} / 10^{-3} \cdot s^{-1}$	f	$[P^*] / 10^{-3} \cdot l \cdot mol^{-1}$	$k_{app} / l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	x_p (max)	M_n (max)	M_w / M_n
0	100:0	6.0	0.69	0.79	7.6	0.11	3900	2.6
1.05	86:14	5.6	0.36	0.35	15.9	0.48	42200	1.7
3.15	58:42	7.2	0.67	0.66	11.0	0.75	36100	1.7

Auch bei der Bestimmung der Reaktionsordnungen bezüglich der Konzentration der aktiven Zentren und der Monomerkonzentration streuen die erhaltenen Werte stark. Dennoch ist die Tendenz der erhaltenen Reaktionsordnung bzgl. $[P^*]$ und des Monomers von ungefähr eins zu erkennen, welches den erwarteten Resultaten entspricht. Die für den Kettenwachstum verantwortliche Spezies ist damit wahrscheinlich eine durch Methylpivalat und Aluminiumalkyl komplexierte unimere Spezies und nicht der in Abb. 4-13 beschriebene, für die Modellsubstanz thermodynamisch stabilere dimere Komplex. Es wird zudem ein Abknicken der Zeit-Umsatz-Kurven nach erster Ordnung bei Polymerisationen mit höheren angestrebten Polymerisationsgraden beobachtet. Eventuell wird die aktive Polymerkette doch gegenüber Methylpivalat bevorzugt an das Lithiumatom der Endgruppe koordiniert. Deshalb muß bei der Synthese von Polymeren mit höherem Molekulargewicht die Konzentration des Methylpivalats tatsächlich noch größer gewählt werden, um die effektive Unterdrückung des koordinativen Netzwerks über die gesamte Reaktionszeit zu gewährleisten. Anders wäre das Abknicken der Zeit-Umsatz-Kurven in Abb. 4-19 und Abb. 4-21 nicht zu erklären. Abgesehen davon fällt der Polydispersitätsindex mit steigender Initiatorkonzentration und damit sinkendem Molekulargewicht (Tabelle 4-7).

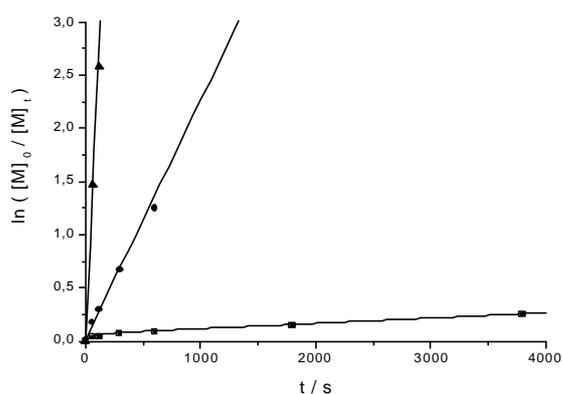


Abb. 4-19: Zeit-Umsatz-Kurven für die Polymerisation von nBuA mit EiBLi in Gegenwart von Aluminiumalkyl in Toluol/MPiv (72:28 v/v) bei -78 °C, Variation von $[P^*]$: $[EiBLi]_0 = 0.98 \cdot 10^{-3}$ mol/l (■), $1.98 \cdot 10^{-3}$ mol/l (●), $4.60 \cdot 10^{-3}$ mol/l (▲). $[nBuA]_0 = 0.23$ mol/l, $[AlEt_3] = 14.0 \cdot 10^{-3}$ mol/l, $[MPiv] = 2.1$ mol/l.

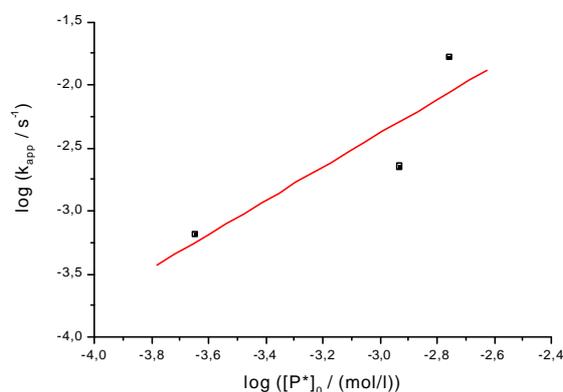


Abb. 4-20: Bestimmung der Reaktionsordnung bezüglich der Konzentration aktiver Zentren $[P^*]_0$ durch doppellogarithmische Auftragung der aus Abb. 4-19 erhaltenen apparenten Geschwindigkeitskonstanten; Steigung: 1.3 ± 0.7 .

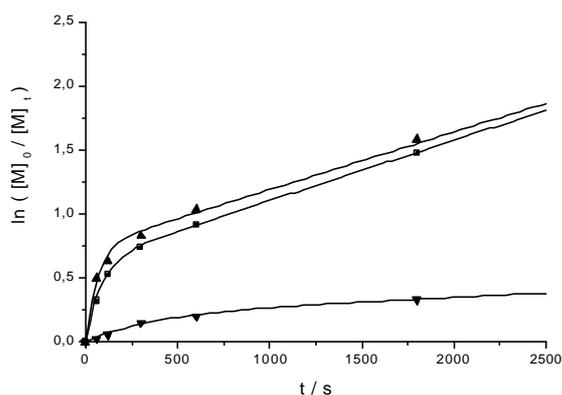


Abb. 4-21: Zeit-Umsatz-Kurven für die Polymerisation von nBuA mit EiBLi in Gegenwart von Aluminiumalkyl in Toluol/MPiv (58:42 v/v) bei -78 °C, Variation von $[nBuA]_0$: $[nBuA]_0 = 0.115$ mol/l (▲), 0.234 mol/l (▼), 0.468 mol/l (■). $[EiBLi]_0 = 0.98 \cdot 10^{-3}$ mol/l, $[AlEt_3] = 14.0 \cdot 10^{-3}$ mol/l, $[MPiv] = 3.15$ mol/l.

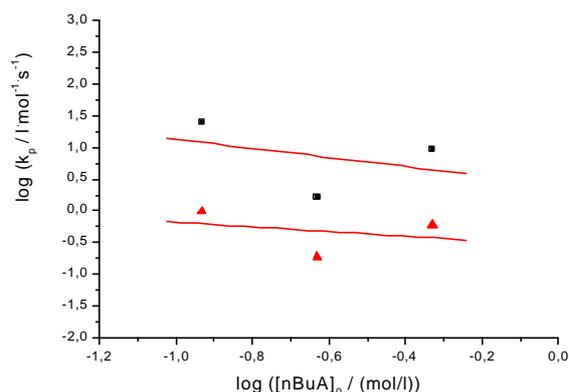


Abb. 4-22: Bestimmung der Reaktionsordnung bezüglich der Monomerkonzentration $[nBuA]_0$ durch doppelt-logarithmische Auftragung der aus Abb. 4-21 erhaltenen apparenten Geschwindigkeitskonstanten; Anfangssteigung (■): -0.7 ± 1.9 , Endsteigung (▲): -0.3 ± 0.6 .

Tabelle 4-7: Anionische Polymerisation von nBuA mit EiBLi in Gegenwart von Aluminiumalkyl in Toluol/MPiv bei -78°C: Einfluß der Initiator- $[EiBLi]_0$ und der Monomerkonzentration $[nBuA]_0$ auf die Reaktionskinetik und die Molekulargewichtsverteilungen der Polymere, $[AlEt_3] = 14.0 \cdot 10^{-3}$ mol/l. Verwendete Abkürzungen: siehe Tabelle 4-1, k_{app} , k'_{app} : apparente Geschwindigkeits-konstanten (Anfangs- und Endsteigung der Zeit-Umsatz-Kurve), x_p (max): maximaler Monomerumsatz, M_n (max) Molekulargewicht bei x_p (max).

$[EiBLi]_0$ / $10^{-3} \cdot l \cdot mol^{-1}$	$[nBuA]_0$ / $10^{-3} \cdot l \cdot mol^{-1}$	$[MPiv]$ / $l \cdot mol^{-1}$	Toluol/ MPiv v/v	k / $10^{-3} \cdot s^{-1}$	k' / $10^{-3} \cdot s^{-1}$	f	$[P^*]$ / $10^{-3} \cdot l \cdot mol^{-1}$	k / $l \cdot mol^{p-1} \cdot s^{-1}$	x_p (max)	M_n (max)	M_w / M_n
0.98	0.234	2.10	72:28	0.7	0.6	0.23	0.23	2.9	0.22	28000	2.2
1.98	0.234	2.10	72:28	2.2	-	0.60	1.18	1.9	1.00	22600	1.9
4.60	0.234	2.10	72:28	16.4	-	0.38	1.75	9.4	1.00	17600	1.5
0.98	0.115	3.15	58:42	11.4	4.5	0.46	0.45	25.3	0.79	30000	1.8
0.98	0.234	3.15	58:42	0.6	7.0	0.38	0.37	1.6	0.38	41600	1.8
0.98	0.468	3.15	58:42	7.4	4.7	0.80	0.78	9.4	0.75	45700	2.1

4.2.1.3 Temperaturabhängigkeit der Wachstumskonstanten

Die anionische Polymerisation von n-Butylacrylat in Gegenwart von Aluminiumalkylen in Toluol/Methylpivalat verliert bei Temperaturen über -78 °C schnell ihren kontrollierten Charakter (Abb. 4-23), wie an der starken Krümmung der Zeit-Umsatz-Kurven nach erster Ordnung zu erkennen ist. Die Polymerisationen sind in dieser Versuchsreihe mit einem lebenden MMA-Oligomer ($tBu(MMA)_nLi$) initiiert worden, es sind jedoch keine wesentlichen Änderungen im Polymerisationsverhalten im Vergleich zu Ethyl- α -lithioisobutyrat als Initiator festzustellen, wie der Vergleich mit der Polymerisation EiBLi/ $AlMe_3$ in Toluol/Methylpivalat bei -78 °C in Abb. 4-14 zeigt.

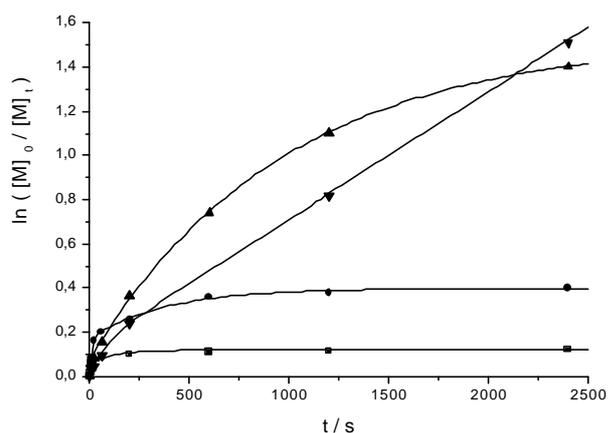


Abb. 4-23: Zeit-Umsatz-Kurven für die Polymerisation von nBuA mit tBu(MMA)_nLi in Gegenwart von Trimethylaluminium in Toluol/MPiv 3:1 (v/v) bei verschiedenen Temperaturen: T/ °C = -78 (▼), -50 (▲), -21 (●), +3 (■). [I]₀ = 4.6·10⁻³ mol/l, [nBuA]₀ = 0.22 mol/l, [AlMe₃] = 14.0·10⁻³ mol/l, [MPiv] = 1.9 mol/l.

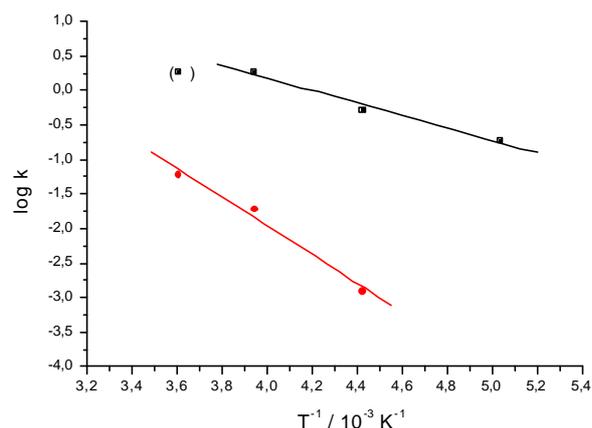


Abb. 4-24: Arrhenius-Auftragung der aus Abb. 4-27 für die Polymerisation von nBuA mit tBu(MMA)_nLi in Gegenwart von Trimethylaluminium in Toluol/MPiv 3:1 (v/v) erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten: k_p (■): E_a = (17.3 ± 2.5) kJ/mol, logA = 3.8 ± 0.6; k_t (●): E_a = (39.9 ± 5.2) kJ/mol, logA = 6.4 ± 1.1.

Die Zeit-Umsatz-Kurven nach erster Ordnung für eine Polymerisation mit gleichzeitigem unimolekularem Abbruch können mit der Gleichung

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]_t} = \frac{k_{\text{app}}}{k_t} \cdot (1 - e^{-k_t t}) \quad (4-2)$$

angepaßt werden (Kapitel 3.1.7), die einfach durch Integration der Geschwindigkeitsgesetze für Wachstum und unimolekularem Abbruch zugänglich ist¹⁵⁸.

Tabelle 4-8: Anionische Polymerisation von nBuA mit tBu(MMA)_nLi in Gegenwart von Trimethylaluminium in Toluol/MPiv 3:1 (v/v): Einfluß der Temperatur auf die Reaktionskinetik und die Molekulargewichtsverteilungen der Polymere, [I]₀ = 4.6·10⁻³ mol/l, [nBuA]₀ = 0.23 mol/l, [AlMe₃] = 14.0·10⁻³ mol/l, [MPiv] = 1.9 mol/l. Verwendete Abkürzungen: siehe Tabelle 4-1.

T/ °C	k _{app} /10 ⁻³ ·s ⁻¹	k' _{app} /10 ⁻³ ·s ⁻¹	k _t /10 ⁻⁴ ·s ⁻¹	f	[P*] /10 ⁻³ ·l·mol ⁻¹	k /l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹	x _p	M _n	M _w /M _n
-78	0.8	0.6	-	0.82	3.77	0.2	0.78	21100	1.4
-50	1.8	-	1.2	0.79	3.63	0.5	0.75	18300	1.7
-21	6.6	-	1.9	0.79	3.63	1.8	0.33	5600	1.9
+3	(6.3)	-	5.9	0.76	3.50	(1.8)	0.11	1300	2.5

In der Arrhenius-Auftragung (Abb. 4-24) der Geschwindigkeitskonstanten für den Kettenwachstum k_p und Abbruch k_t gegen die reziproke absolute Temperatur ergeben sich die Aktivierungsparameter der Monomeranlagerung; die Steigung der Geraden liefert die Aktivierungsenergie E_a und der Ordinatenabschnitt den Häufigkeitsexponenten log A:

$$E_{a,p} = 17.3 \pm 2.5 \text{ kJ/mol, } \log A_p = 3.8 \pm 0.6;$$

$$E_{a,t} = 39.9 \pm 5.2 \text{ kJ/mol, } \log A_t = 6.4 \pm 1.1.$$

Der Wert für die Aktivierungsenergie liegt in der gleichen Größenordnung wie der in diesem Polymerisationssystem mit Methylmethacrylat erhaltene (Tabelle 4-9)⁸², der aus der GTP von n-Butylacrylat in Toluol mit HgI₂ und Trimethylsilyliodid¹⁴⁴ oder der aus der nucleophil katalysierten GTP von Methylmethacrylat in THF⁸⁹. Ausgesprochen niedrig ist der Wert des Häufigkeitsexponenten des Kettenwachstums, der entweder auf einen hohen sterischen Anspruch des Übergangszustands oder auf einen komplizierten Mechanismus mit Gleichgewicht zwischen schlafender und aktiver Spezies hindeutet. Dieser Wert ist nur mit dem von Methylmethacrylat im analogen Polymerisationssystem⁸² und dem der anionischen Polymerisation von Methylmethacrylat mit Lithium in Toluol³⁹ zu vergleichen. In diesen Reaktionssystemen ist wie bei der anionischen Polymerisation mit Methylmethacrylat in Gegenwart von Lithiumperchlorat¹⁵⁸ ebenfalls ein hoher Assoziationsgrad der aktiven Zentren zu erwarten.

Tabelle 4-9: Vergleich der Aktivierungsparameter aus der anionischen Polymerisation von (Meth)acrylaten

Polymerisationssystem	Wachstum		Abbruch	
	E_a / (kJ/mol)	log A	E_a / (kJ/mol)	log A
nBuA/ EiBLi/ AlMe ₃ / Toluol/MPiv	17.3	3.8	39.9	6.4
nBuA/ Toluol (GTP) ⁹⁵	20.8	6.7	-	-
MMA/ EiBLi/ AlEt ₃ / Toluol/MPiv ⁸²	20.9	3.3	-	-
MMA/ Li ⁺ / Toluol ³⁹	22.4	4.9	-	-
MMA/ Li ⁺ / THF ^{17,159}	24.0	7.4	35.0	6.7
MMA/ Na ⁺ / THF ¹⁵	18.0	7.0	48.0	10.0
MMA/ Cs ⁺ / THF ¹⁶⁰	19.5	7.3	-	-
MMA/ THF (GTP) ⁸⁹	16.9	6.8	-	-

Die gefundene Aktivierungsenergie aus der Abbruchgeschwindigkeit k_t ($E_a = 39.9 \text{ kJ/mol}$) deutet auf back-biting hin, sie ist vergleichbar mit der für PMMA-Li in THF gefundenen und etwas niedriger als die für Methylmethacrylat in THF mit Natrium als Gegenion¹⁵. Weiterhin zeigt die GPC-Messung ein starkes UV-Signal bei $\lambda = 260 \text{ nm}$, welches dem enolisierten cyclischen β -Ketoester zugeordnet wird.

4.2.2 NMR-spektroskopische und quantenchemische Untersuchungen

In realen Polymerisationsystemen kann die freie Koordinationstelle am Lithiumion des aktiven Zentrums durch Estercarbonylgruppen des Monomers und Polymers besetzt werden. Die Koordination mit Estercarbonylgruppen führt bei lebenden Polymerketten zur Bildung eines koordinativen Netzwerks. Die Zugabe von großen Mengen an Methylpivalat als Modell für die Polymerkette verschiebt das Sol/Gel-Gleichgewicht, drängt die Gelbildung zurück und ermöglicht so

eine homogene Reaktionsführung. Deshalb erscheint es interessant, die Auswirkungen von Methylpivalat auf das Polymerisationssystem NMR-spektroskopisch zu betrachten.

4.2.2.1 Mischungen von Triethylaluminium mit Methylpivalat

Zunächst wird jedoch die Wechselwirkung von Triethylaluminium mit Methylpivalat behandelt. Man beobachtet in den Spektren, daß das ^{13}C -NMR-Signal des Carbonylkohlenstoffs C-1 (die Zuordnung der Kohlenstoffatome erfolgt analog der von Ethyl- α -lithioisobutyrat; siehe Abb. 4-25) zu tieferem Feld von 177.5 ppm auf 185.7 ppm und das der Alkoholmethylgruppe C-4 von 51.2 ppm auf 55.3 ppm, ebenfalls zu tieferem Feld, verschoben wird.

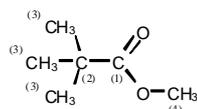


Abb. 4-25: Pivalinsäuremethylester (MPiv)

Die übrigen Signallagen erfahren keine signifikanten Verschiebungen, auch nicht bei Erhöhung der Aluminiumalkylkonzentration¹⁵⁶. Dies deutet darauf hin, daß sich nur ein Äquivalent Aluminiumalkyl am Carbonylsauerstoff koordiniert (Abb. 4-26).

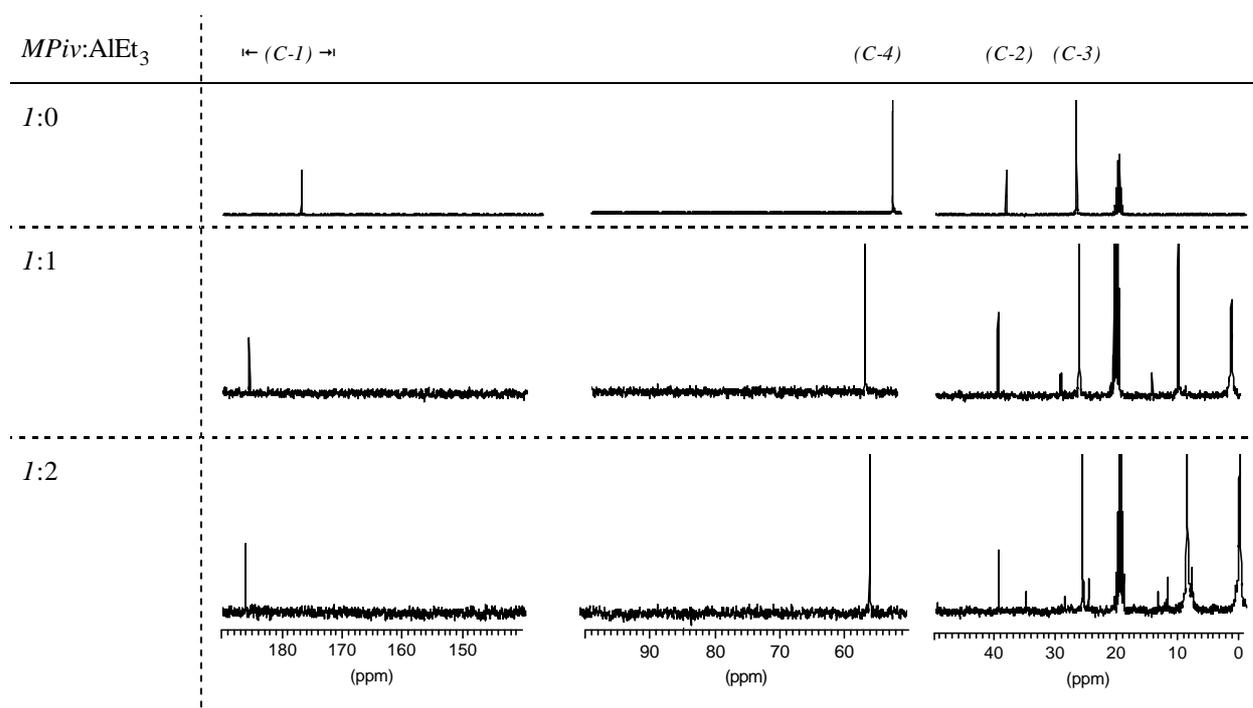


Abb. 4-26: ^{13}C -NMR-Spektren (100.6 MHz) von Pivalinsäuremethylester in Gegenwart von Triethylaluminium bei $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ in Toluol- d_8 . Signalzuordnung siehe Tabelle 4-10.

Tabelle 4-10: ^{13}C -NMR-Signale (100.6 MHz) von Pivalinsäuremethylester in Gegenwart von Triethylaluminium in Toluol- d_6 bei $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ (δ/ppm). Signalzuordnung gemäß Abb. 4-25.

$MPiv:AlEt_3$	C-1	C-2	C-3	C-4	Al-CH ₂	Al-CH ₃
0:1					0.5	8.8
1:0	177.5	38.7	27.3	51.2		
1:1	185.7	39.9	26.5	55.3	1.5	10.2
1:2	186.3	39.9	26.4	55.7	1.1 1.7	8.8 9.6

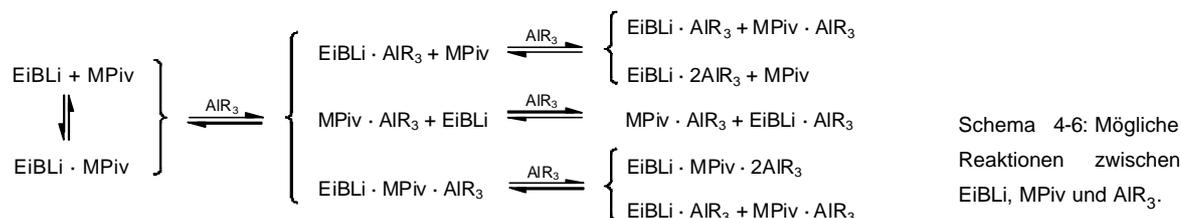
Quantenchemischen Rechnungen zufolge beträgt der Energiegewinn dieser Koordination ca. -40 kJ/mol, ist also noch etwas höher als bei der Koordination des Aluminiumalkyls mit Methyl- α -lithioisobutyrat im tetrameren Aluminiumalkyl/Esterenolat-Komplex ($\Delta E = -38\text{ kJ/mol}$). Wenn nun überschüssiges Aluminiumalkyl in der Polymerisationslösung vorliegt, müßte dies in der Regel an den Carbonylgruppen des Polymers koordinieren. Deshalb ist weniger mit der Bildung von 2:1-Komplexen zwischen Aluminiumalkyl und lebendem Kettenende, sondern höchstens mit 1:1-Komplexen in der Reaktionslösung zu rechnen. Ferner wäre es auch denkbar, daß das Aluminiumalkyl sich nur mit Estergruppen, nicht jedoch mit dem Enolat koordiniert. Dies würde aber der Polymerisationskinetik und den beobachteten Taktizitäten aus der Polymerisationskinetik widersprechen. Es stellt sich nun aber die Frage, ob und wie Methylpivalat und Esterenolat miteinander in Konkurrenz treten, wenn Aluminiumalkyl im relativen Unterschuß zur Konzentration an Estergruppen vorliegt, so wie in realen Polymerisationssystemen.

4.2.2.2 Mischungen aus Ethyl- α -lithioisobutyrat, Triethylaluminium und Methylpivalat

Zunächst wurde eine Mischung aus Ethyl- α -lithioisobutyrat und Methylpivalat ohne Triethylaluminium vermessen. Es fällt auf, daß die ^{13}C -NMR-Signale des Esterenolats viel schärfer als bei der Reinsubstanz sind (Abb. 4-27). Trotzdem sind die Verschiebungen im Vergleich zu den jeweiligen Einzelspektren nahezu unverändert. So spaltet die Estercarbonylgruppe von Ethyl- α -lithioisobutyrat in nur noch zwei scharfe Signale auf. Die Peakverschiebungen sind zwar geringer als erwartet, möglicherweise liegt aber aufgrund der scharfen Peaks nur ein Komplex aus Ethyl- α -lithioisobutyrat und peripher solvatisiertem Methylpivalat vor, das die freie Koordinationstelle des Lithiumions einnimmt. Diese Vermutung wird gestützt durch das ^6Li -NMR-Spektrum (siehe Abb. 4-28), das verglichen mit dem Spektrum von Ethyl- α -lithioisobutyrat eine bessere Auflösung des Signals bei 0.4 ppm und einen leicht hochfeldverschobenen Peak bei 0.12 ppm zeigt. Es folgt damit gleichzeitig, daß die Solvataion durch Methylpivalat aufgrund der geringen Peakverschiebungen nicht sehr stark ist.

Beim Mischen aller drei Komponenten stellt sich nun die Frage, welches der Moleküle mit dem Aluminiumalkyl koordiniert ist und wie. Denkbare Alternativen sind in Schema 4-6 aufgeführt. Zur Untersuchung, welche Verbindung stärker koordiniert, wurden mehrere Proben mit unterschiedlichen

Aluminiumalkylkonzentrationen und mit äquimolaren Mengen Esterenolat und Ester ($\text{EiBLi}/\text{MPiv} = 1$) mit ^{13}C -NMR- und ^6Li -NMR-Spektroskopie vermessen.



Mischt man das Aluminiumalkyl im molaren Unterschuß gegenüber Ethyl- α -lithioisobutyrat und Methylpivalat ($\text{Al}/\text{Ester} = 0.25$), so zeigt das ^{13}C -NMR für den C-1-Kohlenstoff des Esterenolats zwei Signale, eines analog der chemischen Verschiebung von Ethyl- α -lithioisobutyrat und das andere in Richtung des Signals des Esterenolat/Aluminiumalkyl-Komplexes verschoben. Für den C-2-Kohlenstoff verhält es sich ähnlich. Im ^6Li -NMR ist eine leichte Hochfeldverschiebung der Signale festzustellen, dementsprechend erhöht sich die Elektronendichte am Lithiumion ein wenig. Das bedeutet, daß Ethyl- α -lithioisobutyrat und ein Addukt mit Aluminiumalkyl in einem langsamen Gleichgewicht vorliegen. Gleichzeitig verschiebt sich das Signal des Carbonylkohlenstoffs (C-1) von Methylpivalat ebenfalls in Richtung Komplex, d. h. auch Methylpivalat bildet ein Addukt. Daraus folgt, daß entweder beide Verbindungen mit Aluminiumalkyl koordinieren und eine vergleichbare Affinität zum Aluminiumalkyl besitzen oder daß sich ein aus allen Komponenten bestehender Komplex bildet.

Mischt man die drei Komponenten in äquimolaren Mengen ($\text{Al}/\text{Ester} = 0.5$), so erhält man wieder ein ^{13}C -NMR-Spektrum mit extrem scharfen Signalen. Die chemische Verschiebung des Carbonylkohlenstoffs des Esterenolates entspricht der des Komplexes mit Triethylaluminium, die Signale der C-2- und der C-4-Kohlenstoffatome verschieben sich bezogen auf die Reinsubstanz noch weiter zu tiefem Feld in Richtung Komplex. In Übereinstimmung mit diesen Beobachtungen wächst die Elektronendichte am Lithiumion und im ^6Li -NMR-Spektrum sind die Peaks zu höherem Feld verschoben. Es entsteht zudem ein neues Signal, das sich der Peaklage des $\text{EiBLi}/\text{AlEt}_3$ -Komplexes stark nähert. Ebenso wandert das Signal des Carbonylkohlenstoffs von Methylpivalat in Richtung der Verschiebung des Komplexes. Diese Ergebnisse deuten wiederum auf ein schnelles Gleichgewicht unterschiedlicher Aluminiumalkyladdukte oder auf einen aus allen Komponenten bestehenden Komplex hin.

Beim Molverhältnis Aluminiumalkyl/Ester = 1 ist das ^{13}C -NMR-Spektrum wesentlich verrauschter, obwohl die Meßzeit im Vergleich zu den anderen Spektren ähnlich gewählt wurde. Zusätzlich zu den Signalen des $\text{EiBLi}/\text{AlEt}_3$ -Komplexes sind Peaks von C-1- und C-2-Kohlenstoffatomen zu sehen, die einem Komplex von zwei Aluminiumalkylmolekülen mit dem Esterenolat entsprechen. Auch im ^6Li -NMR-Spektrum sind diese Auswirkungen zu sehen, der Peak mit der chemischen Verschiebung des $\text{EiBLi}/\text{AlEt}_3$ -Komplexes ist stark verbreitert. Die C-1- und C-2-Kohlenstoffatome des Methylpivalats zeigen jeweils einen Doppelpeak. Die zu tieferem Feld

verschobenen Signale können dem reinen Aluminiumalkyl/Methylpivalat-Komplex zugeordnet werden. Die anderen Peaks entsprechen ungefähr den chemischen Verschiebungen der äquimolaren Mischung der drei Komponenten. Dies könnte bedeuten, daß die These von einer komplexierten Spezies (vergleiche Abb. 4-30) zu favorisieren ist.

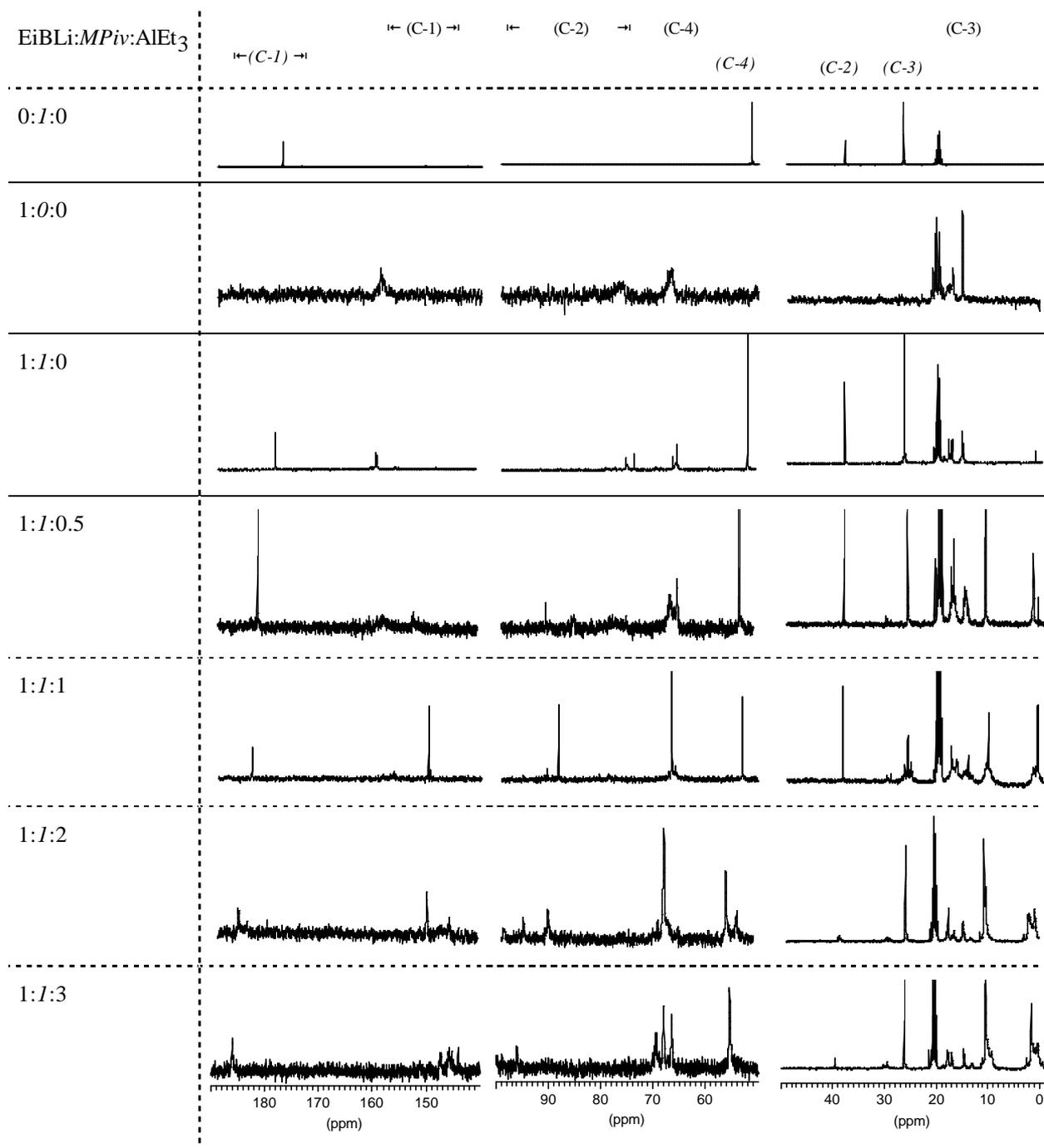


Abb. 4-27: ^{13}C -NMR-Spektren (100.6 MHz) von Mischungen aus Ethyl- α -lithioisobutyrat und Pivalinsäuremethylester in Abhängigkeit von der Aluminiumalkylkonzentration bei $T = -20\text{ }^\circ\text{C}$ (MPiv bei 25°C) in Toluol-d_8 . Signalzuordnung siehe Tabelle 4-11.

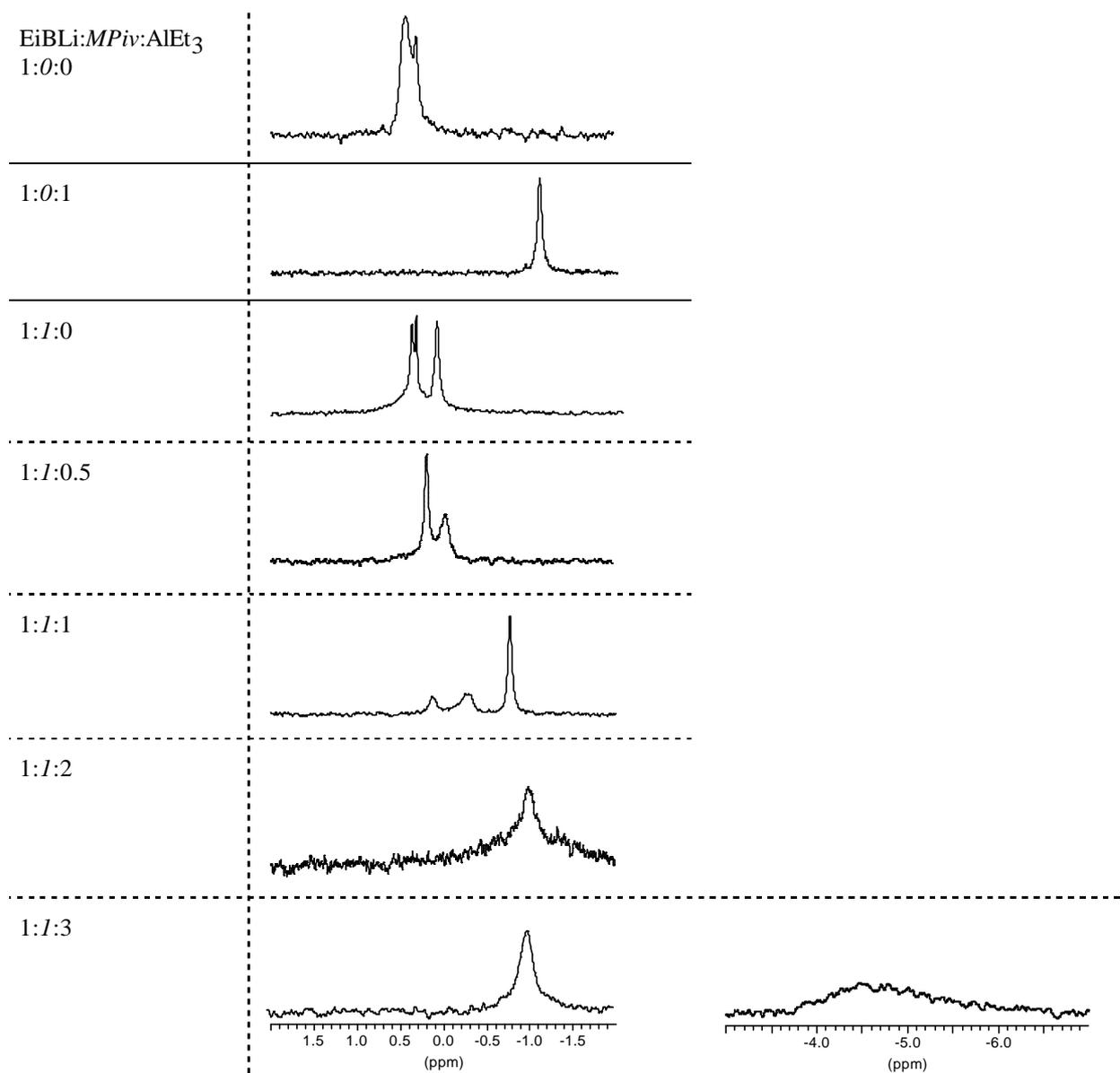


Abb. 4-28: ^6Li -NMR-Spektren (58.9 MHz) von Mischungen aus Ethyl- α -lithioisobutyrat und Pivalinsäuremethylester in Abhängigkeit von der Aluminiumalkylkonzentration bei $T = -20\text{ }^\circ\text{C}$ in Toluol- d_6 aus Abb. 4-27; Signalzuordnung siehe Tabelle 4-11.

Bei einem Überschuß an Aluminiumalkyl ($\text{Al/Ester} = 1.5$) beobachtet man im ^{13}C -NMR-Spektrum für die C-1-, C-2- und C-4-Kohlenstoffatome des Esterenolates mindestens vier Signale, die vermutlich unterschiedlich aggregierten 2:1-Komplexen mit Aluminiumalkyl zuzuordnen sind. Die höhere Aluminiumalkylkonzentration hat ebenfalls eine Auswirkung auf das ^6Li -NMR-Spektrum, denn ein breites, zu hohem Feld verschobenes Signal bei -4.47 ppm ist wie im Spektrum ohne Methylpivalat zu sehen. Die für Methylpivalat gemessenen Peaklagen ähneln stark denen des Aluminiumalkyladduktes. Der Verdacht liegt demnach nahe, daß durch überschüssiges Aluminiumalkyl der Komplex aus den drei Komponenten wieder aufgebrochen wird. Dieser Fall tritt aber in realen Polymerisationen nicht auf, da hier immer ein hoher Überschuß an Estergruppen vorliegt.

Tabelle 4-11: ^{13}C - (100.6 MHz) und ^6Li -NMR-Signale (58.9 MHz) von Mischungen aus Ethyl- α -lithioisobutyrat und Pivalinsäuremethylester in Abhängigkeit von der Aluminiumalkylkonzentration bei $T = -20\text{ }^\circ\text{C}$ (MPiv bei $25\text{ }^\circ\text{C}$) in Toluol- d_8 (δ ppm) aus Abb. 4-27 und Abb. 4-28; Signalzuordnung gemäß Schema 4-4 und Abb. 4-25.

Substanz	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	Al-CH ₂	Al-CH ₃	^6Li
<i>MPiv</i>	177.5	38.7	27.3	51.2				
EiBLi	158.4	76.4	17.2	66.7	15.3			0.31
	158.7	77.0	17.6	66.8				0.43
	158.9	77.4	17.8	67.1				
	159.2		18.1	67.6				
			18.2					
			18.4					
			18.6					
EiBLi + <i>MPiv</i>	159.3	74.0	19.3	65.8	15.4			0.12
	159.4	75.3	18.4	65.9	15.7			0.35
		75.6	17.8	66.4	15.8			0.40
			17.7					
	178.9	38.7	27.0	51.7				
EiBLi +0.5AlEt ₃	151.3	75.3	17.3	65.2	14.9	1.4	11.4	-0.03
	151.4	77.9	17.6	65.8	15.2	2.2		0.18
+ <i>MPiv</i>	152.4	78.5	17.3	66.3	15.4	2.3		
	158.2	85.7	17.9	66.6	15.6			
	158.6	86.1	18.0	67.1				
	159.3	91.3	18.3					
	182.4	39.0	26.6	52.8				
EiBLi +AlEt ₃	149.8	88.9	16.9	66.1	14.4	1.2	10.7	-0.77
		91.1	17.0	66.9	14.8	2.0	11.1	-0.25
+ <i>MPiv</i>			17.3		15.0			0.14
			17.6		15.3			
			18.0		15.5			
	183.6	39.1	26.4	53.2				
EiBLi +2AlEt ₃	145.4	91.0	16.2	65.1	14.5	0.4	10.2	-0.99
	149.7	95.9	16.5	67.8	14.7	1.1	10.5	
+ <i>MPiv</i>		99.9	16.9	69.1		1.4	11.3	
			17.0			1.7		
			17.7			2.6		
			18.0					
	184.4		17.9	53.3				
	186.1	39.6	26.6	55.5				
EiBLi +3AlEt ₃	144.1	95.3	16.9	66.4	14.5	0.4	9.3	-1.05
	145.1	100.2	17.7	68.1	14.7	0.9	10.5	-4.47
+ <i>MPiv</i>	145.7	101.2	17.9	69.3		1.6	11.1	
	147.2			69.6		2.5		
	186.1	39.6	26.2	55.4				

Trägt man nun die Summe aller gemittelten Peakverschiebungen im Molekül, verglichen mit denen der jeweiligen Reinsubstanz, gegen das Molverhältnis Aluminiumalkyl/Ester auf (Abb. 4-29), werden die oben gezogenen Folgerungen ebenfalls bestätigt. Bis zu einem Molverhältnis Al/Ester < 1 wird in der Mischung aus Ethyl- α -lithioisobutyrat, Methylpivalat und Triethylaluminium eine stärkere Koordination von Aluminiumalkyl beider Komponenten als in den Einzelspektren beobachtet. Das unterstützt die Vermutung, daß alle drei Komponenten an einem Komplex beteiligt sein müssen. Bei einem Molverhältnis Aluminiumalkyl/Ester ≥ 1 ist, verglichen mit den Einzelspektren, die Bindung

zwischen Ethyl- α -lithioisobutyrat und Aluminiumalkyl ebenfalls stärker, die zwischen Methylpivalat und Aluminiumalkyl schwächer, was mit einer Auflösung des Komplexes aller Komponenten und der Koordination von weiterem Aluminiumalkyl einerseits an den Esterenolat/Aluminiumalkyl-Komplex und andererseits an Methylpivalat zu erklären ist.

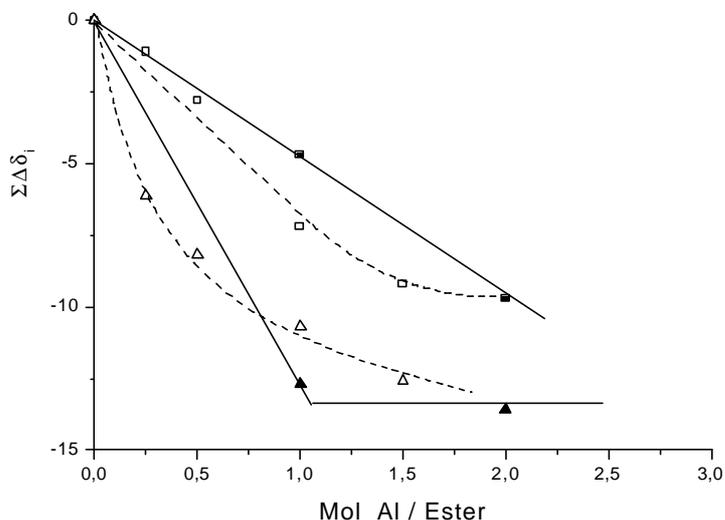
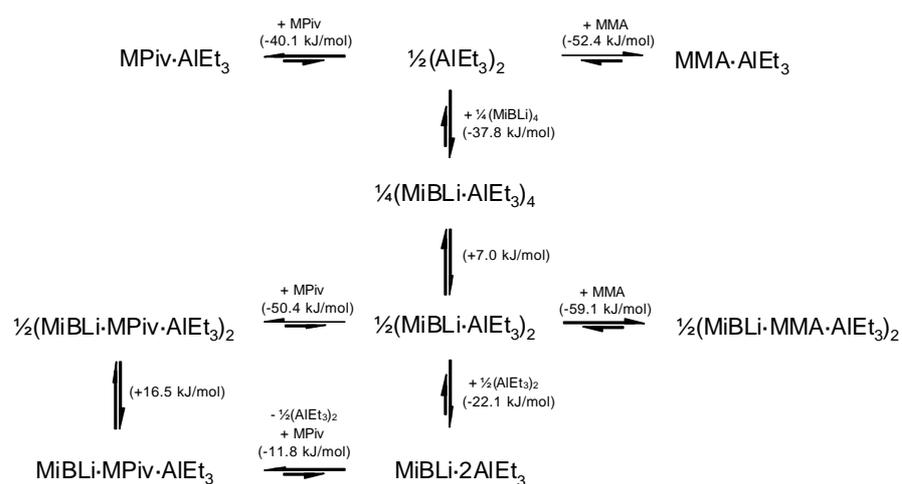


Abb. 4-29: Auswirkungen des Molverhältnis $\text{AlEt}_3/(\text{EiBLi}, \text{MPiv})$ auf die chemischen Verschiebungen von EiBLi (■□) und MPiv (▲△) in Toluol bei $T = 253 \text{ K}$: (■) EiBLi alleine, (▲) MPiv alleine, (□△) EiBLi/MPiv-Mischung ($\Sigma\Delta\delta$: Summe der Differenzen der Verschiebungen, bezogen auf den jeweiligen reinen Ester)

Dieser Abschnitt der NMR-spektroskopischen Untersuchungen soll nun noch einmal zusammengefaßt werden, nicht ohne jedoch den Vergleich mit kinetischen Experimenten und quantenchemischen Berechnungen zu ziehen. Erstaunlicherweise liefern quantenchemische Berechnungen eine höhere Bindungsenthalpie für die Koordination von Aluminiumalkyl an Methylpivalat oder Monomer als an ein Esterenolat, hier das Tetramere von Methyl- α -lithioisobutyrat (Schema 4-7), das eigentlich die viel stärkere Lewis-Base sein sollte.



Schema 4-7: Berechnete Bildungsenergien für Komplexe von Aluminiumalkyl mit Estern und Esterenolaten.

Eine Erklärung hierfür könnte sein, daß sich das Aluminiumalkyl als nicht allzu starke, und damit weniger harte Lewis-Säure nach dem HSAB-Prinzip bevorzugt an die schwächere und ebenfalls weniger harte Lewis-Base (Methylpivalat oder Monomer) koordiniert. Außerdem liegt bei den Estern eine Koordination von Aluminiumalkyl mit dem Carbonylsauerstoff, beim aggregierten Esterenolat-Komplex dagegen mit dem Alkoholsauerstoff vor. Dies kann zusätzlich als Begründung der Energiedifferenzen der einzelnen Komplexe gelten. Im NMR-spektroskopischen Experiment werden

jedoch Auswirkungen auf die chemischen Verschiebungen aller Komponenten vorgefunden. Dies entspricht auch den kinetischen Beobachtungen, da die Zugabe von Methylpivalat zu einer Linearisierung der Zeit-Umsatz-Kurven führte.

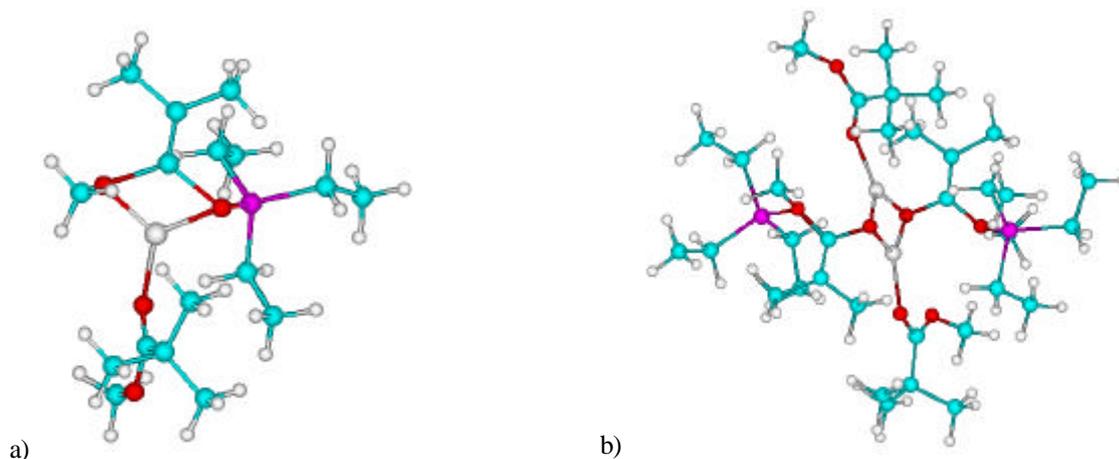
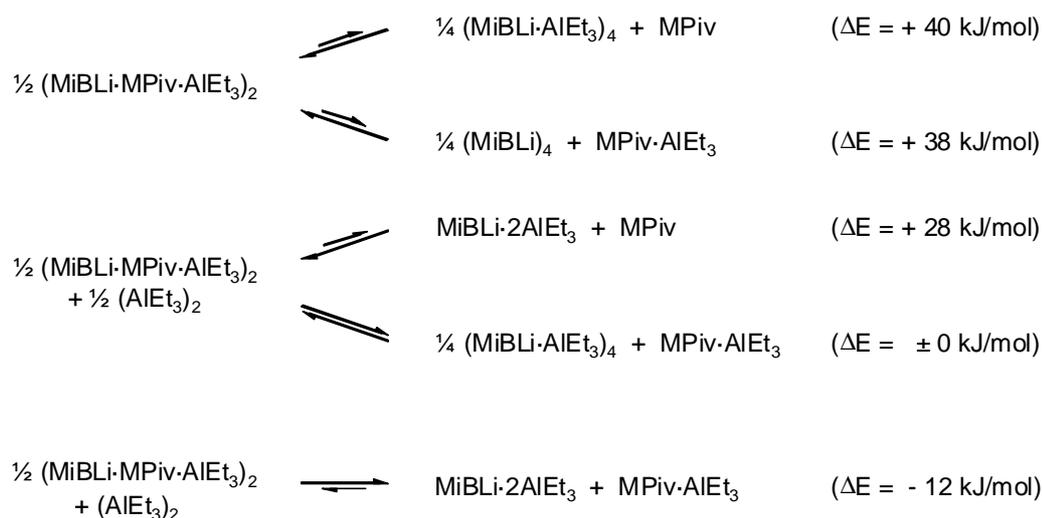


Abb. 4-30: Berechnete Struktur der unimeren (a) und dimeren (b) Komplexe $(\text{MiBLi} \cdot \text{MPiv} \cdot \text{AlEt}_3)_n$ ($n = 1, 2$) als Modell der lebenden Polymerketten in Gegenwart von Aluminiumalkylen und Methylpivalat (MPiv).

Die Bildung eines Komplexes, der aus allen drei Komponenten besteht, ist bezogen auf Methyl- α -lithioisobutyrat nach den Rechnungen energetisch stark begünstigt ($\Delta E_{\text{Unimer}} = -65 \text{ kJ/mol}$, $\Delta E_{\text{Dimer}} = -81 \text{ kJ/mol}$). Der unimere Komplex $\text{MiBLi} \cdot \text{MPiv} \cdot \text{AlEt}_3$ ist dadurch gekennzeichnet, daß das Aluminiumalkyl am Carbonylsauerstoff koordiniert ist (Abb. 4-30a) und die Koordinationsstellen des Lithiumions von den beiden Sauerstoffatomen des Esterenolates und der Carbonylgruppe des Methylpivalats belegt werden. Im Unterschied dazu ist das Aluminiumalkyl im dimeren Komplex $(\text{MiBLi} \cdot \text{MPiv} \cdot \text{AlEt}_3)_2$ am Alkoholsauerstoff zu finden, und die Carbonylsauerstoffatome der Esterenolate sind über die Lithiumionen verbrückt (Abb. 4-30b). Die freien Koordinationsstellen des Lithiumions werden hier ebenfalls durch Methylpivalat gesättigt und bekräftigen damit die aus den NMR-Messungen erhaltenen Resultate. Daß diese Komplexe stabiler sind als der Komplex $(\text{MiBLi} \cdot \text{AlEt}_3)_4$, entspricht außerdem den kinetischen Ergebnissen. So konnten bei der Polymerisation von Acrylaten in diesem Reaktionssystem vollständiger Umsatz erhalten und die Abbruchreaktionen zurückgedrängt werden, was auf den erhöhten sterischen Anspruch des komplexierten Kettenendes zurückgeführt werden kann. Als wachstumsaktive Spezies ist dennoch der unimere Komplex $\text{EiBLi} \cdot \text{MPiv} \cdot \text{AlEt}_3$ anzusehen, da er ähnlich stabil ($\Delta(\Delta E) = 16 \text{ kJ/mol}$) wie der dimere Komplex, zudem entropisch begünstigt ist und aus der Reaktionskinetik eine Reaktion erster Ordnung bezüglich der aktiven Zentren hervorgeht.

Die quantenchemischen Rechnungen veranschaulichen in gleicher Weise wie die NMR-spektroskopischen Untersuchungen den Zerfall des Komplexes $(\text{MiBLi} \cdot \text{MPiv} \cdot \text{AlEt}_3)_2$ in Gegenwart überschüssigen Aluminiumalkyls. Es bilden sich die jeweiligen Aluminiumalkylkomplexe $\text{MPiv} \cdot \text{AlEt}_3$ und $\text{MiBLi} \cdot 2\text{AlEt}_3$. Hierbei sei die Bemerkung erlaubt, daß der Zerfall des Komplexes $(\text{MiBLi} \cdot \text{MPiv} \cdot \text{AlEt}_3)_2$ im realen Polymerisationssystem nicht auftritt, da Estergruppen von Methylpivalat, Monomer oder Polymer stets im Überschuß vorhanden sind.



Schema 4-8: Mögliche Reaktionen des Komplexes $(\text{MiBLi} \cdot \text{MPiv} \cdot \text{AlEt}_3)_2$ mit Triethylaluminium.

Auch NMR-Messungen an einem lebenden Dimer des *tert*-Butylmethacrylats (Di-*tert*-butyl- α -lithioglutarat, DtBGLi) in Gegenwart äquimolarer Mengen Triethylaluminium¹²⁰ zeigen eine deutliche Koordination des Aluminiumalkyls am aktiven Kettenende zum einen und andererseits eine inter- oder intramolekulare Koordination der vorletzten Estergruppe an das Lithiumion der lebenden Endgruppe. Die Sättigung der Koordinationssphäre des Lithiumions durch intermolekulare Koordination von Polymerestergruppen ist damit als Ursache für die Bildung eines koordinativen Netzwerkes anzusehen. Zusätzlich wird die Annahme bestätigt, daß ein Maximum an Stabilität durch die Bildung eines Komplexes aus den drei Komponenten aktives Kettenende (Esterenolat), Aluminiumalkyl und einer weiteren Estergruppen (Polymer, Monomer) erreicht wird.

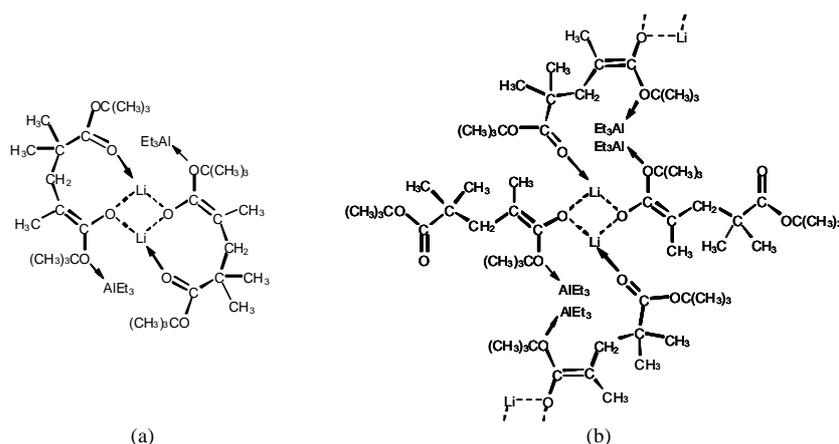


Abb. 4-31: Intra- (a) und intermolekulare Koordination (b) der vorletzten Ester-carbonylgruppe an das Lithiumion der lebenden Endgruppe im dimeren 1:1-Komplex $(\text{DtBGLi} \cdot \text{AlEt}_3)_2$.

4.2.3 Konzepte zur Optimierung des Polymerisationssystems

Die zuvor gemachten Ausführungen haben verdeutlicht, daß die Kontrolle der anionischen Polymerisation von *n*-Butylacrylat mit Ethyl- α -lithioisobutyrat in Gegenwart von Aluminiumalkyl nur bei sehr hohen Methylpivalatkonzentrationen (Methylpivalat/Toluol > 28:72) gewährleistet ist und eine Gelierung der aktiven Polymerketten im Gegensatz zu den Polymerisationen im reinen, unpolaren

Lösungsmittel Toluol verhindert werden kann. Nur so ist es möglich, der Konkurrenz der ebenfalls am Kettenende komplexierenden Polymerestergruppen wirkungsvoll entgegenzutreten. Trotz kontrollierter Polymerisationen werden jedoch immer noch geringe Initiatoreffektivitäten ($f \approx 0.5$) und Polymere mit relativ breiten Molekulargewichtsverteilungen ($M_w/M_n > 1.4$) erhalten, die demnach eine weitere Optimierung des Reaktionssystem notwendig erscheinen lassen.

Außerdem ist es wünschenswert, die Konzentration der Lewis-Base möglichst auf die des Initiators herabzusetzen. Hierzu sind offenbar starke Lewis-Basen notwendig, die in der Lage sind, sich ausschließlich an das Lithiumion und nicht an das Aluminiumalkyl der Endgruppe zu koordinieren. Ein Beispiel für eine derartige, selektiv das Lithiumatom koordinierende Lewis-Base ist der Kronenether 1,4,7,10-Tetraoxacyclododecan (12-Krone-4). Orientierende Versuche haben allerdings gezeigt, daß die Polymerisation von n-Butylacrylat unkontrolliert ist, der Umsatz unvollständig ist und Polymere mit breiter, multimodaler Molekulargewichtsverteilung erhalten werden (Abb. 4-32). Die Taktizität der Polymere ($mm:mr:rr \approx 0.17:0.33:0.50$; $\rho = 1.34$) ist mit der der in Gegenwart von Methylpivalat erhaltenen Polymere zu vergleichen, der Anteil an syndio-taktischen Triaden ist hier jedoch etwas größer.

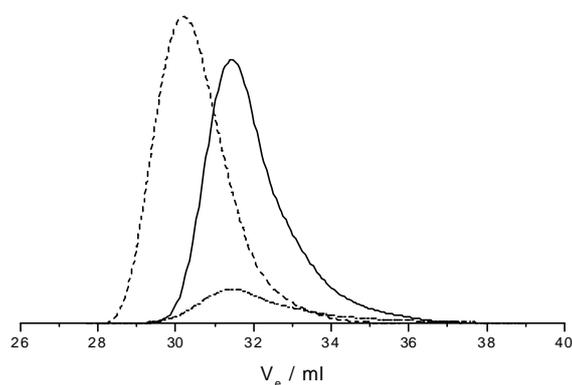


Abb. 4-32: GPC-Eluogramme von Poly(n-butylacrylaten) aus den Polymerisationen mit $\text{EtBLi}/\text{AlMe}_3$ in Toluol bei -78°C mit den Additiven MPiv (---) $x_p = 1.0$, $M_n = 21600$, $M_w/M_n = 1.7$, 12-Krone-4 (-.-.) $x_p = 0.2$, $M_n = 8900$, $M_w/M_n = 2.3$, Me_4NCl (- - -) $x_p = 0.8$, $M_n = 9800$, $M_w/M_n = 1.5$. $[\text{EtBLi}]_0 = 4.6 \cdot 10^{-3}$ mol/l, $[\text{nBuA}]_0 = 0.239$ mol/l, $[\text{AlMe}_3] = 14.0 \cdot 10^{-3}$ mol/l, $[\text{MPiv}] = 3.1$ mol/l, $[\text{12-Krone-4}] = 6.8 \cdot 10^{-3}$ mol/l, $[\text{Me}_4\text{NCl}] = 6.9 \cdot 10^{-3}$ mol/l.

Ein weiteres Konzept zur Stabilisierung des aktiven Kettenendes ist der Austausch des Lithiumions gegen ein größeres und damit weniger stark elektropositives Gegenion. Hier bietet sich der Einsatz von Tetraalkylammoniumionen an. Der Zusatz von Tetramethylammoniumchlorid verhindert bei ersten orientierenden Versuchen auch tatsächlich die Gelbildung während der Polymerisation, und die sehr schnelle Reaktion gelangt zu quantitativem Monomerumsatz innerhalb weniger Minuten. Verglichen mit der Polymerisation in Toluol/Methylpivalat unter ähnlichen Reaktionsbedingungen besitzen die Polymere eine etwas engere Molekulargewichtsverteilung, die Stereoselektivität der Monomeranlagerung ist im allgemeinen gering ($mm:mr:rr \approx 0.17:0.50:0.33$; $\rho = 0.97$). Außerdem zeigen Untersuchungen mit Elektrospray-Ionisations-Massenspektrometrie, daß Nebenreaktionen stark zurückgedrängt werden und nur eine, unterschiedlich ionisierte, homologe Reihe zu beobachten ist.

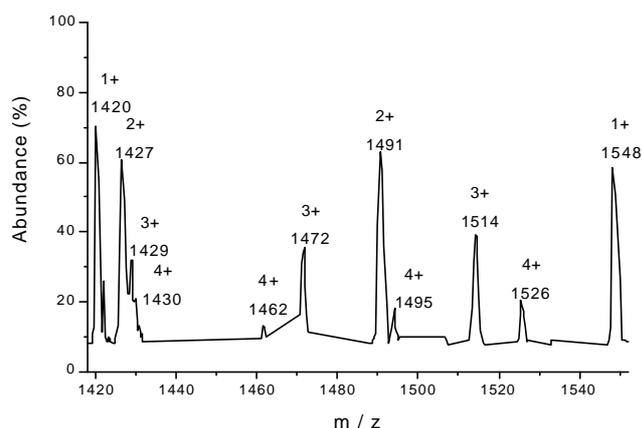


Abb. 4-33: Ausschnitt aus einem ESI-Massenspektrum ($[M-xNa]^{x+}$ -Ionen, $x = 1 - 4$) von Poly(n-butylacrylat) aus der Polymerisation mit $EiBLi/NMe_4[Al_2Me_6]$ in Toluol bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$. Homologe Reihe: $EiB(nBuA)_nH$.

Eine Reaktionskontrolle scheint bei diesem Additiv also gewährleistet zu sein, gleichzeitig wurde dies auch für Methylmethacrylat festgestellt¹⁶¹, daher soll der Einfluß der Tetraalkylammoniumhalogenide auf Kinetik und den Mechanismus der Polymerisation im folgenden näher betrachtet werden.

4.3 Polymerisation mit Aluminiumalkyl/Tetraalkylammoniumhalogenid-Komplexen

4.3.1 Kinetische Untersuchungen

Wie bereits erwähnt, kann durch die Zugabe von Tetraalkylammoniumsalzen die Polymerisationsgeschwindigkeit enorm gesteigert werden. Um die weitere Verwendung des in Kapitel 3.1.2 beschriebenen, jedoch nur für relativ langsame Reaktionen geeigneten Rührreaktors mit manueller Probenentnahme zu ermöglichen, werden nun die kinetischen Untersuchungen bei etwa einem Zehntel der zuvor gängigen Initiatorkonzentration durchgeführt.

4.3.1.1 Einfluß verschiedener Aluminiumalkyle und Tetraalkylammoniumsalze

Aluminiumalkyle koordinieren sich nicht nur an organische Lewis-Basen, sie bilden auch mit Alkali- oder Tetraalkylammoniumhalogeniden in Kohlenwasserstoffen lösliche Komplexe der Stöchiometrie $M^+[AlR_3X]^-$ und $M^+[Al_2R_6X]^-$. Welche Tetraalkylammoniumsalze in Kombination mit den unterschiedlichen Aluminiumalkylen für die anionische Polymerisation von n-Butylacrylat in Toluol geeignet sind, soll nun in Versuchsreihen anhand der 2:1-Komplexe aus Aluminiumalkyl und Tetraalkylammoniumsalz geklärt werden. Zunächst wird mit Tetramethylammoniumchlorid die Alkylgruppe des Aluminiumalkyls variiert. Die Zeit-Umsatz-Kurven nach erster Ordnung sind gekrümmt, und nur bei Triisobutylaluminium wird ein linearer Abschnitt im zweiten Teil der Kurve und quantitativer Monomerumsatz beobachtet. Weiterhin sind kaum Unterschiede bei der anfänglichen Polymerisationsgeschwindigkeitskonstanten k_p festzustellen, die mit zunehmenden sterischen Anspruch des Aluminiumalkyls nur leicht ansteigen.

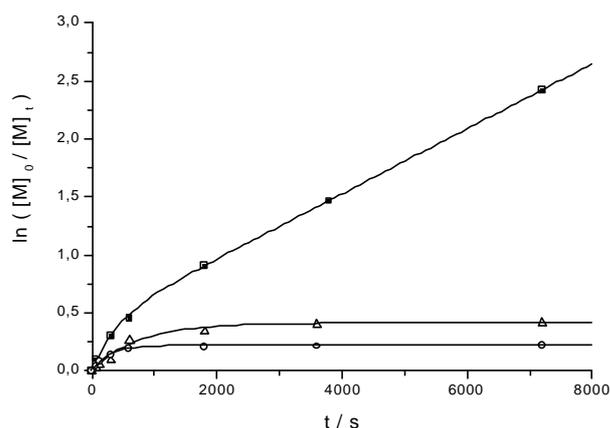


Abb. 4-34: Zeit-Umsatz-Kurven für die Polymerisation von nBuA mit EIBLi/NMe₄[Al₂R₆Cl] in Toluol bei -78 °C. Variation des Aluminiumalkyls, (O) AlMe₃, (Δ) AlEt₃, (■) AlBu₃. [EiBLi]₀ = 4.9·10⁻⁴ mol/l, [nBuA]₀ = 0.234 mol/l, [Me₄NCl] = 1.7·10⁻³ mol/l, [AlR₃] = 3.5·10⁻³ mol/l, Al:N:Li = 7.1:3.5:1.

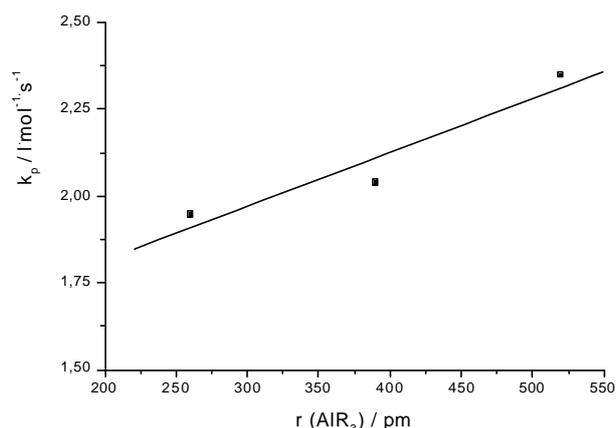


Abb. 4-35: Auftragung der aus Abb. 4-34 erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten k_p gegen den berechneten Ionenradius r des Aluminiumalkyls AlR₃ (Me: 260, Et: 390, Bu: 520 pm).

Die Auftragung des Zahlenmittels des Polymerisationsgrads gegen den Monomerumsatz sind linear. Weiterhin findet man für die Polymere aus der Polymerisation mit Triisobutylaluminium die engsten Molekulargewichtsverteilungen ($M_w/M_n = 1.4$) und eine deutlich höhere Initiatoreffektivität ($f > 1$), die hier noch nicht erklärt werden kann.

Tabelle 4-12: Anionische Polymerisation von nBuA mit EIBLi/NMe₄[Al₂R₆Cl] in Toluol bei -78 °C. Einfluß des Aluminiumalkyls auf die Reaktionskinetik und die Molekulargewichtsverteilungen der Polymere, [EiBLi]₀ = 4.9·10⁻⁴ mol/l, [nBuA]₀ = 0.234 mol/l, [Me₄NCl] = 1.7·10⁻³ mol/l, [AlR₃] = 3.5·10⁻³ mol/l. Verwendete Abkürzungen: siehe Tabelle 4-1, k_{app} , k'_{app} : apparente Geschwindigkeitskonstanten (Anfangs- und Endsteigung der Zeit-Umsatz-Kurve).

AlR ₃	$k_{app} / 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	$k'_{app} / 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	$k / 10^{-4} \text{ s}^{-1}$	f	[P*] /10 ⁻⁴ l mol ⁻¹	$k_p / \text{l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	x_p	M_n	M_w / M_n
AlMe ₃	0.6	-	35.9	0.67	3.3	1.95	0.19	17900	1.8
AlEt ₃	0.5	-	13.1	0.53	2.6	2.03	0.34	39100	1.7
AlBu ₃	1.3	0.3	-	1.11	5.5	2.35	0.97	53100	1.4

Den günstigsten Einfluß auf die Reaktionskontrolle übt somit Triisobutylaluminium aus, mit dem nun der Einfluß des Kations und Anions im Tetraalkylammoniumsalz untersucht werden soll. Vergrößert man den Alkylrest im Tetraalkylammoniumkation, so steigt die Polymerisationsgeschwindigkeit k_p an. Die Zeit-Umsatz-Kurven nach erster Ordnung sind zwar gekrümmt, die Reaktion gelangt jedoch bei allen Aluminiumalkylen zu nahezu quantitativem Monomerumsatz. Es ergeben sich lineare Auftragungen des Zahlenmittels des Polymerisationsgrads gegen den Monomerumsatz, die erhaltenen Polymere mit Tetrabutylammoniumchlorid als Additiv zeigen aber deutlich breitere Molekulargewichtsverteilungen.

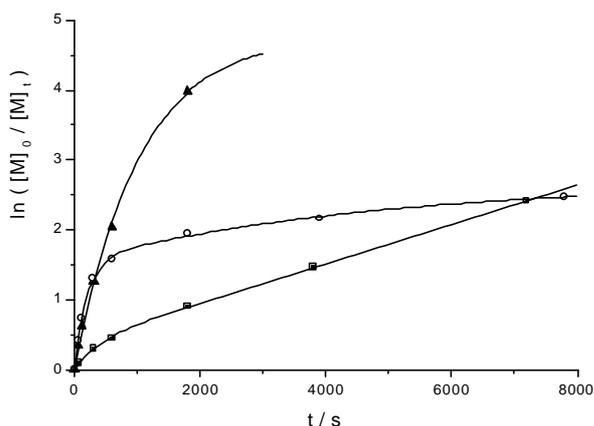


Abb. 4-36: Zeit-Umsatz-Kurven für die Polymerisation von nBuA mit EIBLi/NR₄[Al₂Bu₆Cl] in Toluol bei -78 °C. Variation des Kations NR₄⁺, R = Me (■), Et (▲), Bu (○). [EiBLi]₀ = 4.9·10⁻⁴ mol/l, [nBuA]₀ = 0.234 mol/l, [R₄NCl] = 1.7·10⁻³ mol/l, [AlBu₃]₀ = 3.5·10⁻³ mol/l, Al:N:Li = 7.1:3.5:1.

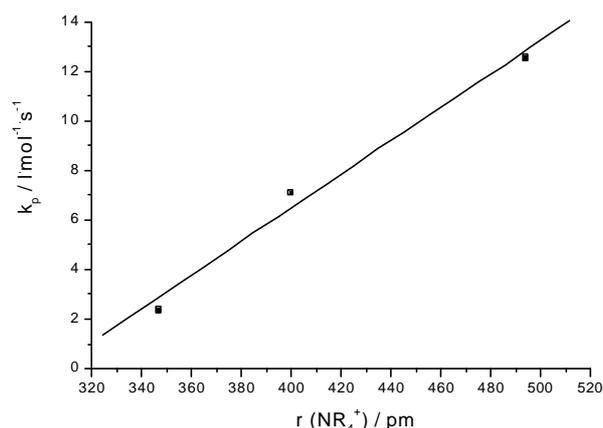


Abb. 4-37: Auftragung der aus Abb. 4-36 erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten k_p gegen den Radius r des Kations NR₄⁺, (NMe₄⁺: 347, NEt₄⁺: 400, NBu₄⁺: 494 pm, Ref. 162).

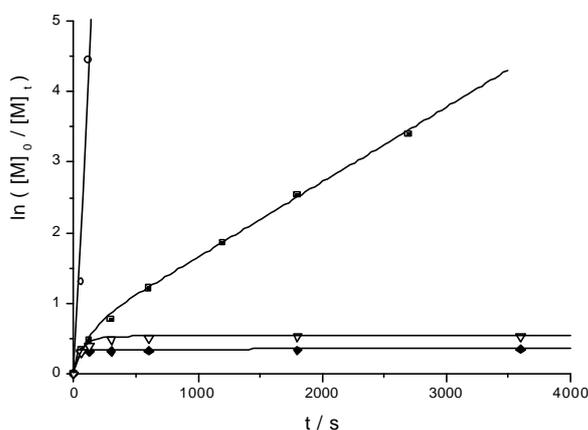


Abb. 4-38: Zeit-Umsatz-Kurven für die Polymerisation von nBuA mit EIBLi/NR₄[Al₂Bu₆X] (■◆) bzw. EiBLi/Cs[Al₂Bu₆X] (○▽) in Toluol bei -78 °C. Variation des Anions X⁻: F⁻ (○), Cl⁻ (▽■), Br⁻ (◆). [EiBLi]₀ = 4.9·10⁻⁴ mol/l, [nBuA]₀ = 0.234 mol/l, [Me₄NX] bzw. [CsX] = 7.0·10⁻³ mol/l, [AlBu₃] = 14.0·10⁻³ mol/l, Al:(N/Cs):Li = 28.5:14.3:1.

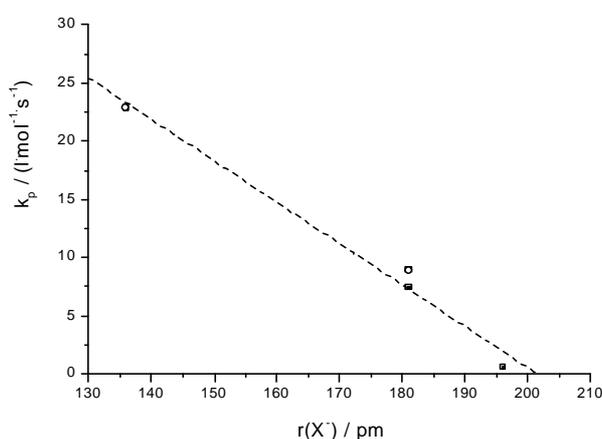


Abb. 4-39: Auftragung der aus Abb. 4-38 erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten k_p gegen den Radius r des Halogenions X⁻ (F⁻: 126, Cl⁻: 181, Br⁻: 196 pm, Ref. 163), Cs⁺ (□) und Me₄N⁺ (■).

In den Zeit-Umsatz-Kurven nach erster Ordnung in Abb. 4-38 wird deutlich, daß beim Tetramethylammoniumkation das kleinere Halogenion zur besseren Kontrolle der Polymerisation und quantitativem Monomerumsatz führt. Da Tetraalkylammoniumfluorid ohne Kristallwasser nicht zugänglich ist, besteht nur die indirekte Vergleichsmöglichkeit für Fluorid mit Cäsium als Gegenion. Hier zeigt ebenfalls das kleinere Fluoridion einen günstigeren Einfluß auf Reaktionskontrolle und Molekulargewichtsverteilungen als das Chlorid-Gegenion. Generell steigt die Reaktionsgeschwindigkeit mit abnehmenden Ionenradius des Anions $r(X^-)$. Abgesehen davon ergeben sich immer lineare Auftragungen des Zahlenmittels des Polymerisationsgrads gegen den Monomerumsatz. Die Geschwindigkeitskonstanten k_p liegen in derselben Größenordnung wie die der anionischen Polymerisation mit Methylmethacrylat bei $T = -20$ °C unter sonst vergleichbaren Polymerisationsbedingungen¹²⁰.

Tabelle 4-13: Anionische Polymerisation von nBuA mit EiBLi/NR₄[Al₂Bu₆X] bzw. EiBLi/Cs[Al₂Bu₆X] in Toluol bei -78 °C: Einfluß des Kations NR₄⁺ und des Anions X⁻ auf die Reaktionskinetik und die Molekulargewichtsverteilungen der Polymere, [EiBLi]₀ = 4.9·10⁻⁴ mol/l, [nBuA]₀ = 0.234 mol/l, Kationversuchsreihe: [AlBu₃] = 3.5·10⁻³ mol/l, [R₄NCl] = 1.7·10⁻³ mol/l, Anionversuchsreihe [AlBu₃] = 14.0·10⁻³ mol/l, [Me₄NCl] bzw. [CsF] = 7.0·10⁻³ mol/l. Verwendete Abkürzungen: siehe Tabelle 4-1, k_{app}, k'_{app}: apparente Geschwindigkeitskonstanten (Anfangs- und Endsteigung der Zeit-Umsatz-Kurve).

NR ₄ ⁺ /Cs ⁺	X ⁻	Al:(N/Cs):Li	k _{app} /10 ⁻⁴ s ⁻¹	k' _{app} /10 ⁻⁴ s ⁻¹	k _t /10 ⁻⁴ s ⁻¹	f	[P*] /10 ⁻⁴ mol ¹	k _p /l·mol ¹ ·s ⁻¹	x _p	M _n	M _w /M _n
NMe ₄ ⁺	Cl ⁻	7.1:3.5:1	12.8	0.3	-	1.11	5.5	2.4	0.97	53100	1.4
NEt ₄ ⁺	Cl ⁻	7.1:3.5:1	47.1	-	9.9	1.35	6.6	7.1	1.00	45200	1.5
NBu ₄ ⁺	Cl ⁻	7.1:3.5:1	60.2	-	27.6	0.98	4.8	12.5	0.92	59100	2.6
NMe ₄ ⁺	Cl ⁻	28.5:14.3:1	57.5	1.1	-	1.57	7.7	7.5	0.97	30500	1.1
NMe ₄ ⁺	Br ⁻	28.5:14.3:1	19.0	-	61.1	5.75	28.2	0.7	0.32	3600	4.9
Cs ⁺	F ⁻	28.5:14.3:1	340.0	-	-	3.03	14.9	22.8	1.00	20300	1.1
Cs ⁺	Cl ⁻	28.5:14.3:1	69.3	-	134.0	1.58	7.8	8.9	0.42	18200	1.7

In Tabelle 4-13 fallen außerdem die hohen Initiatoreffektivitäten auf. Aufgrund der Linearität der Auftragung des Zahlenmittels des Polymerisationsgrads gegen den Monomerumsatz kann eine mögliche Übertragungsreaktion ausgeschlossen werden. Eine Ursache der hohen Initiatoreffektivitäten könnte auch eine zusätzliche Initiierung sein, z.B. durch den Aluminiumalkyl/Ammoniumsalz-Komplex, was aber erst noch zu beweisen ist.

Die Bildungstendenz der 1:1- und 2:1-Komplexe aus Aluminiumalkyl und Tetraalkylammoniumhalogenid nimmt mit dem sterischen Anspruch des Aluminiumalkyls sowie mit dem Ionenradius des Anions ab, mit dem des Kations jedoch zu^{164,165}. Die Stabilität der Komplexe hat somit maßgeblichen Einfluß auf die Höhe der Polymerisationsgeschwindigkeit, was mit den kinetischen Ergebnissen übereinstimmt. Dies bedeutet jedoch nicht, daß damit eine Kontrolle der Polymerisation gewährleistet ist, da sich nur wenige Kombinationen für die Polymerisation von Acrylaten (im Gegensatz zu Methylmethacrylat¹²⁰) eignen. In Gegenwart stärkerer Lewis-Basen wie Diethylether oder Triethylamin verlieren diese 2:1-Komplexe ihr zweites Moläquivalent Aluminiumalkyl, während die 1:1-Komplexe im allgemeinen stabil sind^{164,165}. Es stellt sich die Frage, ob dies auch für die in der Polymerisationslösung gegenwärtigen Estergruppen im Monomer oder Polymer zutrifft. NMR-spektroskopische Untersuchungen sollen später diese Frage beantworten.

Es bleibt festzuhalten, daß die anionische Polymerisation von Acrylaten in Gegenwart von Aluminiumalkylen schwer zu kontrollieren ist. Als vielversprechende Additive erweisen sich Tetramethylammoniumchlorid und Cäsiumfluorid in Kombination mit Triisobutylaluminium. Diese Polymerisationssysteme sollen daher im Rahmen dieser Arbeit näher betrachtet werden.

4.3.1.2 Einfluß des 1:1- und 2:1-Komplexes aus AlBu₃ⁱ und Me₄NCl

Die anionische Polymerisation von n-Butylacrylat mit Ethyl- α -lithioisobutyrat in Gegenwart von 1:1- und 2:1-Komplexen aus Triisobutylaluminium und Tetramethylammoniumchlorid in Toluol bei -

78 °C besitzt Halbwertszeiten im Minutenbereich, sie ist also bedeutend schneller als in Abwesenheit des Salzes (Abb. 4-40). Die Zeit-Umsatz-Kurven nach erster Ordnung sind linear, die der zuvor untersuchten Polymerisationssysteme wie beobachtet gekrümmt (AlBu_3^i) oder nur im zweiten Abschnitt linear ($\text{AlBu}_3^i/\text{Methylpivalat}$). Hierbei ist anzumerken, daß zum besseren Vergleich der Polymerisationssysteme hier Triisobutyl- anstatt Triethylaluminiumalkyl (wie in Kapitel 4.1 und 4.2) verwendet und eine Initiatorkonzentration (ca. 10^{-3} mol/l) gewählt wurde, die kleiner ist als die Standardkonzentration der Experimente in Gegenwart von Aluminiumalkyl und Aluminiumalkyl/Methylpivalat ($4.6 \cdot 10^{-3}$ mol/l) und größer als die in Gegenwart von Aluminiumalkyl/Ammoniumsalz-Komplexen ($4.9 \cdot 10^{-4}$ mol/l).

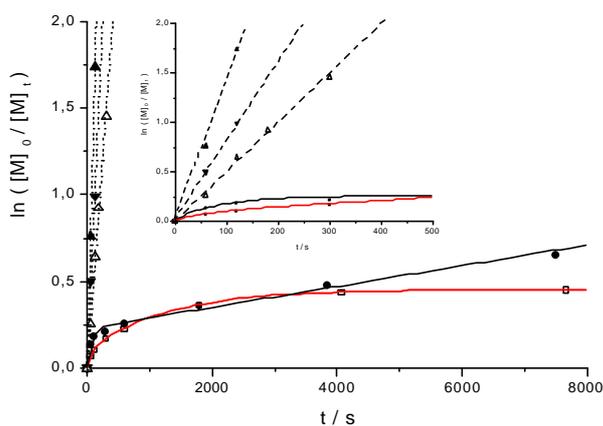


Abb. 4-40: Zeit-Umsatz-Kurven für die Polymerisation von nBuA mit EiBLi in Gegenwart von Triisobutylaluminium in Toluol bei -78 °C. Al:N:Li = 3.3:0:1 (□), Al:N:Li = 3.6:0:1 (MPiv) (●), Al:N:Li = 3.3:3.2:1 (▲), Al:N:Li = 3.7:1.8:1 (▼), Al:N:Li = 1.8:1.7:1 (△) ($[\text{AlBu}_3^i]:[\text{NMe}_4\text{Cl}]:[\text{EiBLi}]$), Konzentrationen siehe Tabelle 4-14.

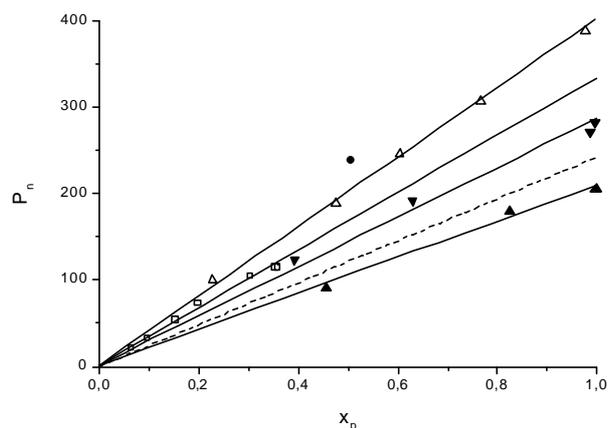


Abb. 4-41: Auftragung des Zahlenmittels des Polymerisationsgrads gegen den Monomerumsatz für die Polymerisation von nBuA mit EiBLi in Gegenwart von Triisobutylaluminium in Toluol bei -78 °C aus Abb. 4-40. (---) berechneter Polymerisationsgrad.

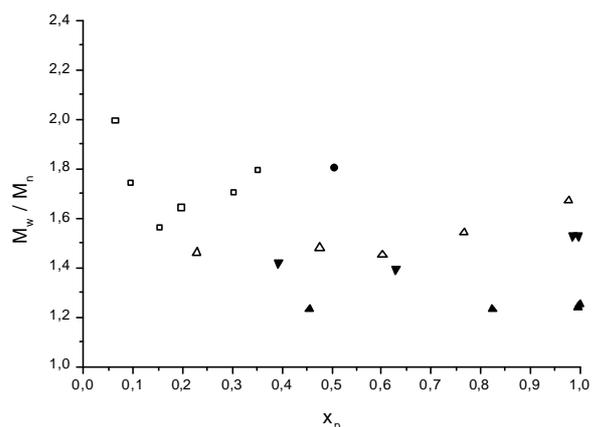


Abb. 4-42: Auftragung des Polydispersitätsindex gegen den Monomerumsatz für die Polymerisation von nBuA mit EiBLi in Gegenwart von Triisobutylaluminium in Toluol bei -78 °C aus Abb. 4-40.

Die Polymerisationsgeschwindigkeit nimmt zu, wenn bei gleicher Triisobutylaluminiumkonzentration die Ammoniumsalzkonzentration höher ist, und wenn die Komplexkonzentration an sich größer gewählt wird (Tabelle 4-14). Die Beziehungen zwischen dem Zahlenmittel des Polymerisationsgrads und dem Monomerumsatz sind linear (Abb. 4-41). Die Molekulargewichtsverteilung der Polymere, die in Gegenwart von Triisobutylaluminium und Triisobutyl-

aluminium/Methylpivalat erhalten wurden sind jeweils breit (Abb. 4-42). Demnach läßt sich hier im Vergleich zu Kapitel 4.2 kein Einfluß von Methylpivalat feststellen. Dagegen können mehrere Tendenzen bei den Molekulargewichtsverteilung der in Gegenwart von Aluminiumalkyl/Ammoniumsalz-Komplexen synthetisierten Polymeren beobachtet werden. Bei gleicher Ammoniumsalzkonzentration werden diese enger, je mehr Triisobutylaluminium zugegeben wird ($M_w/M_n(1:1\text{-Komplex}) > M_w/M_n(2:1\text{-Komplex})$). Dies trifft ebenso für eine höhere Komplexkonzentration zu.

Um die Auswirkungen des 1:1- und 2:1-Komplexes bei gleichbleibender Ammoniumsalzkonzentration zu untersuchen, werden die Experimente wieder zur besseren Kontrolle der Reaktion bei der Standardinitiatorkonzentration ($4.9 \cdot 10^{-4}$ mol/l) durchgeführt. Die Zeit-Umsatz-Kurven erster Ordnung sind linear, der höhere Anteil an Aluminiumalkyl bewirkt eine geringe Steigerung der Polymerisationsgeschwindigkeit. Es wird jedoch eine hohe Initiatoreffektivität ($f > 1$) bei der Polymerisation mit dem 2:1-Komplex festgestellt, die zunächst nicht erklärt werden kann. Aufgrund der linearen Auftragung in Abb. 4-44 ist eine mögliche Übertragungsreaktion eher unwahrscheinlich. Dagegen spricht auch die Abnahme des Polydispersitätsindex gegen den Monomerumsatz in Abb. 4-45, denn bei Übertragung sollte der Polydispersitätsindex ein Maximum von zwei erreichen. Die Molekulargewichtsverteilung der Polymere sind relativ eng, wobei sich der 2:1-Komplex etwas günstiger auswirkt, so daß von einer kontrollierten Polymerisation gesprochen werden kann.

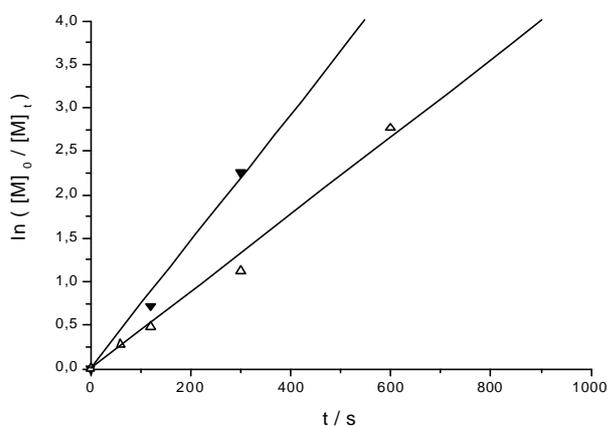


Abb. 4-43: Zeit-Umsatz-Kurven für die Polymerisation von nBuA mit EiBLi/NMe₄[AlBu₃Cl] (Δ) und EiBLi/NMe₄[Al₂Bu₆Cl] (▼) in Toluol bei -78 °C. [EiBLi]₀ = $4.9 \cdot 10^{-4}$ mol/l, [nBuA]₀ = 0.195 mol/l, [Me₄NCl] = $1.7 \cdot 10^{-3}$ mol/l, [AlBu₃] = $3.5/1.8 \cdot 10^{-3}$ mol/l, Al:N:Li = 7.1/3.6:3.5:1.

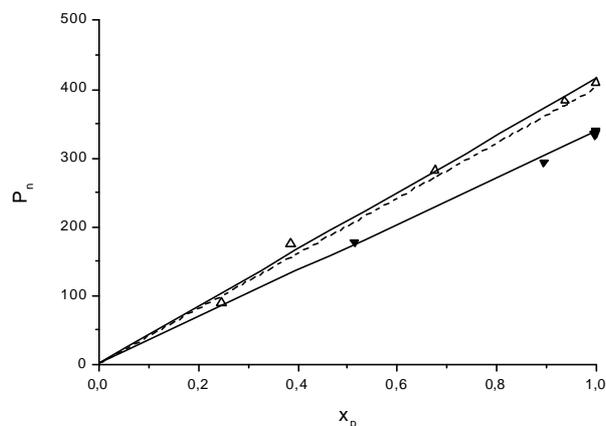


Abb. 4-44: Auftragung des Zahlenmittels des Polymerisationsgrads gegen den Monomerumsatz für die Polymerisation von nBuA mit EiBLi/NMe₄[AlBu₃Cl] (Δ), $f = 0.99$ und EiBLi/NMe₄[Al₂Bu₆Cl] (▼), $f = 1.18$ in Toluol bei -78 °C aus Abb. 4-43. (---) berechneter Polymerisationsgrad.

Konkrete Vorschläge zum Mechanismus der Polymerisation und Struktur der aktiven Spezies sollen nun mit Hilfe von kinetischen Untersuchungen unter Verwendung des 2:1-Komplexes, NMR-Studien an Modellverbindungen und quantenchemischen Berechnungen erarbeitet werden.

4.3.1.3 Bestimmung der Reaktionsordnungen und Gleichgewichte zwischen aktiven Spezies

Obwohl das Reaktionssystem nicht verändert wurde (die Versuchsreihe zur Initiatorkonzentration wurde lediglich zu einem früheren Zeitpunkt durchgeführt) weisen die Zeit-Umsatz-Kurven nach erster Ordnung nun wie in den ersten Versuchen einen Knick auf, mit einem linearen zweiten Abschnitt (Anmerkung: bis $t = 8000$ s, Ausschnitt in Abb. 4-47). Hier zeigt sich ein generelles Problem der anionischen Polymerisation von Acrylaten, im besonderen von n-Butylacrylat. Die z.T. auftretende Krümmung der Zeit-Umsatz-Kurven ist nicht zu erklären. Die Reproduzierbarkeit der Reaktionskinetik, die auf empfindliche nicht abzuklärende Einflüsse reagiert wird damit erheblich erschwert.

Das Zahlenmittel des Polymerisationsgrades nimmt jeweils mit dem Monomerumsatz zu, und die Polymere weisen relativ enge Molekulargewichtsverteilungen auf. Die zuvor beschriebene Reaktionskontrolle bleibt trotz wechselnder Gestalt der Zeit-Umsatz-Kurven dennoch erhalten. In Gegenwart der Komplexe aus Tetramethylammoniumchlorid und Triisobutylaluminium geht die Konzentration aktiver Zentren sowohl in der Anfangs- wie in der Endsteigung mit erster Ordnung in das Geschwindigkeitsgesetz der Polymerisation von n-Butylacrylat ein.

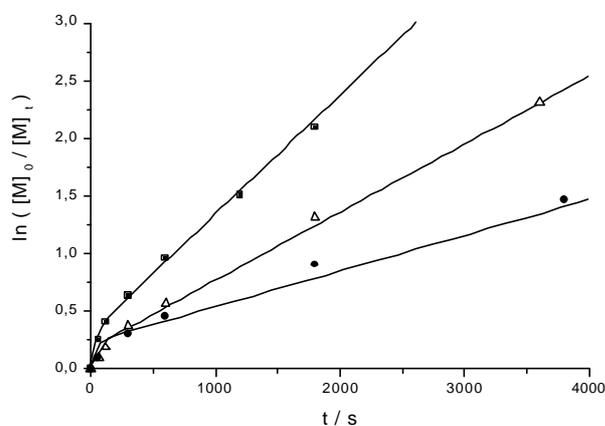


Abb. 4-47: Zeit-Umsatz-Kurven für die Polymerisation von nBuA mit EiBLi/NMe₄[Al₂Bu₆Cl] in Toluol bei -78 °C. Variation von [P*]. [EiBLi]₀ = 4.9 (●), 9.8 (△), 23.3·10⁻⁴ mol/l (■), [nBuA]₀ = 0.234 mol/l, [Me₄NCl] = 1.7·10⁻³ mol/l, [AlBu₃] = 3.5·10⁻³ mol/l.

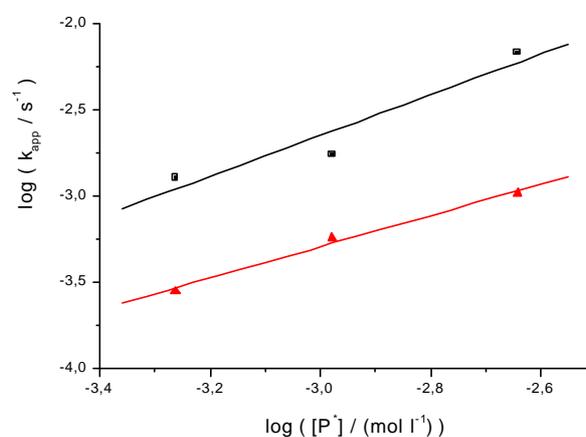
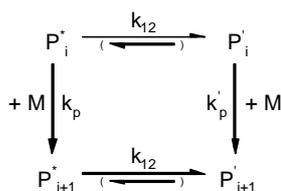


Abb. 4-48: Bestimmung der Reaktionsordnung bezüglich der Konzentration aktiver Zentren $[P^*]_0$ durch doppelt-logarithmische Auftragung der aus Abb. 4-47 erhaltenen apparenten Geschwindigkeitskonstanten; Anfangssteigung k_{app} (■): 1.2 ± 0.4 , Endsteigung k'_{app} (▲): 0.9 ± 0.1 .

Tabelle 4-15: Anionische Polymerisation von nBuA mit $\text{EtBLi}/\text{NMe}_4[\text{Al}_2\text{Bu}_i_6\text{Cl}]$ in Toluol bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$. Einfluß der Initiatorkonzentration $[\text{EtBLi}]_0$ auf die Reaktionskinetik und die Molekulargewichtverteilungen der Polymere, $[\text{nBuA}]_0 = 0.234\text{ mol/l}$, $[\text{Me}_4\text{NCl}] = 1.7 \cdot 10^{-3}\text{ mol/l}$, $[\text{AlBu}_3] = 3.5 \cdot 10^{-3}\text{ mol/l}$. Verwendete Abkürzungen: siehe Tabelle 4-1, k_{app} , k'_{app} : apparente Geschwindigkeitskonstanten (Anfangs- und Endsteigung der Zeit-Umsatz-Kurve).

$[\text{EtBLi}]_0 / 10^{-4} \cdot \text{l} \cdot \text{mol}^{-1}$	Al:N:Li	$k / 10^{-4} \cdot \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$k' / 10^{-4} \cdot \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	f	$[\text{P}^*] / 10^{-4} \cdot \text{l} \cdot \text{mol}^{-1}$	$k / \text{l} \cdot \text{mol}^{\text{P}_1} \cdot \text{s}^{-1}$	$k' / \text{l} \cdot \text{mol}^{\text{P}_1} \cdot \text{s}^{-1}$	x_p	M_n	M_w / M_n
4.9	7.1:3.5:1	12.8	2.8	1.11	5.5	2.4	0.51	0.97	53100	1.4
9.8	3.6:1.8:1	17.5	5.7	1.07	10.5	1.7	0.54	1.00	27900	1.5
23.3	1.5:0.7:1	67.6	10.3	0.98	22.8	3.0	0.45	1.00	13500	1.5

Demnach sollte es sich in den beiden Reaktionsphasen nicht um unterschiedliche Aggregate einer aktiven Spezies handeln, sondern um unterschiedlich komplexierte aktive Polymerketten, wobei sich eine erste reaktivere (P^*) irreversibel in eine zweite weniger reaktive Spezies (P') umwandelt. Es wäre ebenso möglich, daß sich ein Gleichgewicht zwischen den aktiven Zentren langsam einstellt. Dies wird in einem kinetischen Modell in Schema 4-10 zusammengefaßt.



Schema 4-10: Kinetisches Modell zur langsamen Isomerisierung zweier aktiver Spezies.

Für konstante Gesamtkonzentration aktiver Zentren

$$[\text{P}^*] + [\text{P}'] = [\text{P}^*]_0 \tag{4-3}$$

ist die Polymerisationsgeschwindigkeit R_p durch das Zeitgesetz pseudo-erster Ordnung

$$R_p = -\frac{d[\text{M}]}{dt} = (k_p \cdot [\text{P}^*] + k_p' \cdot [\text{P}']) \cdot [\text{M}] \tag{4-4}$$

gegeben. Die Konzentration der Spezies P^* nimmt gemäß

$$-\frac{d[\text{P}^*]}{dt} = k_{12} \cdot [\text{P}^*] \tag{4-5}$$

ab. Die Integration dieser Differentialgleichung liefert

$$[\text{P}^*]_t = [\text{P}^*]_0 \cdot e^{-k_{12} \cdot t}, \tag{4-6}$$

woraus mit Gleichung (4-3)

$$[\text{P}']_t = [\text{P}^*]_0 \cdot (1 - e^{-k_{12} \cdot t}) \tag{4-7}$$

folgt. Einsetzen der Gleichungen (4-6) und (4-7) in Gleichung (4-4) ergibt

$$-\frac{d[M]}{dt} = [P^*]_0 \cdot (k_p \cdot e^{-k_{12}t} + k'_p \cdot (1 - e^{-k_{12}t})) \cdot [M] \quad (4-8)$$

mit der Lösung

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]_t} = \frac{k_{app} - k'_{app}}{k_{12}} \cdot (1 - e^{-k_{12}t}) + k'_{app} \cdot t, \quad (4-9)$$

mit $k_{app} = k_p \cdot [P^*]_0$ und $k'_{app} = k'_p \cdot [P^*]_0$ als Steigungen der Zeit-Umsatz-Kurve vor und nach deren Abknicken.

Die Ergebnisse der Versuchsreihe zur Monomerkonzentration soll im folgenden nur kurz zusammengefaßt werden. Ähnlich wie bei der Polymerisation in Gegenwart von Aluminiumalkyl und Methylpivalat streuen die Werte der Polymerisationsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von der Monomerkonzentration stark. Es kann aber davon ausgegangen werden, daß eine Reaktion erster Ordnung bezüglich der Monomerkonzentration vorliegt.

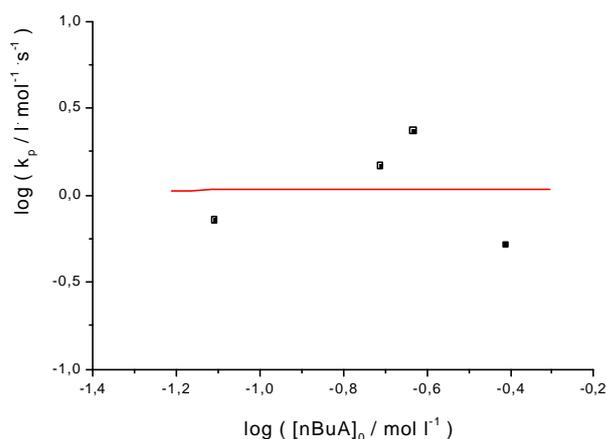


Abb. 4-49: Bestimmung der Reaktionsordnung bezüglich der Monomerkonzentration $[nBuA]_0$ durch doppelt-logarithmische Auftragung der in Tabelle 4-16 aufgeführten apparenten Geschwindigkeitskonstanten; Steigung: 0.0 ± 0.7 .

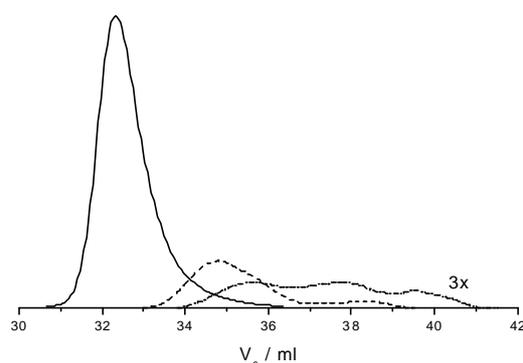


Abb. 4-50: GPC-Eluogramme der mit $[nBuA]_0 = 0.078$ mol/l (Tabelle 4-16) bei niedrigem Monomerumsatz erhaltenen Polymere. (---) $M_n = 680$, $M_w/M_n = 1.7$ ($x_p = 0.04$); (---) $M_n = 2400$, $M_w/M_n = 1.35$ ($x_p = 0.09$); (—) $M_n = 8800$, $M_w/M_n = 1.15$ ($x_p = 0.35$).

Tabelle 4-16: Anionische Polymerisation von nBuA mit $EiBLi/NMe_4[Al_2Bu_6Cl]$ in Toluol bei -78 °C. Einfluß der Monomerkonzentration $[nBuA]_0$ auf die Reaktionskinetik und die Molekulargewichtsverteilungen der Polymere, $[EiBLi]_0 = 4.9 \cdot 10^{-4}$ mol/l, $[Me_4NCl] = 1.7 \cdot 10^{-3}$ mol/l, $[AlBu_3] = 3.5 \cdot 10^{-3}$ mol/l, Al:N:Li = 7.1:3.5:1. Verwendete Abkürzungen: siehe Tabelle 4-1, k_{app} : apparente Geschwindigkeitskonstante.

$[nBuA]_0$ /l·mol ⁻¹	k_{app} /10 ⁻⁴ ·s ⁻¹	f	$[P^*]$ /10 ⁻⁴ ·l·mol ⁻¹	k /l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹	x_p	M_n	M_w/M_n
0.078	3.4	0.97	4.8	0.7	1.00	43500	1.24
0.195	7.5	1.04	5.1	1.5	1.00	49200	1.17
0.234	12.8	1.11	5.5	2.4	0.97	53100	1.4
0.390	2.8	1.10	5.4	0.5	0.73	67100	1.24

Bei kleinster Monomerkonzentration haben die bei niedrigen Monomerumsätzen erhaltenen Polymere interessanterweise eine bimodale Molekulargewichtsverteilung, die bei höheren Umsätzen nicht mehr zu beobachten ist (Abb. 4-50). Dies ist ein weiteres Indiz dafür, daß das zuvor aufgestellte kinetische Modell den Mechanismus der Polymerisation richtig beschreibt. Es bedarf aber immer noch der Klärung, warum es zu den in Tabelle 4-16 aufgeführten hohen Initiatoreffektivitäten kommt.

Welche Auswirkung die Konzentration des 2:1-Komplexes aus Aluminiumalkyl und Ammoniumsalz auf die Lage der Gleichgewichte der aktiven Spezies hat, soll nun betrachtet werden. Die Zeit-Umsatz-Kurve nach erster Ordnung ist bei der Zugabe von $\text{NMe}_4[\text{Al}_2\text{Bu}_6\text{Cl}]$ im Unterschuß ($\text{Al:N:Li} = 1.4:0.7:1$) gekrümmt und die Polymerisationsgeschwindigkeit ist sehr langsam, wofür der Komplex $\text{EiBLi} \cdot \text{AlBu}_3$ als dominante aktive Spezies verantwortlich gemacht werden könnte, da auch die Molekulargewichtsverteilungen der erhaltenen Polymere breit sind (Tabelle 4-17). Eine Erhöhung der Komplexkonzentration bewirkt eine proportionale Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit und die Zeit-Umsatz-Kurve nach erster Ordnung wird linear. Das Gleichgewicht der aktiven Spezies könnte sich durch Zugabe von Komplex auf die Seite der Spezies $\text{EiBLi} \cdot (\text{AlBu}_3)_2 \cdot \text{NMe}_4\text{Cl}$ verschieben. Dies kann jedoch immer noch nicht den Knick in der Zeit-Umsatz-Kurve erklären. Vielleicht spielt auch das wechselnde Verhältnis der Konzentrationen von Monomercarbonyl- und Polymercarbonylgruppen eine Rolle in den Komplexierungsgleichgewichten der aktiven Spezies. Eine höhere Komplexkonzentration könnte dazu führen, daß zum einen der Gleichgewichtszustand schneller erreicht wird und zum andern im Gleichgewicht der Austausch zwischen den aktiven Spezies schnell gegenüber dem Kettenwachstumsschritt sein muß. Dies zeigt sich an den Molekulargewichtsverteilungen der Polymere, die mit steigender Komplexkonzentration enger werden. Ausnahme ist hier der Versuch mit der höchsten Komplexkonzentration, da der verwendete Reaktor bei dieser hohen Polymerisationsgeschwindigkeit die Reaktionskontrolle nicht mehr vollständig gewährleistet, d.h. die Durchmischung bei der Zugabe des Monomers nicht schnell genug erfolgt.

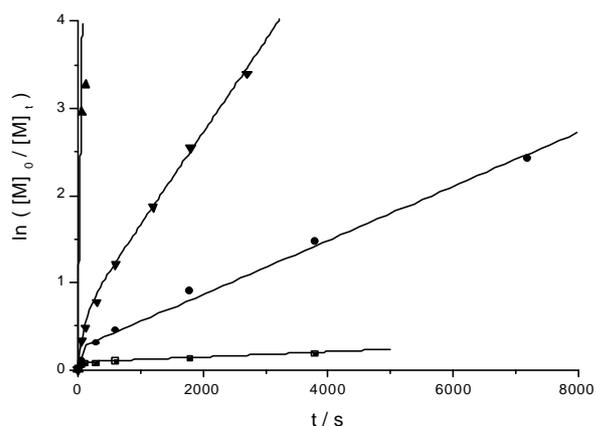


Abb. 4-51: Zeit-Umsatz-Kurven für die Polymerisation von nBuA mit $\text{EiBLi}/\text{NMe}_4[\text{Al}_2\text{Bu}_6\text{Cl}]$ in Toluol bei -78°C . Variation von $[\text{NMe}_4[\text{Al}_2\text{Bu}_6\text{Cl}]]$. $[\text{EiBLi}]_0 = 4.9 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$, $[\text{nBuA}]_0 = 0.234 \text{ mol/l}$, $[\text{AlBu}_3]/[\text{Me}_4\text{NCl}] = 0.36/0.72$ (■), $3.5/1.7$ (●), $14.0/6.9$ (▼), $28.0/13.9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ (▲).

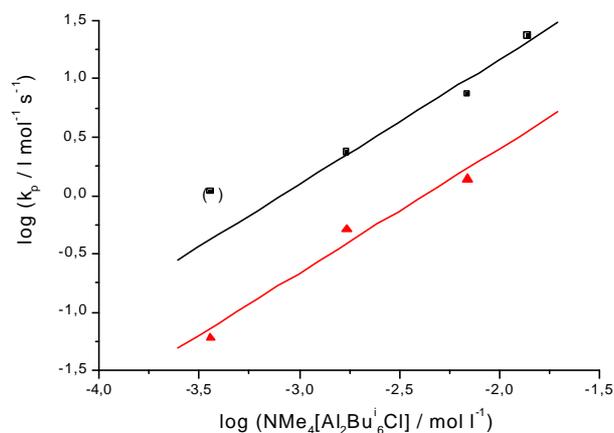


Abb. 4-52: Bestimmung der Reaktionsordnung bezüglich der Komplexkonzentration $[\text{NMe}_4[\text{Al}_2\text{Bu}_6\text{Cl}]$ durch doppelt-logarithmische Auftragung der aus Abb. 4-51 erhaltenen apparenten Geschwindigkeitskonstanten; Anfangssteigung k_{app} (■): 1.1 ± 0.2 , Endsteigung k'_{app} (▲): 1.1 ± 0.2 .

Tabelle 4-17: Anionische Polymerisation nBuA mit $\text{EiBLi/NMe}_4[\text{Al}_2\text{Bu}_6^i\text{Cl}]$ in Toluol bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$. Einfluß der Komplexkonzentration $\text{NMe}_4[\text{Al}_2\text{Bu}_6^i\text{Cl}]$ auf die Reaktionskinetik und die Molekulargewichtsverteilungen der Polymere, $[\text{EiBLi}]_0 = 4.9 \cdot 10^{-4}\text{ mol/l}$, $[\text{nBuA}]_0 = 0.234\text{ mol/l}$. Verwendete Abkürzungen: siehe Tabelle 4-1, k_{app} , k'_{app} : apparente Geschwindigkeitskonstanten (Anfangs- und Endsteigung der Zeit-Umsatz-Kurve).

$[\text{AlBu}_3^i]/[\text{Me}_4\text{NCl}]$ $/10^{-3} \cdot \text{mol}^{-1}$	Al:N:Li	k_{app} $/10^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	k'_{app} $/10^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	f	$[\text{P}^*]$ $/10^{-4} \cdot \text{mol}^{-1}$	k_{p} $/\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	k'_{p} $/\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	x_{p}	M_{n}	$M_{\text{w}}/M_{\text{n}}$
0.7/ 0.4	1.4:0.7:1	5.4	0.3	1.02	5.0	1.0	0.1	0.23	15700	2.2
3.5/ 1.7	7.1:3.5:1	12.8	2.8	1.11	5.5	2.4	0.5	0.97	53100	1.4
14.0/ 6.9	28.5:14.1:1	57.5	10.6	1.57	7.7	7.5	1.4	0.97	30500	1.11
28.0/13.9	57.0:28.3:1	493.2	-	4.27	21.0	23.5	-	1.00	15000	1.4

Nach der Auswertung der Zeit-Umsatz-Kurven nach erster Ordnung mit Hilfe von Gleichung (4-9) geht die Komplexkonzentration für k_{p} und k'_{p} mit erster Ordnung in das Geschwindigkeitsgesetz ein. Auffällig in Tabelle 4-17 ist, daß die Initiatoreffektivität f mit steigender Komplexkonzentration $\text{NMe}_4[\text{Al}_2\text{Bu}_6^i\text{Cl}]$ stark zunimmt. Aufgrund der linearen Auftragungen des Polymerisationsgrads gegen den Monomerumsatz können Übertragungsreaktionen ausgeschlossen werden (Abb. 4-53).

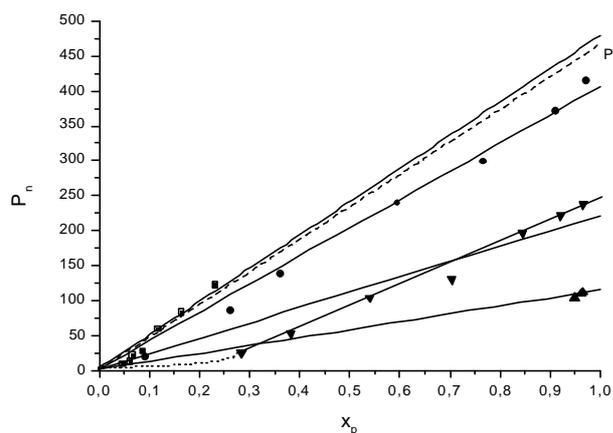


Abb. 4-53: Auftragung des Polymerisationsgrades gegen den Monomerumsatz für die Polymerisation von nBuA mit $\text{EiBLi/NMe}_4[\text{Al}_2\text{Bu}_6^i\text{Cl}]$ in Toluol bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ aus Abb. 4-51. $[\text{AlBu}_3^i]/[\text{Me}_4\text{NCl}] = 0.36/0.72$ (■), $3.5/1.7$ (●), $14.0/6.9$ (▼), $28.0/13.9 \cdot 10^{-3}\text{ mol/l}$ (▲).

In der Auftragung ist zudem zu erkennen, daß die Werte bei kleinen Umsätzen etwas unter der Anpassungsgerade liegen, bei der Komplexkonzentration von $6.9 \cdot 10^{-3}\text{ mol/l}$ wird jedoch ein negativer Achsenabschnitt beobachtet. Zu Beginn der Reaktion liegen offensichtlich mehr aktive Zentren vor als erwartet. Deshalb sollten mit Hilfe der MALDI-TOF-Massenspektrometrie Informationen über die homologen Reihen der Polymerketten gesammelt werden, um eventuelle zusätzliche Initiierungs- bzw. Nebenreaktionen aufzudecken.

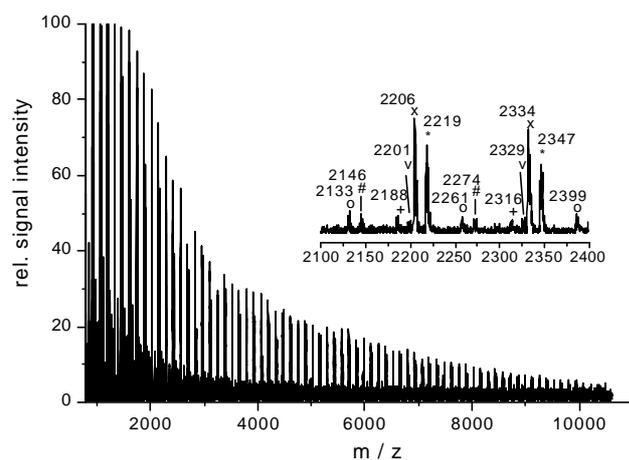


Abb. 4-54: MALDI-TOF-Massenspektrum ($[M-K]^+$ -Ionen) des mit EiBLi/ $NMe_4[Al_2Bu_6Cl]$ ($[AlBu_3]/[Me_4NCl] = 3.5/1.7 \cdot 10^{-3}$ mol/l, Al:N:Li = 7.1:3.5:1) nach 120 Sekunden erhaltenen PnBuA (siehe Abb. 4-51 und Schema 4-12).

(x): $EiB(nBuA)_nH$; (o): $EiB(nBuA)_{n-3}(nBuA)_{3c}$;

(+): $EiB(nBuA)_{n-3}(nBuA)_{3c}(nBuA)_{m-3}(nBuA)_{3c}$;

(*) : $H(nBuA)_nH$; (#) : $H(nBuA)_{n-3}(nBuA)_{3c}$;

(v) : $H(nBuA)_{n-3}(nBuA)_{3c}(nBuA)_{m-3}(nBuA)_{3c}$.

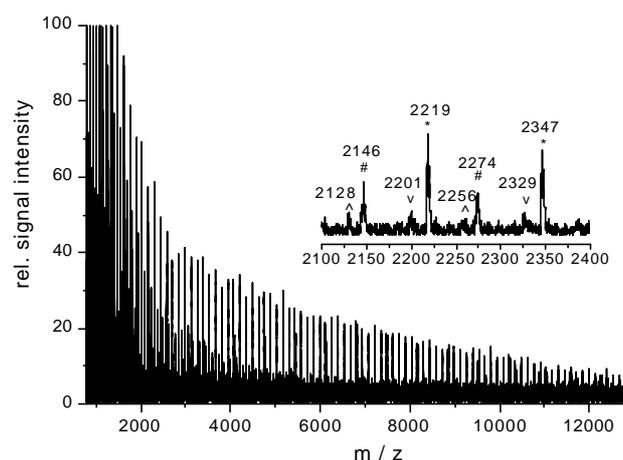


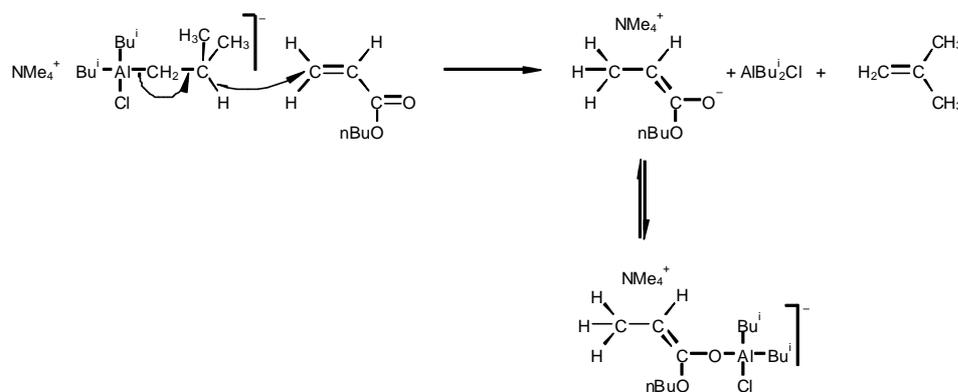
Abb. 4-55: MALDI-TOF-Massenspektrum ($[M-K]^+$ -Ionen) des mit EiBLi/ $NMe_4[Al_2Bu_6Cl]$ ($[AlBu_3]/[Me_4NCl] = 14.0/6.9 \cdot 10^{-3}$ mol/l, Al:N:Li = 28.5:14.1:1) nach 60 Sekunden erhaltenen PnBuA (siehe Abb. 4-51 und Schema 4-12).

(*) : $H(nBuA)_nH$; (#) : $H(nBuA)_{n-3}(nBuA)_{3c}$;

(v) : $H(nBuA)_{n-3}(nBuA)_{3c}(nBuA)_{m-3}(nBuA)_{3c}$;

(^v) : $H(nBuA)_{n-3}(nBuA)_{3c}(nBuA)_{m-3}(nBuA)_{3c}(nBuA)_{l-3}(nBuA)_{3c}$.

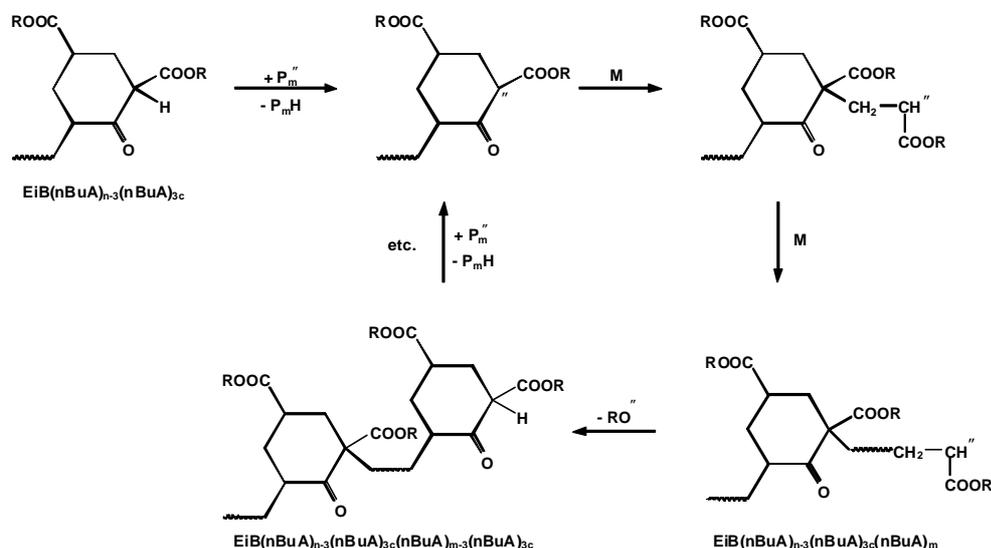
Bei Polymeren, die bei niedriger Salzkonzentration hergestellt wurden (Abb. 4-54) dominieren zwei homologe Reihen das MALDI-TOF-Massenspektrum. Neben der erwarteten, mit Ethyl- α -lithioisobutyrat gestarteten Polymerkette ((x), Restmasse 116 Da) findet sich eine zweite mit der Restmasse von 2 Da (*). Dies könnte auf eine Initiierung des Monomers durch Hydrid hindeuten. Dementsprechend würde das Aluminiumalkyl ein Hydridion auf n-Butylacrylat übertragen (Schema 4-11) und eine neue Polymerkette starten, was als Ursache für die hohen Initiator-effektivitäten anzusehen wäre. Weiterhin kann das aktive Zentrum durch das verbleibende Aluminiumalkylhalogenid stabilisiert werden und sich ein Aluminiumenolat ausbilden.



Schema 4-11: β -Hydridübertragung des Aluminiumalkyl/Ammoniumsalz-Komplexes auf n-Butylacrylat

Zusätzlich werden in geringem Maße die jeweiligen Ketten der cyclischen Abbruchprodukte detektiert (EiBLi-gestartet: (o), Restmasse 42 Da; H^- -gestartet: (v), Restmasse 56 Da) sowie

homologe Reihen, die eine zweite cyclische Estergruppe besitzen (EiBLi-gestartet: (+), Restmasse 96 Da; H⁻-gestartet: (v), Restmasse 110 Da). Nach Abstraktion des aciden Protons wurde hier die Polymerkette reinitiiert, bevor eine erneute cyclische Terminierung stattfindet (Schema 4-12).



Schema 4-12: Mehrfache cyclische Terminierung und anschließende Reinitiiierung von Polymerketten.

Polymere mit drei oder mehr cyclischen β -Estergruppen werden ebensowenig gefunden wie die Reinitiiierung durch Butoxid (Restmasse 54 Da). Dies ist umso erstaunlicher, da das Butoxid in der Tat ein für die Polymerisation von *n*-Butylacrylat geeigneter Initiator ist, wie bei der anionischen Polymerisation in Gegenwart von P_4 -Basen beobachtet wird¹⁶⁶. Hier abstrahiert die P_4 -Base ein Proton des Monomers, und unter Kettenbildung wird Butoxid abgespalten. Dieses fungiert fast ausschließlich als Initiator und wird als Endgruppe in den Polymerketten über MALDI-TOF-Massenspektrometrie nachgewiesen.

Das Spektrum eines bei höheren Komplexkonzentration erhaltenen Polymers (Abb. 4-55) zeigt dagegen neben den zuvor beschriebenen noch eine hydridinitiierte homologe Reihe mit dreifacher cyclischer Termination und zweifacher Reinitiiierung ((\wedge) , Restmasse 36 Da). EiBLi-gestartete Polymerketten werden gar nicht mehr beobachtet. Eventuell sind die Esterenolat-gestarteten Ketten unter diesen Reaktionsbedingungen als Oligomere abgebrochen und werden von der Matrix überlagert, so daß eine Detektion unmöglich wird. Eine hohe Komplexkonzentration begünstigt somit die Hydridinitiiierung zu Lasten des Kettenwachstums der normalen Polymerkette. Außerdem kann davon ausgegangen werden, daß bei der Polymerisation in Gegenwart von Triisobutylaluminium/Tetraalkylammoniumchlorid-Komplexen ein schneller Austausch der diversen aktiven Spezies unterschiedlich initiierteter Polymerketten existiert, da sonst keine Polymere mit engen Molekulargewichtsverteilungen erhalten werden könnten.

4.3.1.4 Einfluß der Reaktionstemperatur

Die Polymerisation in Gegenwart des 2:1-Komplexes aus Aluminiumalkyl und Ammoniumsalz wurde im Temperaturbereich von -78 bis -20 °C untersucht. Eine kontrollierte Reaktion mit linearer Zeit-Umsatz-Kurve nach erster Ordnung und quantitativem Monomerumsatz wird nur bei -78 °C erhalten (Abb. 4-56). Wird die Reaktionstemperatur schrittweise erhöht, so treten offenbar immer stärker Abbruchreaktionen der aktiven Polymerketten auf, und der maximal erreichte Umsatz geht zurück. Stets linear sind die Auftragungen des Zahlenmittels des Polymerisationsgrads gegen den Monomerumsatz, so daß Übertragungsreaktionen nicht in Betracht gezogen werden müssen. Ebenso ist die Molekulargewichtsverteilung der Polymere bei höherer Temperatur breiter.

Die Arrhenius-Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten des Wachstums und des Abbruchs gegen die reziproke absolute Temperatur ist unterhalb -60 °C linear (Abb. 4-57), darüber lassen sich nur ungenaue Geschwindigkeitskonstanten bestimmen. Aus der Steigung des linearen Bereichs und dem Ordinatenabschnitt können trotzdem die Aktivierungsparameter abgeschätzt werden:

$$E_{a,p} = 32.1 \pm 3.5 \text{ kJ/mol}, \log A_p = 9.7 \pm 0.9;$$

$$E_{a,t} = 39.5 \pm 12.0 \text{ kJ/mol}, \log A_t = 7.7 \pm 2.9.$$

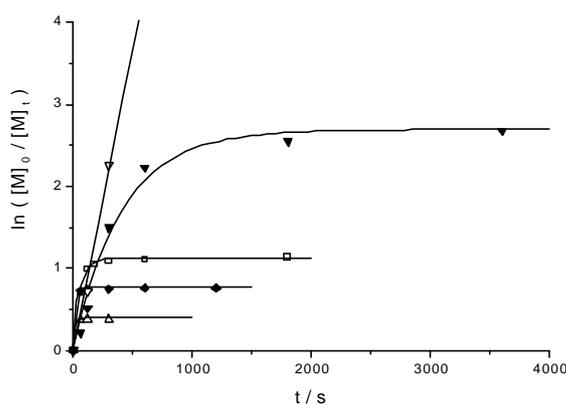


Abb. 4-56: Zeit-Umsatz-Kurven für die Polymerisation von nBuA mit EiBLi/NMe₄[Al₂Bu₆Cl] in Toluol bei verschiedenen Temperaturen: $T/^\circ\text{C} = -78$ (▽), -70 (▼), -60 (□), -40 (◆), -20 (△). $[\text{EiBLi}]_0 = 4.9 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$, $[\text{nBuA}]_0 = 0.195 \text{ mol/l}$, $[\text{AlBu}_3] = 3.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, $[\text{Me}_4\text{NCl}] = 1.7 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, Al:N:Li = 7.1:3.5:1.

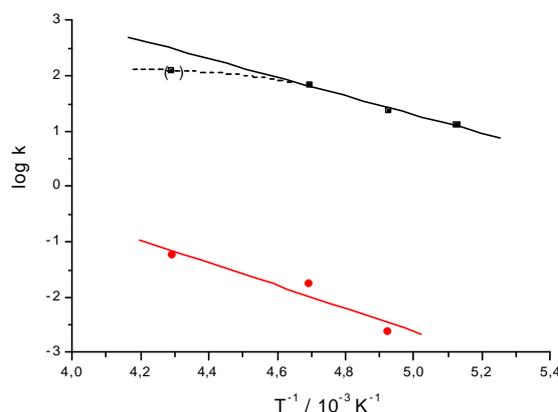


Abb. 4-57: Arrhenius-Auftragung der aus Abb. 4-56 für die Polymerisation von nBuA mit EiBLi/NMe₄[Al₂Bu₆Cl] in Toluol erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten: k_p (■), k_t (●).

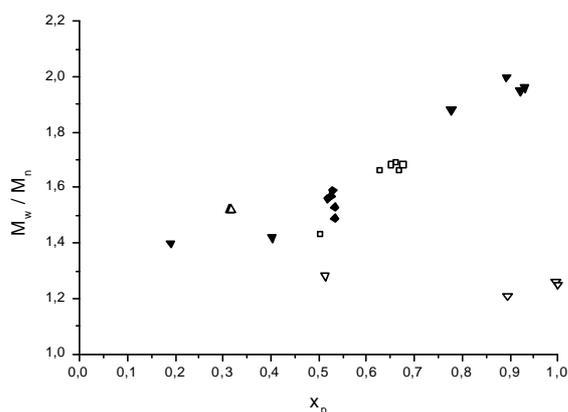


Abb. 4-58: Auftragung des Polydispersitätsindex gegen den Monomerumsatz für die Polymerisation von nBuA mit EiBLi/NMe₄[Al₂Bu₆Cl] in Toluol bei verschiedenen Temperaturen aus Abb. 4-56.

Tabelle 4-18: Anionische Polymerisation von nBuA mit $\text{EiBLi}/\text{NMe}_4[\text{Al}_2\text{Bu}_6^i\text{Cl}]$ in Toluol: Einfluß der Temperatur auf die Reaktionskinetik und die Molekulargewichtsverteilungen der Polymere, $[\text{EiBLi}]_0 = 4.9 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$, $[\text{nBuA}]_0 = 0.195 \text{ mol/l}$, $[\text{AlBu}_3^i] = 3.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, $[\text{Me}_4\text{NCl}] = 1.7 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$. Verwendete Abkürzungen: siehe Tabelle 4-1, k_t : Abbruchkonstante.

T/°C	$k_{\text{app}} / 10^{4} \text{ s}^{-1}$	$k_t / 10^{4} \text{ s}^{-1}$	k_{app} / k_t	f	$[\text{P}^*] / 10^{-4} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$	$k / \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	x_p	M_n	M_w / M_n
-78	73.0	-	-	1.18	5.8	12.6	1.00	43500	1.2
-70	64.5	24.1	2.7	0.56	2.8	23.0	0.93	81400	1.9
-60	190.3	171.2	1.1	0.58	2.9	65.6	0.67	56600	1.7
-40	(428.6)	(566.5)	0.8	0.73	3.4	(126.1)	0.53	37900	1.5
-20	(301.3)	(793.3)	0.4	0.65	3.2	(94.2)	0.32	25600	1.5

Die Aktivierungsenergie ist wesentlich größer als die in der anionischen Polymerisation gewöhnlich beobachteten, wie z.B. die Polymerisation von n-Butylacrylat mit Aluminiumalkylen in Toluol/Methylpivalat (Tabelle 4-19; vgl. auch Kapitel 4.2.1.3) und in Gegenwart von Lithium-2-Methoxyethoxid (LiOEM) mit Lithiuminitiatoren in Toluol⁶⁸. Man kann also davon ausgehen, daß es sich hierbei um apparente Werte handelt und daß das Modell einer aktiven Spezies und unimolekularer Abbruch nicht ausreicht, den Mechanismus der Reaktion richtig zu beschreiben. Erstaunlich hohe und damit apparente Aktivierungsenergien wurden auch bei der Polymerisation von Methylmethacrylat in Gegenwart von Aluminiumalkyl/Ammoniumsalz-Komplexen festgestellt (Tabelle 4-19).

Die Polymerisationsgeschwindigkeit im zuerst genannten Polymerisationssystem ist nur um eine Größenordnung niedriger als im System $\text{EiBLi}/\text{NMe}_4[\text{Al}_2\text{Bu}_6^i\text{Cl}]$. Da aber die aktive Spezies $\text{EiBLi} \cdot (\text{AlBu}_3^i)_n \cdot \text{NMe}_4\text{Cl}$ wesentlich reaktiver als der Komplex $\text{EiBLi} \cdot \text{AlBu}_3^i$ sein sollte, liegt der Verdacht nahe, daß diese nur in sehr geringer Konzentration vorliegt und das Dissoziationsgleichgewicht in Schema 4-9 mehr auf der Seite von $\text{EiBLi} \cdot (\text{AlBu}_3^i)$ liegt. Es besteht außerdem die Möglichkeit, daß die Bildung der aktiven Spezies $(\text{PnBuA})\text{NMe}_4 \cdot \text{AlBu}_2^i\text{Cl}$ aus der Initiierung von Monomer durch den Komplex (siehe Schema 4-11) auch einen Einfluß auf die Polymerisationsgleichgewichte ausübt.

Da die Salzkonzentration ebenfalls mit erster Ordnung in das Geschwindigkeitsgesetz der Polymerisation eingeht, sind die Aktivierungsparameter aus diesem Grund immer mit einer bestimmten Komplexkonzentration korreliert. Beim Häufigkeitsexponenten sind ebenfalls deutliche Unterschiede festzustellen. Ferner lassen sich die Aktivierungsenergien bezüglich des Abbruchs der aufgeführten Polymerisationssysteme ebenfalls vergleichen, was die cyclische Terminierung der Kettenenden (back-biting) bestätigt.

Tabelle 4-19: Vergleich der Aktivierungsparameter aus der anionischen Polymerisation von (Meth)acrylaten (vgl. Tabelle 4-9).

Polymerisationssystem	Wachstum		Abbruch	
	E_a / (kJ/mol)	log A	E_a / (kJ/mol)	log A
nBuA/ EiBLi/ NMe ₄ [Al ₂ Bu ₆ Cl]/ Toluol	32.1	9.7	39.5	7.7
nBuA/ EiBLi/ AlMe ₃ / Toluol/MPiv	17.3	3.8	39.9	6.4
nBuA/ DPHLi/ LiOEM/ Toluol ⁶⁸	23.1	10.3	41.7	10.1
nBuA/ Toluol (GTP) ⁹⁵	20.8	6.7	-	-
MMA/ EiBLi/ NBu ₄ [Al ₂ Et ₆ Br]/ Toluol ¹⁶⁷	40.5	9.6	-	-
MMA/ Li ⁺ / THF ^{17,159}	24.0	7.4	35.0	6.7
MMA/ Na ⁺ / THF ¹⁵	18.0	7.0	48.0	10

Die anionische Polymerisation von n-Butylacrylat im System EiBLi/NMe₄[Al₂Bu₆Cl] hat sich als komplexes Polymerisationssystem mit mehreren aktiven Spezies erwiesen. Ob bezüglich der Struktur der diversen postulierten aktiven Zentren genauere Informationen erhalten werden können, soll im folgenden mit Hilfe von NMR-spektroskopischen Untersuchungen und quantenchemischen Berechnungen geklärt werden.

4.3.2 NMR-spektroskopische und quantenchemische Untersuchungen

4.3.2.1 Aluminiumalkyl/Tetraalkylammoniumhalogenid-Komplexe

Die Komplexe aus Aluminiumalkyl und Tetraalkylammoniumhalogenid haben sich in Verbindung mit Ethyl- α -lithioisobutyrat als günstiges Initiierungssystem für die anionische Polymerisation von Methacrylaten und Acrylaten erwiesen und ermöglichen eine kontrollierte, wenn nicht sogar lebende Polymerisation mit engen Molekulargewichtsverteilungen der synthetisierten Polymere. So scheinen NMR-spektroskopische Untersuchungen an diesem Initiierungssystem interessant, die zur weiteren Aufklärung der aktiven Spezies dienen und damit weitere Hinweise bezüglich des Reaktionsmechanismus geben. Bevor auf die NMR-Ergebnisse dieses Initiierungssystems eingegangen wird, sollen zunächst die Aluminiumalkyl/Tetraalkylammoniumhalogenid-Komplexe unterschiedlicher Stöchiometrie betrachtet werden. Um möglichst übersichtliche Spektren zu erzielen und um im Hinblick auf die quantenchemischen Berechnungen die Anzahl an Atomen gering zu halten, werden Komplexe bestehend aus Triethylaluminium/Tetramethylammoniumchlorid für die spektroskopischen Untersuchungen gewählt.

Die Bildung des 1:1-Komplexes NMe₄[AlEt₃Cl] wird in den ¹³C-NMR-Spektren durch den Tieffeldshift der chemischen Verschiebungen von den Alkylgruppen des Aluminiumalkyls (Abb. 4-59) angezeigt. Auffällig ist ebenfalls das doppelte Signal für die Methylgruppe im Ammoniumsalz, was mit einer Aufteilung in drei zum Anion benachbarte und eine gegenüberliegende Methylgruppe erklärt werden kann (siehe Tabelle 4-20 und Abb. 4-60).

Weitere Zugabe von Aluminiumalkyl bewirkt einen zunehmenden Hochfeldshift der Ethylgruppen. Die Meßreihe macht jedoch deutlich, daß 1:1- und 2:1-Komplex nicht gleichzeitig im Lösungsmittel Toluol nachgewiesen werden können, d.h. ein schneller Austausch stattfindet. Es ist daher ein gemitteltes Spektrum bzgl. der Signallagen der Aluminiumalkylgruppen zu sehen. Ein 3:1-Komplex existiert nicht, es treten die Signale von freiem Aluminiumalkyl in Lösung auf. Jedoch sind hier die Verschiebungen der Alkylgruppen des 2:1-Komplexes als die 'wahren' Peaklagen zu sehen, weil die anderen Messungen (1.5:1- und 2:1-Komplex) Mischspektren, bestehend aus 2:1- sowie 1:1-Komplex liefern.

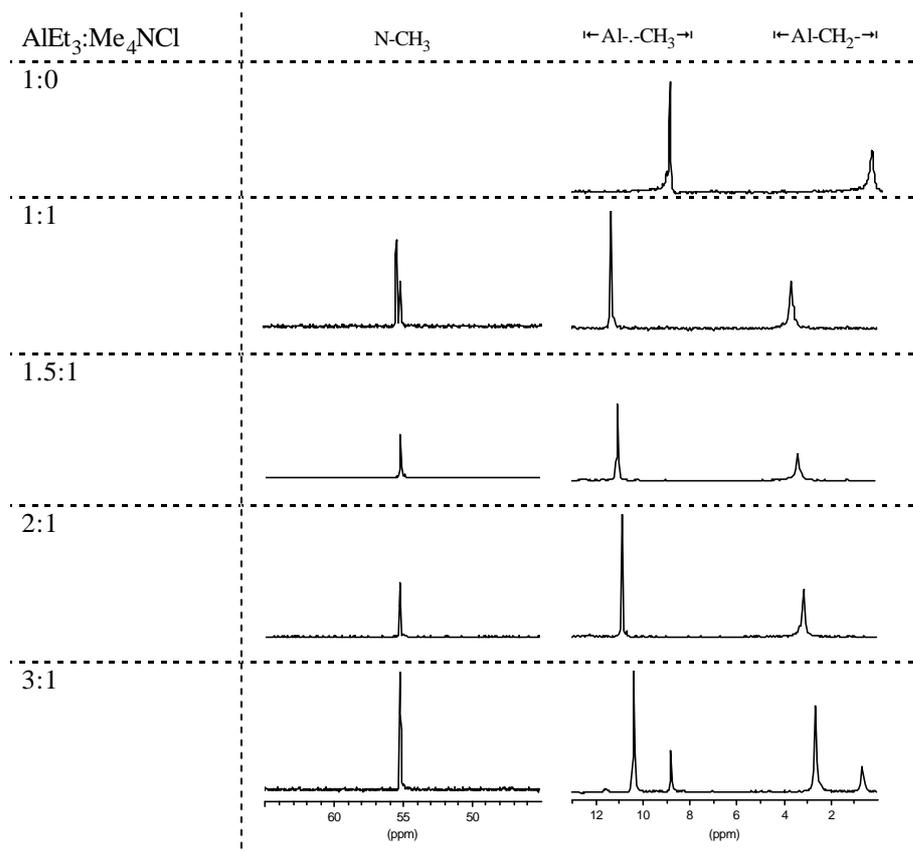


Abb. 4-59: ^{13}C -NMR-Spektren (100.6 MHz) der Meßreihe mit unterschiedlichen stöchiometrischen Zusammensetzungen der Triethylaluminium/Trimethylammoniumchlorid-Komplexe bei $T = -20\text{ }^\circ\text{C}$ in Toluol- d_8 . Signalzuordnung siehe Tabelle 4-20.

Tabelle 4-20: ^{13}C -NMR-Signale (100.6 MHz) der Triethylaluminium/Trimethylammoniumchlorid-Komplexe unterschiedlicher stöchiometrischer Zusammensetzung bei $T = -20\text{ }^\circ\text{C}$ in Toluol- d_8 von Abb. 4-59.

$\text{AlEt}_3:\text{Me}_4\text{NCl}$	Al-CH_2-	Al-CH_3	N-CH_3
1:0	0.5	8.8	-
1:1	3.7	11.4	55.1
1.5:1	3.3	11.0	55.1
2:1	3.1	10.8	55.0
3:1	0.6	8.8	55.0
	2.6	10.4	55.1

Quantenchemische Berechnungen bestätigen eindrucksvoll die Bildung dieser Komplexe (Abb. 4-60) und sagen anhand der berechneten Bildungsenergien die Komplexierung des Tetraalkylammoniumhalogenids mit dem Aluminiumalkyl voraus (Schema 4-13).



Schema 4-13: Berechnete Bildungsenergien für die Reaktion von Triethylaluminium mit Tetramethylammoniumchlorid

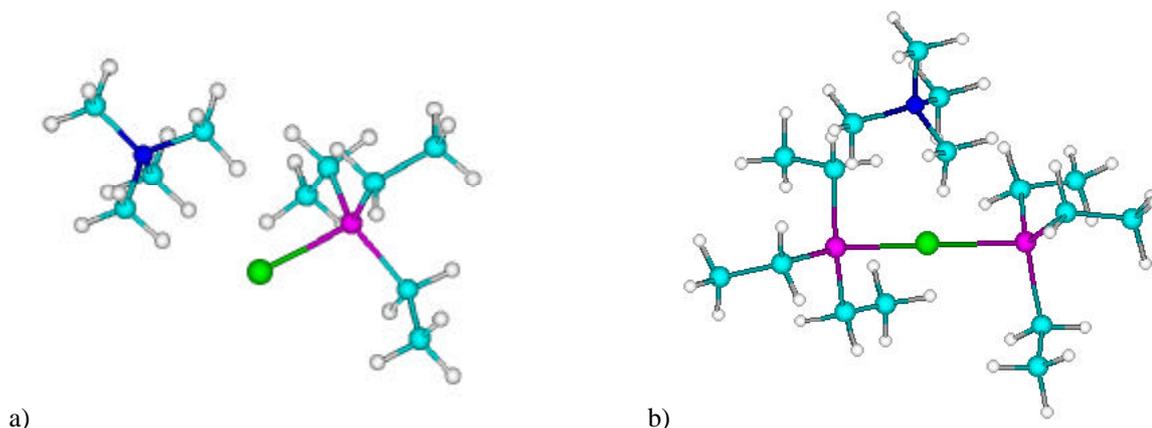
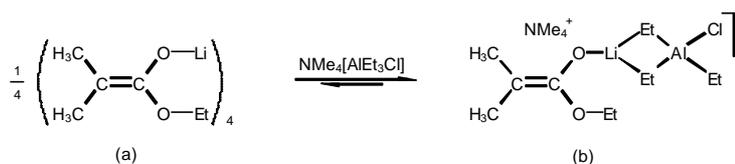


Abb. 4-60: Berechnete Struktur der Komplexe a) $\text{NMe}_4^+[\text{AlEt}_3\text{Cl}]^-$ und b) $\text{NMe}_4^+[\text{Al}_2\text{Et}_6\text{Cl}]^-$.

Die aus den quantenchemischen Berechnungen erhaltene Komplexbildungsenergie des 1:1-Komplexes kann somit problemlos zur Reihe der Komplexbildungsenergien von Alkalichloriden mit Triethylaluminium hinzugefügt werden, die von *Ziegler* aufgestellt wurde (ΔH /(kJ/mol): 138 (Li^+); 63 (Na^+); 0 (K^+); -29 (Rb^+); -63 (Cs^+)¹⁶⁴; -99 (NMe_4^+)).

4.3.2.2 Mischungen von EiBLi mit Aluminiumalkyl/Tetraalkylammoniumsalz-Komplexen

Um den Einfluß von Ethyl- α -lithioisobutyrat auf die Triethylaluminium/Tetramethylammoniumchlorid-Komplexe zu untersuchen, wurden zunächst bei einer Temperatur von $T = -20\text{ }^\circ\text{C}$ unterschiedliche Mischungen von Esterenolat und Komplex angesetzt. Zum Vergleich werden die Spektren von Ethyl- α -lithioisobutyrat und vom Esterenolat/Aluminiumalkyl-Komplex gezeigt (Abb. 4-61). Die NMR-Shifts des 1:1-Komplexes mit Ethyl- α -lithioisobutyrat zeigen sehr ähnliche Peaklagen wie das Spektrum des reinen Esterenolats, zusätzlich treten Signale des C-1- (153.5 ppm) und des C-4-Kohlenstoffatoms (60.8 und 63.6 ppm) einer neuen Spezies auf (Schema 4-15).



Schema 4-14: Vermutete Komplexierungsreaktion von Esterenolat und 1:1-Komplex aus Aluminiumalkyl und Tetraalkylammoniumhalogenid.

Daß eine Vielzahl verschiedener Aggregate vorliegt, ist an den zahlreichen Peaks der C-3-Kohlenstoffatome zu sehen. Anhand der kinetischen Untersuchungen sollte man auf eine leichte

Komplexbildung von Ethyl- α -lithioisobutyrat mit dem Aluminiumalkyl/Tetraalkylammoniumhalogenid-Komplex schließen, doch offensichtlich ist dies erst bei einem Überschuß an Komplex der Fall ($\text{Al:N:Li} = 3:3:1$). Auf die Unterschiede von kinetischen und NMR-spektroskopischen Untersuchungen in der Konzentration der Lösungen und eventuell damit korrelierender Änderungen im Verhalten des Reaktionssystems soll in diesem Zusammenhang ausdrücklich hingewiesen werden.

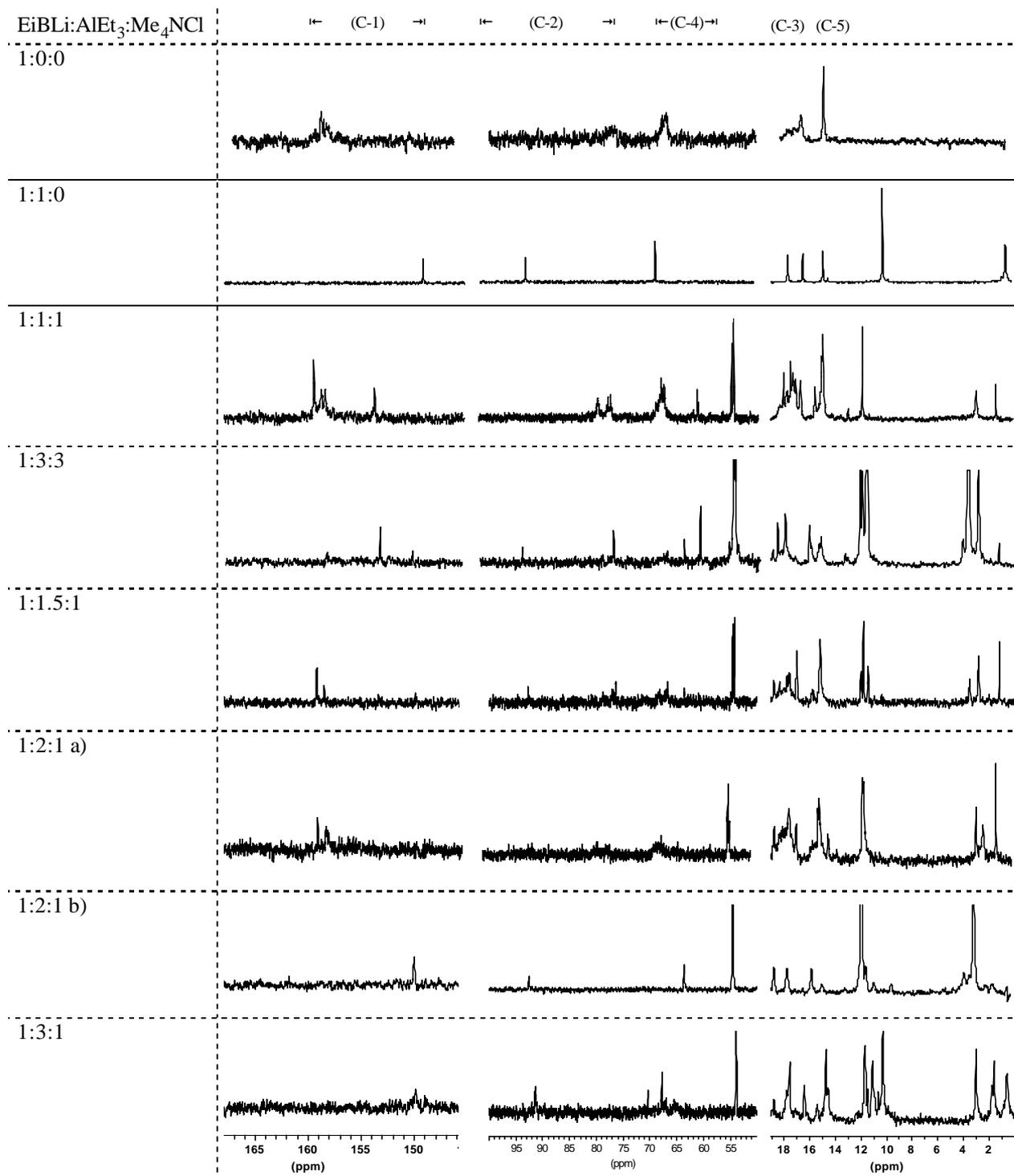


Abb. 4-61: ^{13}C -NMR-Spektren (100.6 MHz) von Mischungen aus Ethyl- α -lithioisobutyrat und Triethylaluminium/Tetramethylammoniumchlorid bei $T = -20^\circ\text{C}$ in Toluol- d_6 ; Signalzuordnung gemäß Schema 4-4 und Tabelle 4-21.

Im Spektrum von Ethyl- α -lithioisobutyrat und der dreifachen molaren Konzentration des 1:1-Komplexes werden hauptsächlich die chemischen Verschiebungen der neuen Spezies beobachtet. Zu einem geringen Anteil sind die Peaklagen von Ethyl- α -lithioisobutyrat und dem Komplex aus Ethyl- α -lithioisobutyrat und 2:1-Komplex aus Aluminiumalkyl und Tetraalkylammoniumhalogenid zu sehen, auf den etwas später eingegangen wird. Ein weiterer Hinweis auf eine definierte Spezies $\text{EtBLi/NMe}_4[\text{AlEt}_3\text{Cl}]$ ist, daß nur zwei Peaks für die nicht äquivalenten C-3-Kohlenstoffatome gefunden werden. Bei den Alkylgruppen des Aluminiumalkyls sind jeweils zwei Signale für den mit Ethyl- α -lithioisobutyrat komplexierten und den freien 1:1-Komplex zu erkennen.

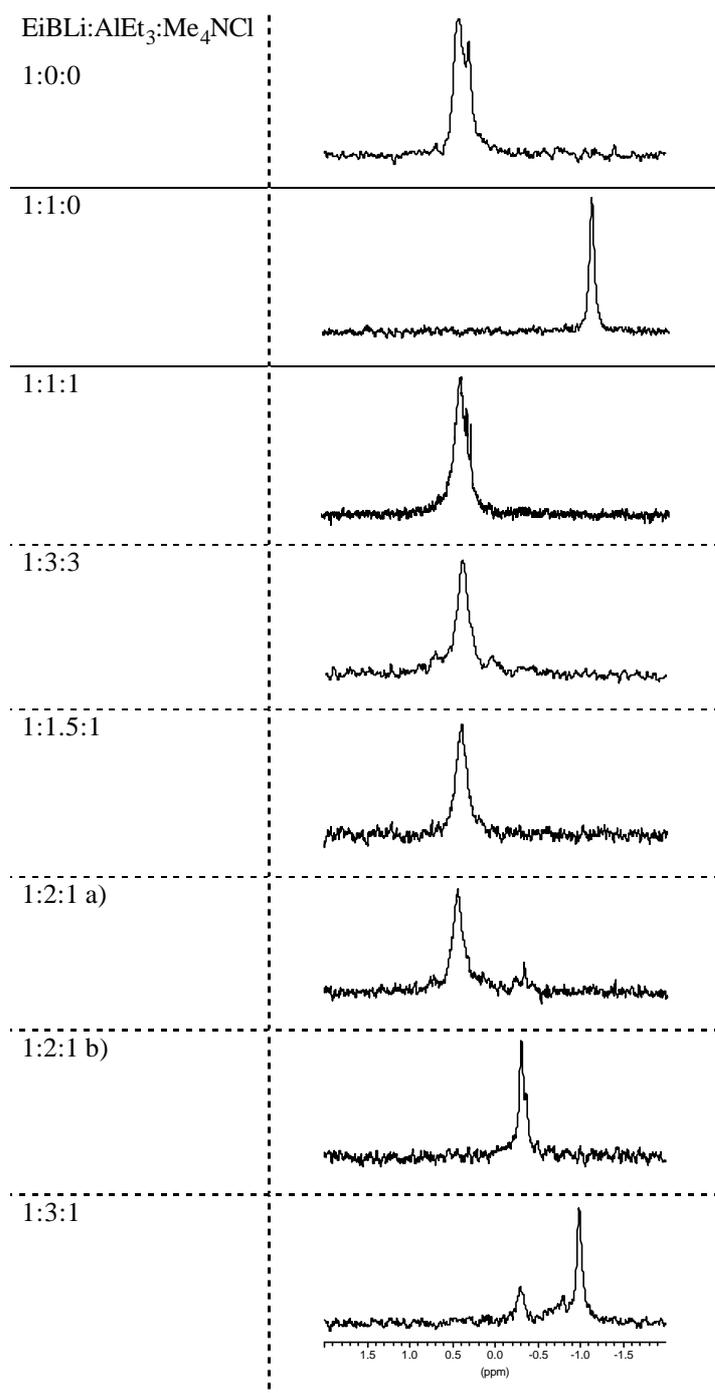
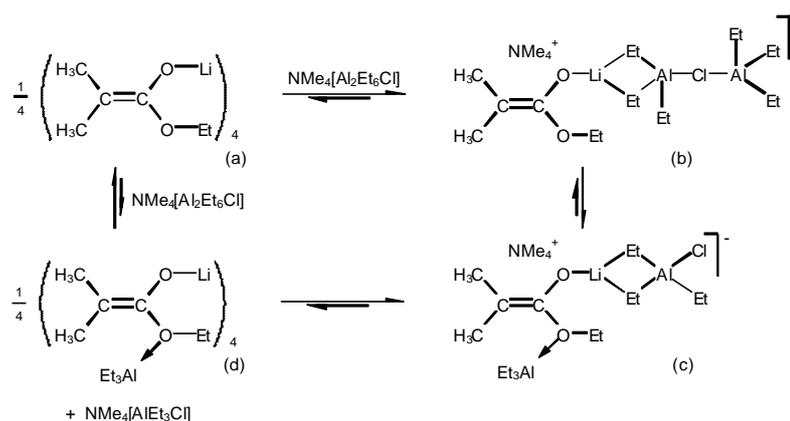


Abb. 4-62: ^6Li -NMR-Spektren (58.9 MHz) von Mischungen aus Ethyl- α -lithioisobutyrat und Triethylaluminium/Tetramethylammoniumchlorid bei $T = -20^\circ\text{C}$ in Toluol- d_6 ; Signaluordnung siehe Tabelle 4-21.

Im Gegensatz zur ^{13}C -NMR-Spektroskopie sind in den ^6Li -NMR-Spektren (Abb. 4-62) keine Unterschiede in der chemischen Verschiebung verglichen mit Ethyl- α -lithioisobutyrat zu beobachten. Man sollte jedoch beachten, daß in der ^6Li -NMR-Spektroskopie die spektrale Bandbreite nicht sehr groß ist, sich gegebenenfalls elektronische Effekte kompensieren und somit keine Änderungen in der chemischen Verschiebung auftreten.

Die NMR-Shifts des 1.5:1-Komplexes mit Ethyl- α -lithioisobutyrat zeigen sehr ähnliche Peaklagen wie das Spektrum des reinen Esterenolats. Außerdem sind die Signale (C-1- und C-2-Kohlenstoffatom) des 1:1- und des 2:1-Komplexes aus Triethylaluminium und Tetramethylammoniumchlorid (siehe Abb. 4-61) mit Ethyl- α -lithioisobutyrat schwach zu sehen, was auf die Existenz von unterschiedlich aggregierten Strukturen und die nur langsame Einstellung eines Gleichgewichts schließen läßt. Demnach bildet sich von den neuen Spezies nur sehr wenig. Die signifikanten Auswirkungen des Additivs auf die Kinetik dieses Reaktionssystems sind daher vorerst nicht zu erklären. Auch im ^6Li -NMR Spektrum wird verglichen mit Ethyl- α -lithioisobutyrat keine Veränderung der chemischen Verschiebung detektiert.

Wie empfindlich Gleichgewichtslagen des Reaktionssystems sein können, ist in den Messungen des 2:1-Komplexes mit Ethyl- α -lithioisobutyrat zu beobachten. Starkes Rauschen verhindert in Spektrum (a) eine genauere Zuordnung von Signalen der neuen Spezies, nur die Signallagen von Ethyl- α -lithioisobutyrat sind deutlich zu sehen. Struktur (b) aus Schema 4-15 bildet sich in Gegenwart äquimolarer Mengen an 2:1-Komplex nur in geringem Maße oder sehr langsam, analog der zuvor diskutierten Struktur in Gegenwart des 1:1-Komplexes (Schema 4-14b). Die ^6Li -NMR-Spektroskopie reagiert hier empfindlicher auf Veränderungen im Gleichgewicht, denn bei -0.3 ppm ist schon der Peak dieser neuen Spezies (Schema 4-15b und c) zu erkennen.



Schema 4-15: Vermutete Komplexierungsreaktionen von Esterenolat und (b) 1:1- bzw. (c und d) 2:1- Komplexen aus Aluminiumalkyl und Tetraalkylammoniumhalogenid.

Tabelle 4-21: ^{13}C -NMR-Signale (100.6 MHz) und ^6Li -NMR-Signale (58.9 MHz) von Mischungen aus Ethyl- α -lithioisobutyrat und Triethylaluminium/Tetramethylammoniumchlorid bei T = -20 °C in Toluol- d_8 aus Abb. 4-61 und Abb. 4-62 (δ /ppm).

EiBLi:AlEt ₃ :Me ₄ NCl	C-1	C-2	C-3	C-4 [‡]	C-5	Al-CH ₂	Al-CH ₃	N-CH ₃	^6Li
1:0:0	158.4	76.4	17.2	66.7	15.3				0.31 0.43
	158.7	77.0	17.6	66.8					
	158.9	77.4	17.8	67.1					
	159.2		18.1	67.6					
			18.2						
		18.4							
		18.6							
1:0:0 calc. (MiBLi, Tetramer)	158.8	77.7	18.0	55.7	-				
	159.0	78.5	18.1	56.0					
	159.1	78.6	18.2	56.4					
			18.4						
			18.5						
1:1:0	149.7	91.4	16.4	67.9	14.8	0.2	10.0		-1.11
			17.6		14.4	0.5			
1:1:0 calc. (MiBLi, Dimer)	156.7	82.6	18.7	59.2	-	-0.6	11.8		
	157.9	83.0	19.6	60.1		0.5	12.4		
			20.0			4.9	12.5		
						5.6	12.6		
						7.0	13.1		
					9.0	14.2			
1:1:1	153.5	76.4	17.1	60.8	15.3	1.3	11.6	54.3	0.28 0.33 0.43
	158.6	76.9	17.9	63.6	15.9	1.5	11.9	54.7	
	159.3	78.7	18.4	66.7		2.9	12.1		
		79.5	18.9	67.2		3.6			
				68.5					
1:3:3	150.1	76.2	17.9	60.8	15.2	1.4	11.6	54.5	0.06 0.41 0.72
	153.6	92.5	18.2	63.6	15.3	3.0	11.9	54.8	
	159.3		18.5	66.7	15.9	3.7	12.1		
			18.9	67.3	16.1	4.1	13.3		
1:1:1 calc. [MiBLi · AlEt ₃ Cl]NMe ₄	155.4	79.2	19.0	54.9	-	2.5	12.0	56.5	
			19.7			2.6	12.1	56.9	
						5.1	12.5	57.0	
							57.4		
1:1.5:1	150.0	76.4	17.1	63.6	14.6	1.4	10.5	54.2	0.41
	153.4	77.0	17.7	66.7	14.7	2.1	11.6		
	158.5	78.7	17.9	67.2	15.4	3.0	11.9		
	159.2	92.7	18.5	68.3		3.7	12.1		
			18.9						
1:2:1 a) frisch	158.4	76.4	17.0	66.7	14.6	1.3	11.8	54.0	-0.31 0.46
	158.7	76.9	17.7	67.3	15.3	2.4	11.9	54.3	
	159.2	78.7	18.2	67.8	15.8	2.9		54.5	
			18.4	68.2					
		18.7							
1:2:1 b) 6 h gelagert	150.0	92.6	17.9	63.6	15.1	1.4	10.9	54.6	-0.36 -0.31
			18.8		15.9	2.1	11.5		
						2.9	11.9		
					3.7				
1:3:1	148.7	91.4	16.5	65.5	14.6	0.3	10.2	54.0	-0.99 -0.79 -0.30
	149.6		17.6	67.0	14.7	1.3	11.0		
			17.9	67.8	15.4	1.5	11.6		
			18.9	70.4		2.8			

[‡] entspricht -OCH₃ bei MiBLi

Das zweite Spektrum des 2:1-Komplex (b) mit Ethyl- α -lithioisobutyrat zeigt jedoch im ^{13}C -NMR-Spektrum Signallagen, die denen des Esterenolat/Aluminiumalkyl-Komplexes sehr ähnlich sind. Diese Probe unterscheidet sich zur Probe (a) nur dadurch, daß sie nach längerer Aufbewahrung bei tiefer Temperatur ($-78\text{ }^\circ\text{C}$) erst nach ca. 3-6 Stunden vermessen wurde (Probe (a) wurde direkt vermessen). Es gibt jedoch Abweichungen bei den Signalen der C-2- und C-4-Kohlenstoffatome sowie bei den Alkylgruppen des Aluminiumalkyls, so daß von der Bildung eines neuen Komplexes ausgegangen werden kann. Hier bricht die stärkere Lewis-Base Ethyl- α -lithioisobutyrat den 2:1-Komplex auf (Schema 4-15), und es kommt zur Koordination mit dem Aluminiumalkyl am Alkoholsauerstoffatom und zur Bildung des 1:1-Komplexes aus Triethylaluminium und Tetramethylammoniumchlorid (Schema 4-15c). Das Signal der Alkoholmethylgruppe ist um mehr als 4 ppm im Vergleich zur Messung a) hochfeldverschoben. Für diese Struktur spricht auch die Lage des C-2-Kohlenstoffsignals, das bei 92.5 ppm einen größeren Tieffeldshift hat als der Esterenolat/Aluminiumalkyl-Komplex, aber einen wesentlich kleineren als bei zwei äquivalenten Aluminiumalkyl, die am Esterenolat koordiniert sind. Wie in den anderen Spektren ist das Signal der C-3- und C-3'-Kohlenstoffatome deutlich aufgespalten, was auf einen starken Doppelbindungscharakter dieser Spezies hinweist. Hier sind aber wie beim Esterenolat/Aluminiumalkyl-Komplex nur zwei scharfe Signale zu beobachten, während bei den anderen Mischungen immer zwei Gruppen aus mehreren Peaks detektiert werden, die auf unterschiedlich aggregierte Spezies hinweisen. Auch das ^6Li -NMR-Spektrum zeigt nun einen Peak, der im Vergleich zu Ethyl- α -lithioisobutyrat hochfeldverschoben ist. Diese Zunahme der Elektronendichte könnte auf eine zusätzliche Koordination von Alkylgruppen des an der Alkoholmethylgruppe koordinierten Aluminiumalkyl beruhen.

Die NMR-Shifts der 3:1-Mischung des Additivs mit EtBLi sind teilweise mit denen des Esterenolat/Aluminiumalkyl-Komplexes vergleichbar, ebenso aber auch mit Messung (b) von $\text{EtBLi}/\text{NMe}_4[\text{Al}_2\text{Et}_6\text{Cl}]$. Es könnte sein, daß beide Komplexe parallel nebeneinander vorliegen. Dafür sprechen das breite Signal des C-2-Kohlenstoffatoms und die Aufspaltung der C-3- und C-3'-Kohlenstoffatome in jeweils zwei Doppelpicks. Jedoch existiert ein Signal des C-1-Kohlenstoffatoms bei 148.7 ppm, das auf eine zusätzliche Koordination des 2:1-Komplexes an den Esterenolat/Aluminiumalkyl-Komplex hindeuten könnte. Auffällig sind die jeweils drei Signale der Alkylgruppen im Aluminiumalkyl. Diese entsprechen den chemischen Verschiebungen des 1:1-, des 2:1-Komplexes aus Aluminiumalkyl und Ammoniumsalz und koordiniertem Aluminiumalkyl des Esterenolat/Aluminiumalkyl-Komplexes. Die ^6Li -NMR-Messung liefert zwei Peaks, mit der Lage des Komplexes $\text{EtBLi}/\text{NMe}_4[\text{Al}_2\text{Et}_6\text{Cl}]$ und der des Esterenolat/Aluminiumalkyl-Komplexes. Sie bekräftigt damit den Verdacht, daß beide Komplexe in Lösung nebeneinander vorliegen.

Aufgrund der Komplexität der ^{13}C - und ^6Li -NMR-Spektrum sind konkrete und vollständige Strukturvorschläge (Schema 4-15) nur äußerst schwierig abzuleiten. Hilfreiche Hinweise liefern berechnete und durch NMR-Messungen verifizierte Strukturen des Esterenolat/Aluminiumalkyl-

Komplexes aus Kapitel 4.1.2.2 und 4.2.2.2. Ausgehend von diesen Strukturen können die neuen Komplexe unter Berücksichtigung der Peakverschiebungen abgeleitet werden. Die in den kinetischen Untersuchungen diskutierten Unterschiede der aktiven Zentren zwischen Ethyl- α -lithioisobutyrat und 1:1-Komplex ($[\text{EiBLi} \cdot \text{AlBu}_3\text{Cl}]\text{NMe}_4$) bzw. 2:1-Komplex ($[\text{EiBLi} \cdot \text{AlBu}_3\text{Cl} \cdot \text{AlBu}_3]\text{NMe}_4$) werden tatsächlich gefunden. Quantenchemische Berechnungen liefern komplexe Strukturen der aktiven Spezies (Abb. 4-63). Wie zuvor postuliert koordiniert das Aluminiumalkyl des 1:1-Komplexes am Lithiumatom des Esterenolats. Bei der Mischung aus 2:1-Komplex und Esterenolat ist zusätzlich ein Aluminiumalkyl am Alkoholsauerstoffatom des Esterenolates koordiniert. Das Tetraalkylammonium-Kation ist jeweils in der Rolle des Gegenions zwischen Carbonylsauerstoff- und α -Kohlenstoffatom zu finden.

Wenn auch die berechneten absoluten chemischen Verschiebungen der ^{13}C -NMR-Signale der Esterenolat/Aluminiumalkyl-Komplexe in Tabelle 4-21 erheblich von den Meßdaten abweichen, werden doch die relativen Verschiebungen der Signale größtenteils richtig wiedergegeben (Tabelle 4-22). Im Vergleich zum reinen Esterenolat liegen die Signale des Carbonylkohlenstoffs (C-1) bei höherem Feld. Hierbei ist die Stärke des Hochfeldshifts entgegen den Erwartungen für den Esterenolat/Aluminiumalkyl-Komplex weniger ausgeprägt als für den Komplex aus Esterenolat und Aluminiumalkyl/Tetraalkylammoniumhalogenid-Komplex. Am α -Kohlenstoffatom verhält sich die Lage genau umgekehrt, hier ist der Tieffeldshift des Esterenolat/Aluminiumalkyl-Komplexes wesentlich ausgeprägter. Es bleibt jedoch festzuhalten, daß die Abweichungen der Differenz zwischen Experiment und quantenchemischer Berechnung bei den jeweiligen Komplexen für die C-1- und C-2-Kohlenstoffatome in guter Übereinstimmung gefunden werden (1:1:0-Komplex: $\Delta\text{C-1}(\Delta\delta)$: 7.4 ppm, $\Delta\text{C-2}(\Delta\delta)$: 10.1 ppm; 1:1:1-Komplex: $\Delta\text{C-1}(\Delta\delta)$: 1.6 ppm, $\Delta\text{C-2}(\Delta\delta)$: 1.3 ppm). Qualitativ richtig wird ebenso durch die chemischen Verschiebungen die Lage des Aluminiumalkyls in den Komplexen beschrieben. Die Koordination an den Alkoholsauerstoff bewirkt im ersten Fall im Vergleich zum Esterenolat einen Tieffeldshift, während ohne Koordination des Aluminiumalkyls ein Hochfeldshift beobachtet wird.

Tabelle 4-22: Vergleich der Differenzen der chemischen Verschiebungen $\Delta\delta$, bezogen auf das reine Esterenolat, von NMR-spektroskopischen Experimenten und quantenchemischer Berechnung der Komplexe aus Esterenolat/Aluminiumalkyl bzw. Esterenolat/Aluminiumalkyl/Tetraalkylammoniumsalz.

EiBLi:AlEt ₃ :NMe ₄ Cl		$\Delta\delta$	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5
1:1:0	exp.		-9.0	14.6	-0.8	0.4	-0.5
	calc. (MiBLi) (Dimer, Abb. 4-12b)		-1.6	4.5	1.1	3.6	-
1:1:1	exp.		-5.1	-0.4	0.6	-5.3	0.5
	calc. (MiBLi) (Abb. 4-63a)		-3.5	0.9	1.2	-1.1	-

Eine weitere Spezies mit Tetraalkylammonium-Gegenion, die von *Schlaad* diskutiert wurde (EiBNMe_4)¹⁶⁷, wird in den NMR-Spektren nicht detektiert. Der für diese Struktur erwartete deutliche Hochfeld-Shift des C-2-Kohlenstoffatoms kann nicht beobachtet werden. In den Messungen bleibt die chemische Verschiebung nahezu unverändert oder der Peak ist tieffeldverschoben. Hinzu kommt, daß quantenchemische Berechnungen eine immens hohe Bildungsenthalpie dieser metallfreien Enolate voraussagen (MiBNMe_4 : $\Delta E = +165$ kJ/mol bzw. $\text{MiBNMe}_4 \cdot \text{AlEt}_3$: $\Delta E = +76$ kJ/mol, siehe Schema 4-16), was den NMR-spektroskopischen Nachweis dieser Spezies erschwert bzw. unmöglich macht. Diese Spezies könnte dennoch einen entscheidenden Beitrag zum Kettenwachstum liefern, da sie trotz geringer Konzentration im Polymerisationssystem sehr reaktiv ist und so für eine schnelle Monomeranlagerung sorgen kann.

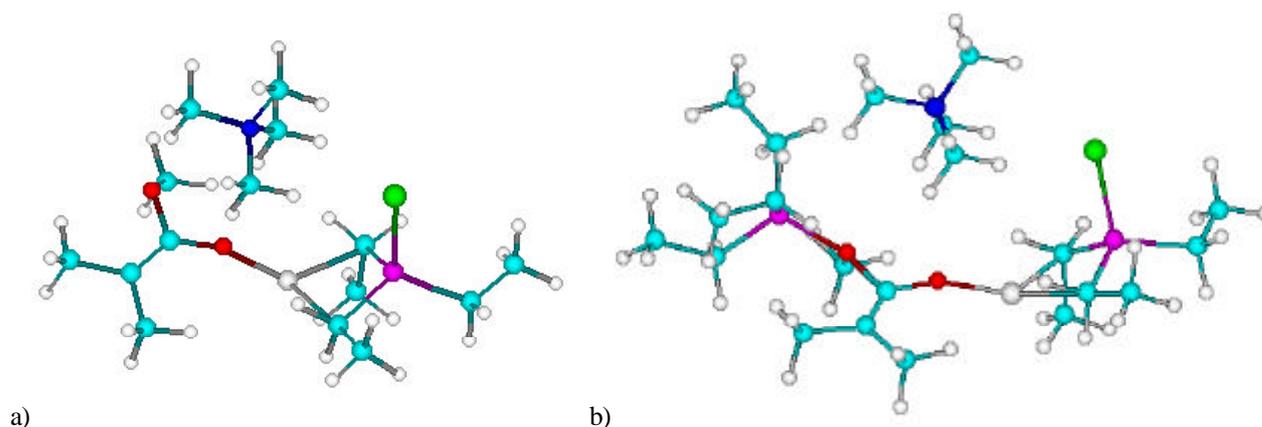


Abb. 4-63: Berechnete Strukturen der Komplexe aus (a) MiBLi und $\text{NMe}_4[\text{AlEt}_3\text{Cl}]$ bzw. (b) MiBLi und $\text{NMe}_4[\text{Al}_2\text{Et}_6\text{Cl}]$.

Leider können aufgrund der Komplexität der Strukturen und begrenzter Rechenzeit höhere Aggregate nur teilweise berechnet werden, so daß das Schema der Bildungsenergien nicht ganz vollständig ist oder nur niedrige Aggregate aufgeführt werden. Obwohl die Bildung des Komplexes $[\text{MiBLi} \cdot \text{AlEt}_3\text{Cl}]\text{NMe}_4$ nach den Berechnungen eindeutig sein sollte, verschiebt sich nach den experimentellen Ergebnissen das Bildungsgleichgewicht nur bei einem großen Überschuß an Additiv vollständig auf die Seite einer neuen Spezies. An dieser Stelle sei nochmals der Hinweis erlaubt, daß die Konzentrationen in der Polymerisationslösung und der NMR-Lösung um zwei bis drei Größenordnungen differieren, was ebenfalls einen Einfluß auf die Gleichgewichte der aktiven Spezies haben könnte. Das Dimer dürfte auch hier etwas stabiler sein als das Unimer, es ist aber aufgrund des sehr großen sterischen Anspruchs unreaktiver in Bezug auf die Monomeranlagerung, wie Abb. 4-64 vermuten läßt.

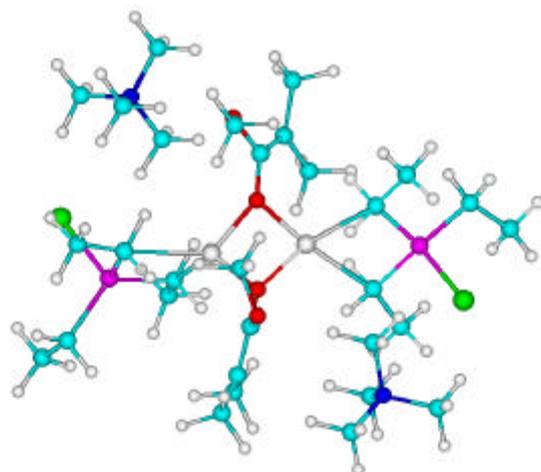
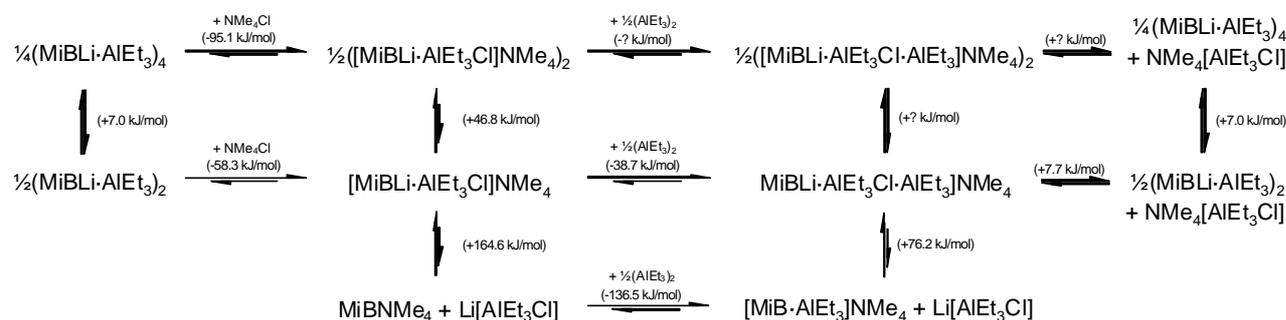


Abb. 4-64: Berechnete Struktur des dimeren Komplexes $([\text{MiBLi} \cdot \text{AlEt}_3\text{Cl}] \cdot \text{NMe}_4)_2$.

Für die Bildung des Unimeren des 2:1-Komplexes mit Methyl- α -lithioisobutyrat liegt eine ausgeglichene Energiebilanz vor, ebenso für dessen Aufspaltung in den tetrameren Esterenolat/Aluminiumalkyl-Komplex $(\text{MiBLi} \cdot \text{AlEt}_3)_4$ und den 1:1-Komplex. Bei geringen Energiedifferenzen besteht die Möglichkeit, daß der Entropieeffekt, der bei den Berechnungen vernachlässigt wird, eine gewichtigere Rolle spielt als angenommen. Es ist jedoch eher davon auszugehen, daß das Dimer dieses Komplexes $([\text{MiBLi} \cdot \text{AlEt}_3\text{Cl} \cdot \text{AlEt}_3]\text{NMe}_4)_2$, ähnlich dem 1:1-Komplex mit MiBLi wesentlich stärker energetisch begünstigt ist als das Unimer.



Schema 4-16: Berechnete Bildungsenergien für die Reaktion der Triethylaluminium/Tetramethylammoniumchlorid-Komplexe $\text{NMe}_4[\text{AlEt}_3\text{Cl}]$ und $\text{NMe}_4[\text{Al}_2\text{Et}_6\text{Cl}]$ mit MiBLi.

4.3.2.3 Temperaturabhängigkeit

Weiterhin soll mit Hilfe der ^{13}C - und ^6Li -NMR-Spektroskopie untersucht werden, welchen Einfluß die Temperatur auf die Struktur des lebenden Kettenendes ausübt oder ob eventuell Nebenreaktionen unter den einzelnen Komponenten stattfinden. Demzufolge wurden die beiden möglichen Triethylaluminium/Tetramethylammoniumchlorid-Komplexe in Abhängigkeit der Temperatur zwischen -70°C und Raumtemperatur untersucht. Zuerst sollen die Spektren des 1:1-Komplexes mit Ethyl- α -lithioisobutyrat diskutiert werden.

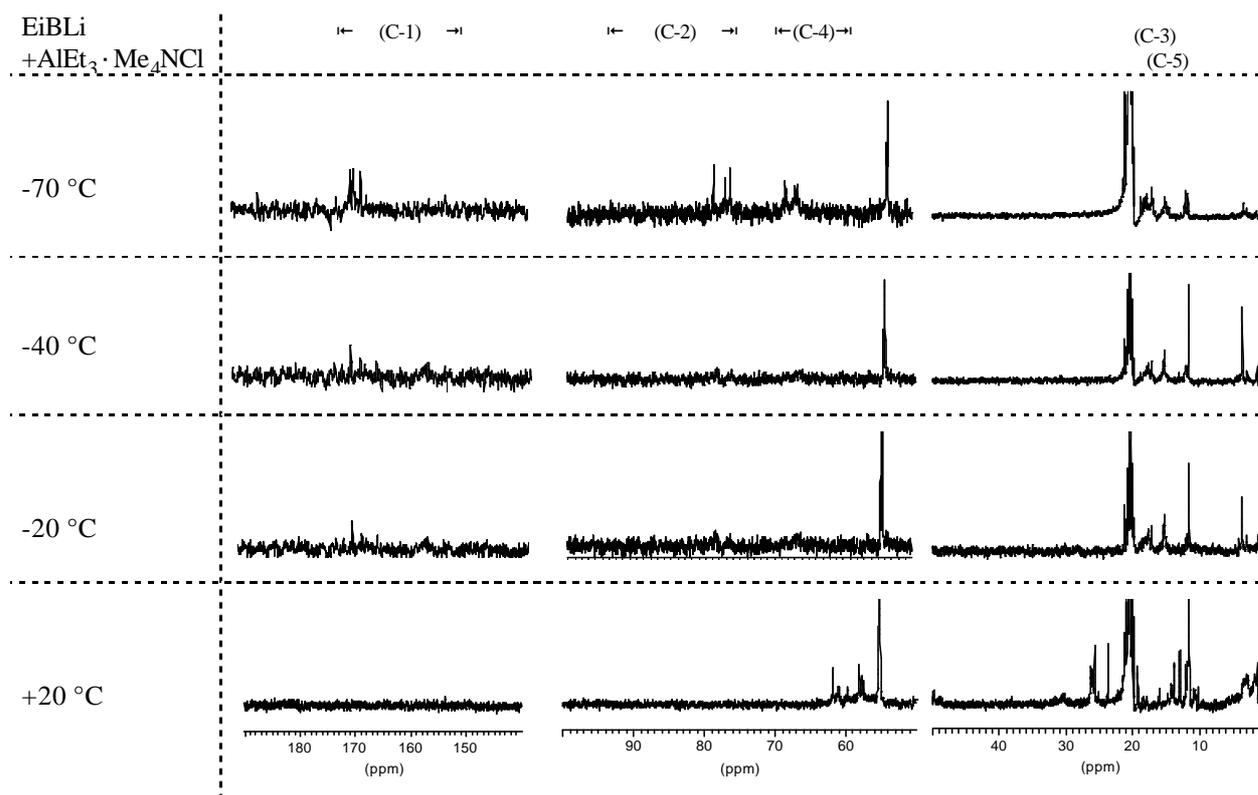
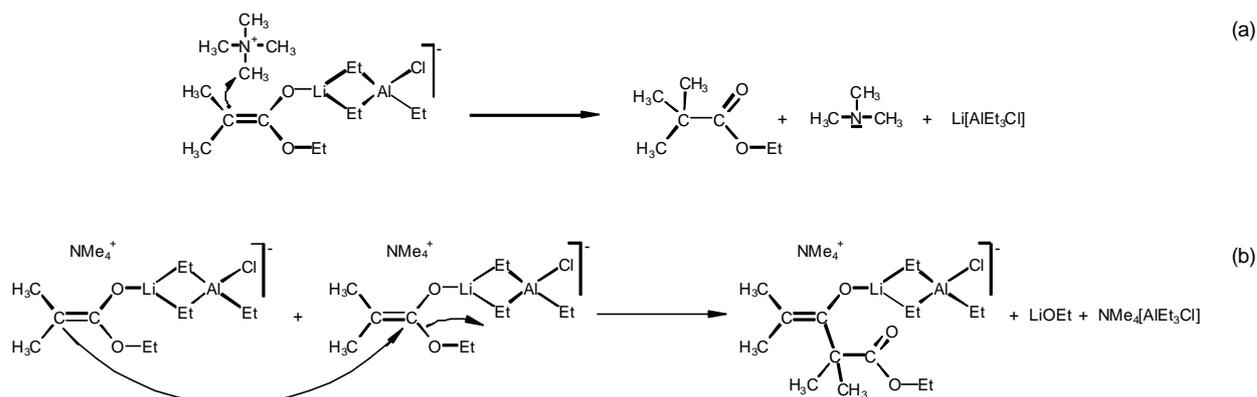


Abb. 4-65: ^{13}C -NMR-Spektren (100.6 MHz) von Ethyl- α -lithioisobutyrat und Triethylaluminium/Tetramethylammoniumchlorid in Abhängigkeit von der Temperatur in Toluol- d_6 ; Signalzuordnung gemäß Schema 4-4 und Tabelle 4-24.

Vergleicht man die ^{13}C -NMR-Spektren in Abhängigkeit von der Temperatur (Abb. 4-65), so wird im wesentlichen keine Veränderung in der Lage der Signale festgestellt. Es findet jedoch bei höherer Temperatur eine Signalverbreiterung statt, die auf eine zunehmende Austauschgeschwindigkeit der jeweiligen Komplexe untereinander zurückzuführen ist. So ist das Signal des C-1- und C-2-Kohlenstoffs im Rauschen der Messung verschwunden. Zudem werden Nebenreaktionen beobachtet, wenn die Probe längere Zeit bei $T = 20\text{ °C}$ aufbewahrt wird. Deutlich zu sehen sind Signale von Ethylisobutyrat bei 19.3 ppm und Ethylpivalat bei 26.2 ppm, die Signale der Carbonylgruppen dieser Verbindungen verschwinden ebenfalls im Rauschen. Ethylpivalat entsteht durch eine Methylierung des Ethyl- α -lithioisobutyrat in einer Reaktion mit dem Ammoniumsalz (Schema 4-17a). Das Signal des Nebenprodukts Trimethylamin ($\delta = 47.6\text{ ppm}$) kann nur schwer im Rauschen nachgewiesen werden. Weiterhin wäre es denkbar, daß eine Claisen-Kondensation zwischen zwei Esterenolaten stattfindet (Schema 4-17b). Mögliche Hinweise hierfür wären Signale der Methylgruppen (mehrere unterschiedlich starke Peaks zwischen $\delta = 20$ und 30 ppm) und des entstehenden Ethanolats ($\delta = 17.7$ und 57.7 ppm), die sich jedoch aus dem Rauschen der Grundlinie nur wenig hervorheben.



Schema 4-17: Abbruchreaktion von EiBLi: (a) Methylierung durch das Ammoniumsalz und (b) intermolekulare Claisen-Kondensation.

Auch in den ^6Li -NMR-Spektren (Abb. 4-66) beobachtet man ähnlich dem Spektrum von Ethyl- α -lithioisobutyrat (siehe Abb. 4-8) bei tiefer Temperatur noch eine Vielzahl an unterschiedlich gebundenen Lithiumatomen, wohingegen bei 20°C die Signale koaleszieren und nur noch ein Peak mit einer kleinen Schulter zu sehen ist. Eine Temperaturerhöhung bewirkt demnach keine Neubildung anderer Spezies, sondern fördert nur einen schnellen Austausch der Spezies untereinander.

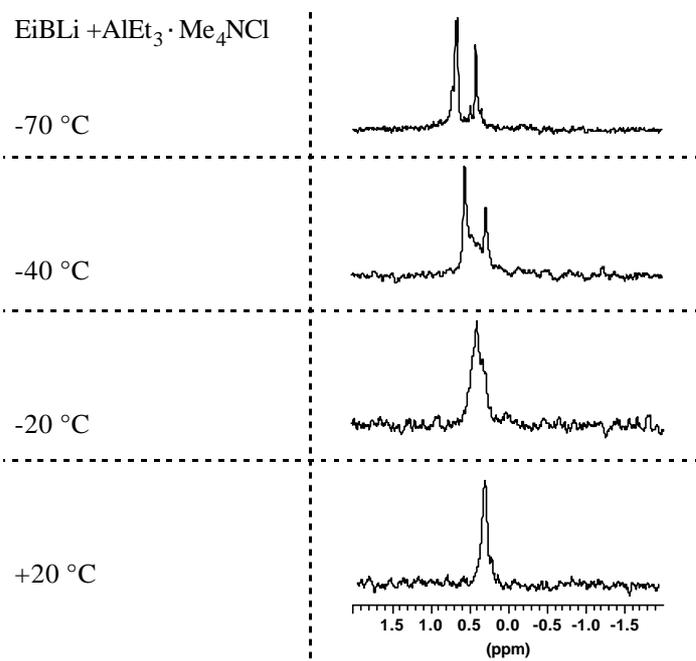


Abb. 4-66: ^6Li -NMR-Spektren (58.9 MHz) von Ethyl- α -lithioisobutyrat und Tetramethylammoniumchlorid/Triethylaluminium (1:1-Komplex) in Abhängigkeit von der Temperatur in Toluol- d_8 ; Signalzuordnung gemäß Tabelle 4-24.

Tabelle 4-23: ^{13}C -NMR-Signale (100.6 MHz) und ^6Li -NMR-Signale (58.9 MHz) einer Probe aus Ethyl- α -lithioisobutyrat und Triethylaluminium/Tetramethylammoniumchlorid (1:1-Komplex) in Abhängigkeit von der Temperatur in Toluol- d_8 aus Abb. 4-65 und Abb. 4-66 (δ/ppm).

T/°C	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	Al-CH ₂	Al-CH ₃	N-CH ₃	^6Li
-70	158.2	76.5	17.0	66.7	14.7	2.9	11.8	53.5	0.34
	158.8	77.1	17.2	67.1	15.0	3.4	12.2	53.7	0.41
	159.0	78.8	17.9	68.4	15.3				0.48
		79.0	18.2						0.65
			18.4						
		18.8							
-40	157.9	76.4	17.2	66.8	15.4	1.4	11.7	54.1	0.28
	158.3	77.1	17.7	68.4		2.9	12.0	54.3	0.38
	158.4	78.0	17.9			3.6	12.1		0.46
	159.0	78.8	18.4						0.55
			18.8						
-20	157.4	76.4	17.1	66.3	15.4	1.4	11.6	54.1	0.33
	158.2	78.2	17.7	66.7		2.9	11.9	54.6	0.40
	158.5	78.6	18.3	67.2		3.6	12.1		
	159.2	79.3	18.6	68.4		4.1			
			18.9	69.1					
+20	153.9	76.5	17.7	49.8	13.0	1.4	10.8	(47.4)	0.22
		78.4	18.5	57.7	13.8	1.7	11.6	(48.9)	0.31
			19.3	58.1	13.9	2.9	11.8	55.1	
			23.8	59.7	14.2	3.5	12.0	55.3	
			25.7	61.0	16.0				
			26.2	61.7					

Eine weitere Meßreihe in Abhängigkeit von der Temperatur wurde mit einer Mischung aus 2:1-Komplex und Ethyl- α -lithioisobutyrat durchgeführt. Bei $T = -70\text{ }^\circ\text{C}$ werden hier die chemischen Verschiebungen von Ethyl- α -lithioisobutyrat und einem 2:1-Komplex mit dem Esterenolat gleichzeitig gefunden; in den vorangegangenen Messungen (vergleiche Abb. 4-61) wurde jeweils hauptsächlich die eine oder die andere Spezies beobachtet. Dies läßt auf ein empfindliches Gleichgewicht zwischen diesen Spezies schließen. Bei Temperaturerhöhung werden die Signale breiter. Die Peaks des Esterenolats verschwinden bis auf die der C-3- sowie der C-5-Kohlenstoffatome bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ sogar im Rauschen. Daß diese Verschiebung eines Gleichgewichtszustandes irreversibel ist, beweist die erneute Abkühlung auf $-70\text{ }^\circ\text{C}$. Trotz langer Meßzeit gehen die Signale des Esterenolats (C-1 und C-2) wiederum im Rauschen unter. Zuletzt wird die Probe auf Raumtemperatur erwärmt und vermessen. Das Spektrum zeigt Signale von Abbruchprodukten der Komponenten (EiB: 19.3 ppm, MPiv 26.5 ppm).

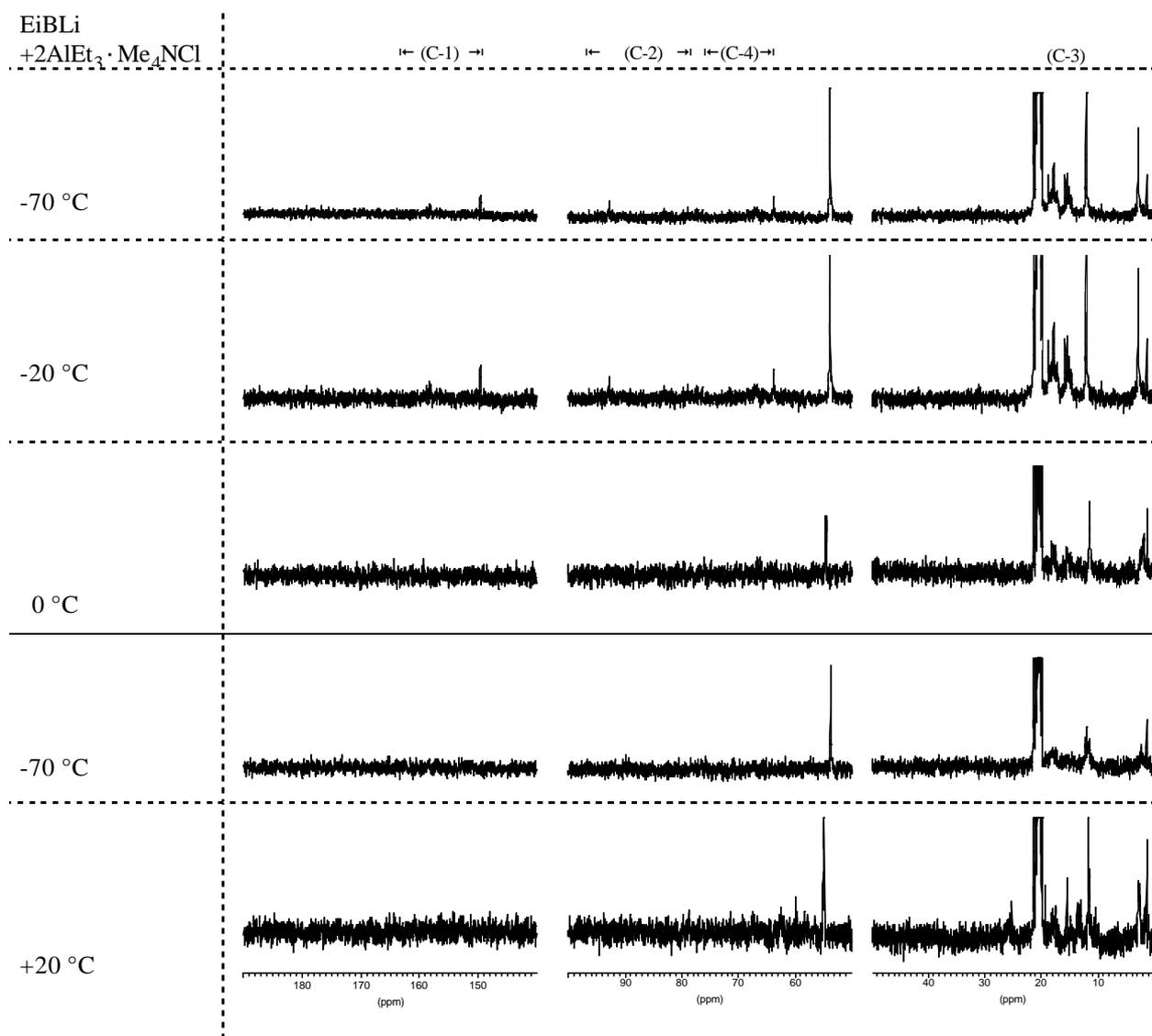


Abb. 4-67: ^{13}C -NMR-Spektren (100.6 MHz) von Ethyl- α -lithioisobutyrat und Triethylaluminium/Tetramethylammoniumchlorid (2:1-Komplex) in Abhängigkeit von der Temperatur in Toluol- d_6 ; Signalzuordnung gemäß Schema 4-4 und Tabelle 4-24.

Die ^6Li -NMR-Spektren dieser Meßreihe ergänzen die Ergebnisse der ^{13}C -NMR-Untersuchungen. Sie zeigen die Bildung einer neuen Spezies durch die Temperaturerhöhung. Wiederum werden zwei typische Signallagen beobachtet, wie sie auch bei vorangegangenen Messungen erhalten wurden (siehe Abb. 4-62). Bei 0 °C werden die Spektren breit. Die folgende Temperaturerniedrigung bestätigt erneut die Irreversibilität des Gleichgewichts zur Bildung dieser neuen Spezies. Die Messung bei Raumtemperatur zeigt trotz langer Meßzeit ein wenig aufgelöstes Spektrum, was möglicherweise auf die Zersetzung des Komplexes zurückzuführen ist.

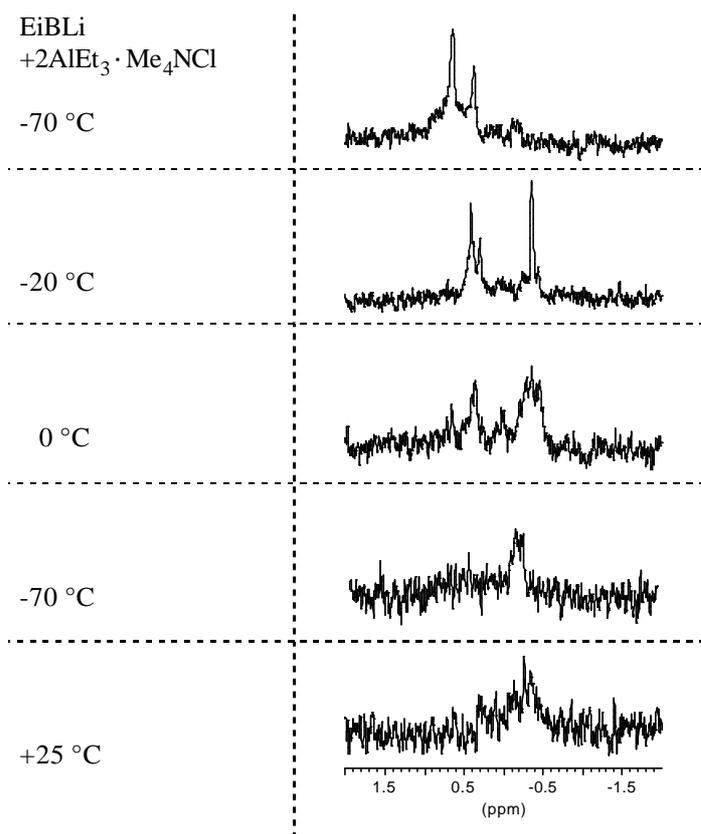


Abb. 4-68: ${}^6\text{Li}$ -NMR-Spektren (58.9 MHz) von Ethyl- α -lithioisobutyrat und Triethylaluminium/Tetramethylammoniumchlorid (2:1-Komplex) in Abhängigkeit von der Temperatur in Toluol- d_6 ; Signalzuordnung siehe Tabelle 4-24.

Tabelle 4-24: ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Signale (100.6 MHz) und ${}^6\text{Li}$ -NMR-Signale (58.9 MHz) einer Probe aus Ethyl- α -lithioisobutyrat und Triethylaluminium/Tetramethylammoniumchlorid (2:1-Komplex) in Abhängigkeit von der Temperatur in Toluol- d_6 aus Abb. 4-67 und Abb. 4-68 (δ/ppm).

T/°C	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	Al-CH ₂	Al--CH ₃	N-CH ₃	${}^6\text{Li}$
-70	149.6	77.3	17.1	63.7	14.7	1.4	12.0	53.6	-0.10
	158.1	78.8	17.8	66.8	15.1	2.8		53.8	0.38
	158.4	92.8	18.5	67.1	15.3				0.64
	158.9		18.7						
-20	149.6	76.4	17.1	53.7	14.7	1.4	12.0	53.6	-0.35
	158.1	77.3	17.9	66.8	15.1	2.8		53.8	0.30
	158.4	78.9	18.0	67.1	15.3				0.42
	158.9	79.6	18.1		15.8				0.71
		92.8	18.5						
		18.8							
0	149.0	76.0	17.5	63.2	14.8	1.3	11.4	54.4	-0.45
	155.7	78.4	17.6	66.3	15.3	2.2		54.5	-0.35
	159.3	79.7	18.0	66.6	15.5			54.6	-0.29
		91.8	18.1						0.03
									0.37
									0.66
-70	-	75.7	17.5	61.8	13.4	1.4	11.4	53.6	-0.25
		78.4	19.0	67.1	14.6	2.3	12.0		-0.15
		89.8	19.2	69.7	15.4				0.46
				70.8	15.8				
+25	-	26.5	17.1	57.7	13.1	1.4	11.5	(47.9)	-0.34
		71.4	17.5	59.9	13.3	2.7	11.7	54.8	-0.26
		76.9	18.0	62.4	13.7			54.9	0.31
		78.8	18.1	67.5	14.9			55.0	
		79.8	19.3		15.4				

4.3.2.4 Einfluß von Pivalinsäuremethylester auf das Initiierungssystem

Abschließend sollte der Einfluß von Methylpivalat, dem Modell für die PMMA-Polymerkette auf das Initiierungssystem untersucht werden. Durch die Zugabe von Methylpivalat zu einer Mischung aus Ethyl- α -lithioisobutyrat und Triethylaluminium/Tetramethylammoniumchlorid-Komplex wird die Reaktionslösung während der Polymerisation besser simuliert, da zusätzliche, vom Initiator verschiedene Estergruppen in der Lösung vorhanden sind. Zunächst werden jedoch die Auswirkungen der Komplexe auf Methylpivalat betrachtet. Gegenüber Methylpivalat ist der 1:1-Komplex stabil und es ist nur ein geringer Tieffeldshift des Carbonylkohlenstoffs zu beobachten. Der 2:1-Komplex spaltet jedoch ein Äquivalent Aluminiumalkyl ab, welches mit Methylpivalat koordiniert, wie am C-1- ebenso wie am C-4-Kohlenstoff zu erkennen ist (siehe auch Abb. 4-6).

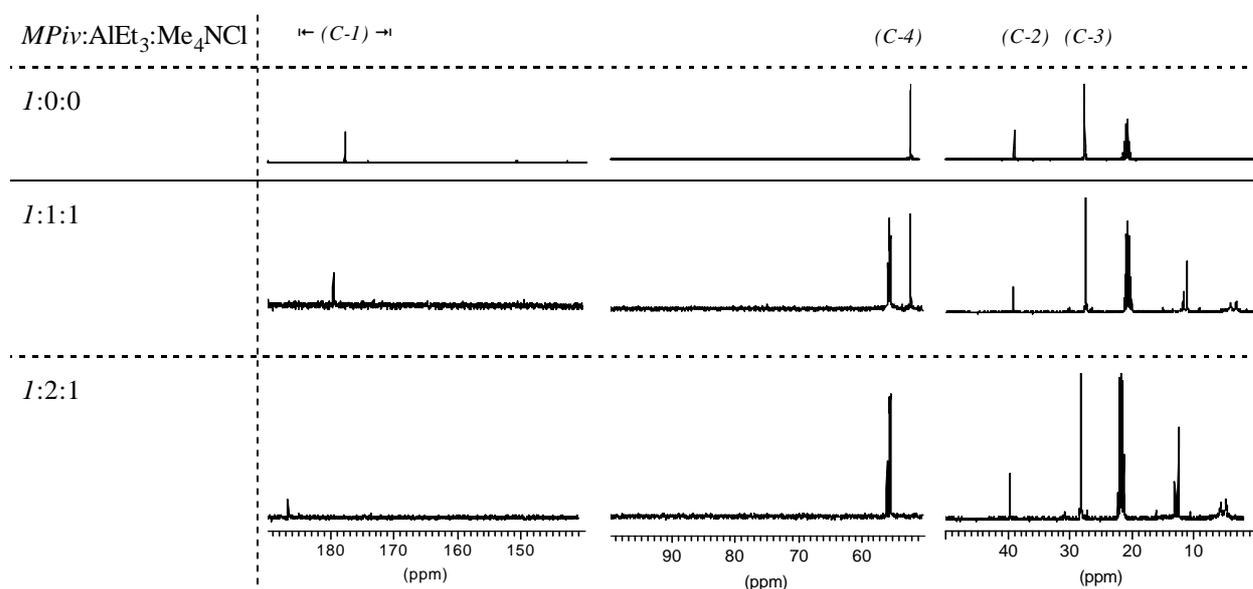


Abb. 4-69: ^{13}C -NMR-Spektren (100.6 MHz) von Mischungen aus Methylpivalat und Triethylaluminium/Tetramethylammoniumchlorid bei $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ in Toluol- d_6 ; Signalzuordnung gemäß Abb. 4-25 und Tabelle 4-21.

Addiert man nun zu den Mischungen aus Ethyl- α -lithioisobutyrat und 1:1- bzw. 2:1-Komplex jeweils Methylpivalat, so findet man wiederum größtenteils das C-1-Signal einer Spezies bei ca. 153 ppm, wie es schon zuvor in den Spektren des 1:1-Komplexes mit Ethyl- α -lithioisobutyrat detektiert wurde. Die chemische Verschiebung der C-2- und C-4-Kohlenstoffatome dieser Spezies ist weniger deutlich zu beobachten. Ähnlich wie bei der Mischung von Ethyl- α -lithioisobutyrat mit Methylpivalat werden die Signale der Spektren ansonsten außerordentlich scharf. Dies läßt den Verdacht zu, daß die Ursache hierfür wieder eine Koordination von Methylpivalat an das Lithiumatom ist. In der Mischung des 1:1-Komplexes mit Ethyl- α -lithioisobutyrat und Methylpivalat bleiben die chemischen Verschiebungen im Vergleich zu reinem Methylpivalat nahezu unverändert.

Das ^6Li -NMR-Spektrum zeigt auch die Peaklagen, wie sie für die Mischung von Ethyl- α -lithioisobutyrat und Methylpivalat gefunden werden. Zusätzlich taucht ein tieffeldverschobener Peak auf, der jedoch nicht zugeordnet werden kann und bisher nur im Spektrum von $\text{EiBLi}/3(\text{AlEt}_3 \cdot \text{Me}_4\text{NCl})$ in Abb. 4-62 andeutungsweise zu sehen war.

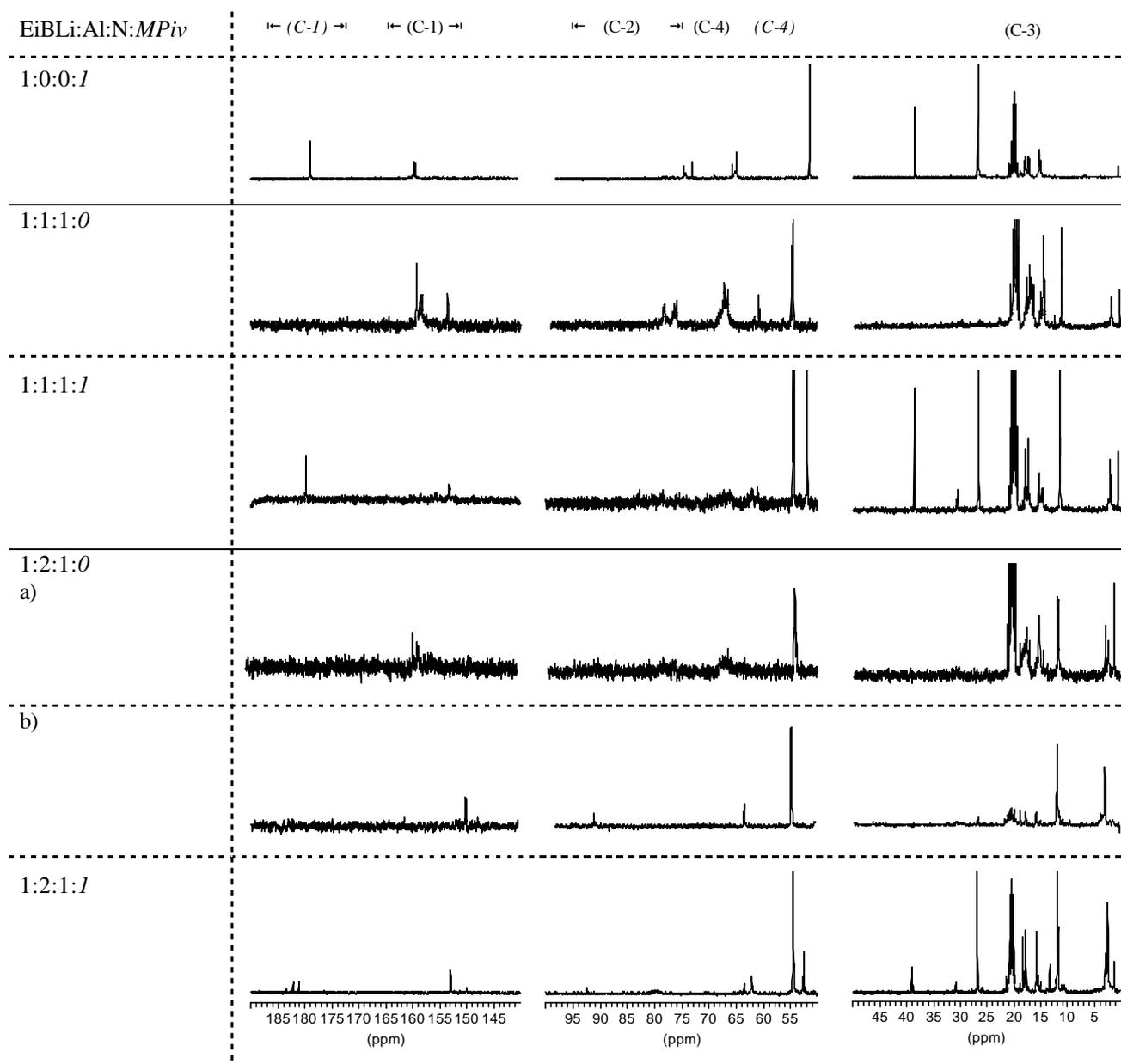


Abb. 4-70: ^{13}C -NMR-Spektren (100.6 MHz) von Mischungen aus Ethyl- α -lithioisobutyrat, Methylpivalat und Triethylaluminium/Tetramethylammoniumchlorid (Al/N) bei $T = -20\text{ }^\circ\text{C}$ in Toluol- d_8 ; Signalzuordnung gemäß Schema 4-4, Abb. 4-25 und Tabelle 4-25; ergänzend werden Spektren aus Abb. 4-61 aufgeführt.

Das Spektrum des 2:1-Komplexes mit Ethyl- α -lithioisobutyrat und Methylpivalat zeigt größtenteils die chemischen Verschiebungen des Komplexes $[\text{EiBLi} \cdot \text{AlEt}_3\text{Cl}]\text{NMe}_4$. So ist die charakteristische Verschiebung des Carbonylkohlenstoff des Esterenolats bei 153.2 ppm und in geringem Maße die des Komplexes $[\text{EiBLi} \cdot \text{AlEt}_3\text{Cl} \cdot \text{AlEt}_3]\text{NMe}_4$ bei 150.1 ppm zu sehen. Analog wird beim C-2-Kohlenstoffatom ein kleiner Peak bei 92.4 ppm und ein intensiveres, jedoch breiteres

Signal bei 79.8 ppm detektiert. Eine vollständige Spaltung des 2:1-Komplexes und die Koordination des Aluminiumalkyls an die Estergruppen von Methylpivalat tritt aber nicht auf, da der Tieffeldshift der Carbonylgruppe und des C-4-Kohlenstoffatoms von Methylpivalat geringer ausfällt als in der Messung von Methylpivalat und 2:1-Komplex beobachtet wird.

Vielmehr ist es wiederum wahrscheinlicher, daß alle Komponenten in ähnlicher Weise wie der dimere Esterenolat/Aluminiumalkyl-Komplex in Gegenwart von Methylpivalat (siehe Abb. 4-30) an einem gemeinsamen Komplex beteiligt sind. Dafür spricht auch das ^6Li -NMR-Spektrum, das im Vergleich zu den drei Signalen der Mischung aus Esterenolat, 1:1-Komplex und Methylpivalat nur noch einen Peak aufweist, der etwas hochfeldverschoben ist.

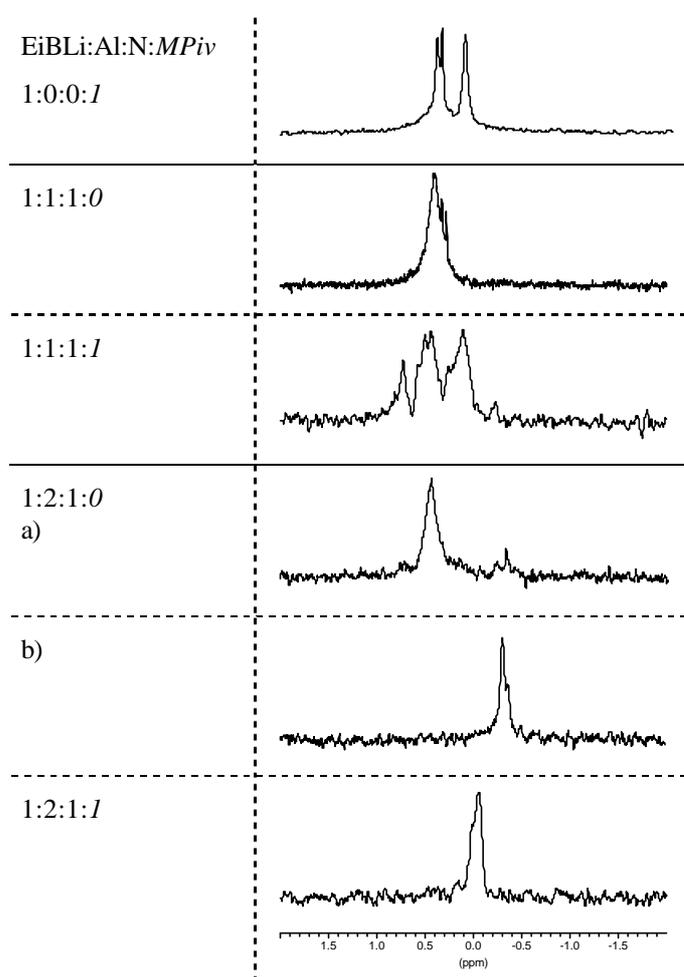


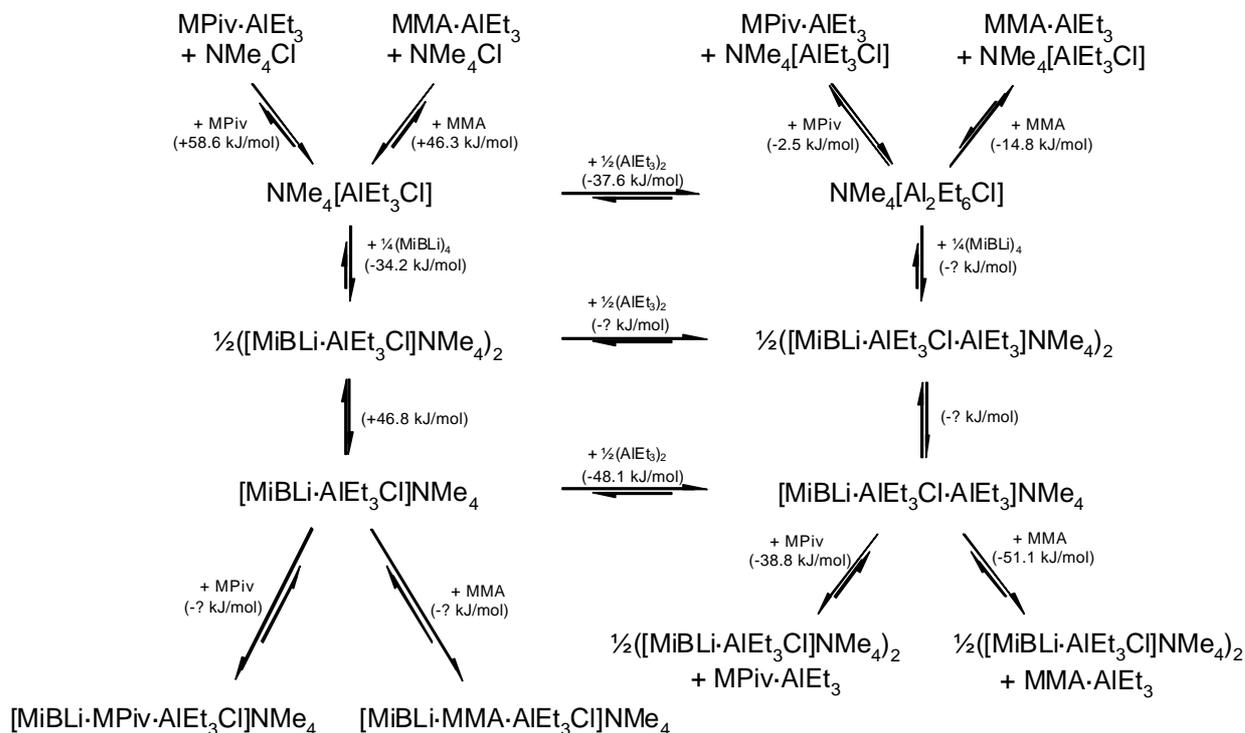
Abb. 4-71: ^6Li -NMR-Spektren (58.9 MHz) von Mischungen aus EiBLi, MPiv und $n\text{AlEt}_3 \cdot \text{Me}_4\text{NCl}$ ($n = 1, 2$) bei $T = -20^\circ\text{C}$ in Toluol- d_8 ; Signalzuordnung gemäß Tabelle 4-25; ergänzend werden Spektren aus Abb. 4-62 aufgeführt.

Tabelle 4-25: ^{13}C -NMR-Signale (100.6 MHz) und ^6Li -NMR-Spektren (58.9 MHz) von Mischungen aus Ethyl- α -lithioisobutytrat, Methylpivalat und Triethylaluminium/Tetramethylammoniumchlorid (Al/N) bei $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ und $-20\text{ }^\circ\text{C}$ in Toluol- d_8 aus Abb. 4-69, Abb. 4-70 und Abb. 4-71 (δ/ppm).

EiBLi:Al:N:MPiv	T/ $^\circ\text{C}$	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	Al-CH ₂	Al-CH ₃	N-CH ₃	^6Li
0:0:0:1	25	177.5	38.7	27.3	51.2					
0:1:1:1	25	179.5	39.0	27.4	52.0		2.9	10.9	55.3	
							3.8	11.4		
0:2:1:1	25	186.6	40.1	26.5	55.3		1.6	9.6	55.8	
							2.6	10.6		
1:0:0:1	-20	159.3	74.0	19.3	65.8	15.4				0.12
		159.4	75.3	18.4	65.9	15.7				0.35
			75.6	17.8	66.4	15.8				0.40
				17.7						
		178.9	38.7	27.0	51.7					
1:1:1:0	-20	153.5	76.4	17.1	60.8	15.3	1.3	11.6	54.3	0.28
		158.6	76.9	17.9	63.6	15.9	1.5	11.9	54.7	0.33
		159.3	78.7	18.4	66.7		2.9	12.1		0.40
			79.5	18.9	67.2		3.6			
					68.5					
1:1:1:1	-20	153.3	77.8	17.8	61.3	15.1	1.3	11.9	54.6	0.12
				17.9		15.4	2.7	12.0		0.45
				18.3		15.6				0.50
				18.5		15.9				0.72
		180.1	38.8	26.9	52.1					
1:2:1:0	-20	158.4	76.4	17.0	66.7	14.6	1.3	11.8	54.0	-0.31
a)		158.7	76.9	17.7	67.3	15.3	2.4	11.9	54.3	0.46
		159.2	78.7	18.2	67.8	15.8	2.9		54.5	
				18.4	68.2					
				18.7						
b)	-20	150.0	92.6	17.9	63.6	15.1	1.4	10.9	54.6	-0.36
				18.8		15.9	2.1	11.5		-0.31
							2.9	11.9		
							3.7			
1:2:1:1	-20	150.1	79.8	17.7	62.2	15.1	1.3	11.7	54.6	-0.06
		153.2	92.4	17.8	63.6	15.4	2.5	12.0		
				18.2		15.5	3.0	13.3		
				18.3		15.8				
		181.2	38.9	26.8	52.5					
		182.2								
		183.5								

Aufgrund der hohen Anzahl von Atomen in den Komplexen $[\text{MiBLi} \cdot \text{MPiv} \cdot \text{AlEt}_3\text{Cl}]\text{NMe}_4$ und $[\text{MiBLi} \cdot \text{MPiv} \cdot \text{AlEt}_3\text{Cl} \cdot \text{AlEt}_3]\text{NMe}_4$ sind diese bei den quantenchemischen Berechnungen nicht berücksichtigt worden. Es kann jedoch davon ausgegangen werden, daß die Koordination von Methylpivalat am Lithiumatom ähnlich wie beim 1:1-Komplex aus Methyl- α -lithioisobutytrat und Aluminiumalkyl zu einem Energiegewinn führt und damit zur Stabilisierung des Komplexes beiträgt. Mit den vorhandenen Bildungsenergien kann man jedoch die Aufspaltung des Dimeren $([\text{MiBLi} \cdot \text{AlEt}_3\text{Cl}]\text{NMe}_4)_2$ bzw. des 1:1-Komplexes durch Methylpivalat ($\Delta E = +59\text{ kJ/mol}$) ausschließen. Hingegen ist die Koordination des Aluminiumalkyls an Methylpivalat energetisch begünstigt, wenn vom Komplex $[\text{MiBLi} \cdot \text{AlEt}_3\text{Cl} \cdot \text{AlEt}_3]\text{NMe}_4$ ($\Delta E = -39\text{ kJ/mol}$) ausgegangen wird. Dementsprechend ist auf jeden Fall ein Energiegewinn zu erwarten, wenn Methylpivalat zum

Initiierungssystem hinzugefügt wird und sich komplexe Strukturen aus den einzelnen Komponenten bilden, wie dies auch die NMR-Untersuchungen gezeigt haben.



Schema 4-18: Übersicht der berechneten Bildungsenergien des Reaktionssystems bestehend aus MiBLi, Triethylaluminium/Tetraethylammoniumchlorid-Komplexen und Methylpivalat.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß wie in den kinetischen Untersuchungen vermutet die ¹³C- und ⁶Li-NMR-Messungen ein komplexes und vielschichtiges Bild des Polymerisationssystems aufzeigen. Dabei sind die unterschiedlichen aktiven Spezies in empfindlichen Gleichgewichtssystemen miteinander verknüpft. Bei Untersuchung des Initiierungssystems Ethyl- α -lithioisobutyrat mit 1:1- bzw. 2:1-Komplex aus Aluminiumalkyl und Tetraalkylammoniumsalz werden jeweils unterschiedliche Spezies beobachtet, die sich jedoch nur langsam aus dem Esterenolat bilden. Nach den quantenchemischen Berechnungen müßten sich diese Komplexe, die zudem höher aggregiert ($([\text{EiBLi} \cdot \text{AlEt}_3\text{Cl}]\text{NMe}_4)_2$ und $([\text{EiBLi} \cdot \text{AlEt}_3\text{Cl} \cdot \text{AlEt}_3]\text{NMe}_4)_2$) sein sollten, aber spontan bilden. Daß sich die Gleichgewichtslagen der aktiven Spezies in der Initiierungslösung zum einen und der Polymerisationslösung zum andern stark verschieben, wird durch die Messungen mit Methylpivalat, dem kleinsten Modell einer PMMA-Polymerkette bewiesen. Für das Esterenolat werden hauptsächlich chemische Verschiebungen für eine aktive Spezies beobachtet. Methylpivalat bzw. im allgemeinen Ester-carbonylgruppen (auch die des Monomers) wirken zusätzlich stabilisierend auf das aktive Kettenende. Da mit steigendem Umsatz Monomer-Estergruppen in Polymer-Estergruppen umgewandelt werden, kann sich im Verlauf der Reaktion eine Verschiebung der Komplex-Strukturen ergeben. Dies könnte dann auch die in den kinetischen Versuchen beobachteten Zeit-Umsatz-Kurven erklären, die einen Knick und unterschiedliche Polymerisationsgeschwindigkeiten aufzeigen.

Bei tiefen Temperaturen bilden sich die Komplexe aus Ethyl- α -lithioisobutyrat und 1:1- bzw. 2:1-Komplex aus Aluminiumalkyl und Ammoniumsalz nur langsam, sie liegen außerdem im Gleichgewicht mit dem reinen Esterenolat vor. Es ist davon auszugehen, daß ab einer Temperatur von 0 °C Zersetzung der Komplexe bzw. Nebenreaktionen auftreten.

Die von *Schlaad* aus kinetischen Untersuchungen mit Methylmethacrylat postulierte Bildung von Ammonium-Enolaten (EiBNMe_4) nach Abspaltung von $\text{Li}[\text{AlEt}_3\text{Cl}]$ ¹⁶⁷ ist nicht nachzuweisen; schon geringe Mengen dieser äußerst reaktiven Spezies könnten jedoch die Kinetik des Polymerisationssystems entscheidend beeinflussen.

4.4 Polymerisation mit Aluminiumalkyl/Cäsiumfluorid-Komplexen

Wie in Kapitel 4.3.1.1 gezeigt wurde, eignet sich auch ein Aluminiumalkyl/Cäsiumfluorid-Komplex für die kontrollierte anionische Polymerisation von n-Butylacrylat. Das Ersetzen des Tetraalkylammoniums durch ein Alkaliion im Komplex schließt grundsätzlich Nebenreaktionen wie die Hofmann-Eliminierung oder Alkylierung aus, so daß eine kontrollierte Polymerisation eventuell auch bei höherer Temperatur möglich sein sollte. Deshalb handelt dieses Kapitel von der anionischen Polymerisation in Gegenwart von Aluminiumalkyl/Cäsiumfluorid-Komplexen.

Als Basis für die weiteren Untersuchungen dienen die schon erwähnten orientierenden Experimente, bei denen sich die Kombination aus Triisobutylaluminium und Cäsiumfluorid als günstig für Reaktionskontrolle und Molekulargewichtsverteilungen der synthetisierten Polymere erwiesen hat. Die Polymerisation des 1:1-Komplexes mit Ethyl- α -lithioisobutyrat liefert eine lineare Zeit-Umsatz-Kurve nach erster Ordnung. Ähnlich der Polymerisation mit Tetraalkylammoniumsalzen steigt die Polymerisationsgeschwindigkeit unter Verwendung des 2:1-Komplexes aus Triisobutylaluminium und Cäsiumfluorid an, die Zeit-Umsatz-Kurve nach erster Ordnung ist jedoch nach oben gekrümmt (Abb. 4-72).

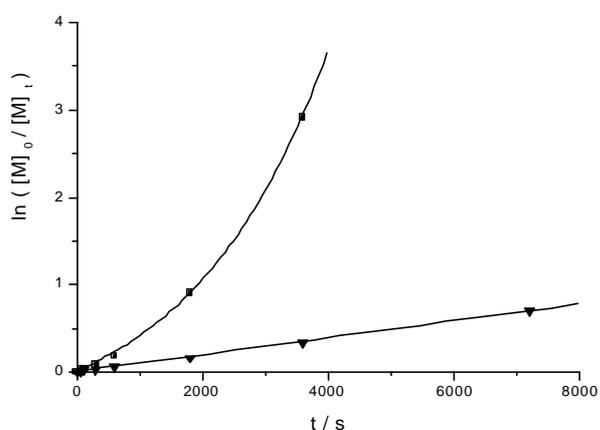


Abb. 4-72: Zeit-Umsatz-Kurven für die Polymerisation von nBuA mit $\text{EiBLi/Cs}[\text{AlBu}_3\text{F}]$ (▼) und $\text{EiBLi/Cs}[\text{Al}_2\text{Bu}_6\text{F}]$ (■) in Toluol bei -78 °C. $[\text{EiBLi}]_0 = 4.9 \cdot 10^{-4}$ mol/l, $[\text{nBuA}]_0 = 0.234$ mol/l, $[\text{CsF}] = 1.7 \cdot 10^{-3}$ mol/l, $[\text{AlBu}_3] = 3.5/1.8 \cdot 10^{-3}$ mol/l.

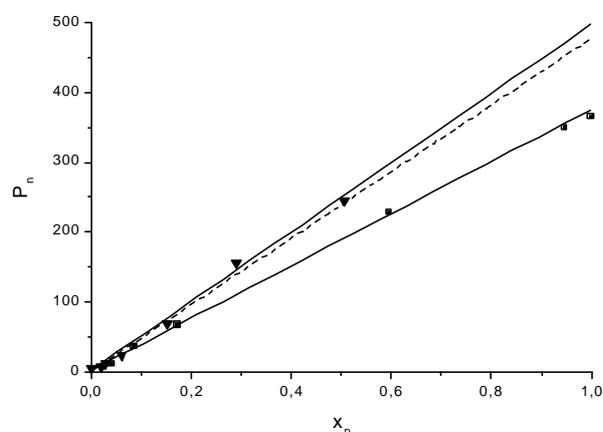


Abb. 4-73: Auftragung des Zahlenmittels des Polymerisationsgrads gegen den Monomerumsatz für die Polymerisation von nBuA mit $\text{EiBLi/Cs}[\text{AlBu}_3\text{F}]$ (▼, $f = 0.97$) und $\text{EiBLi/Cs}[\text{Al}_2\text{Bu}_6\text{F}]$ (■, $f = 1.28$) in Toluol bei -78 °C aus Abb. 4-72. (---) berechneter Polymerisationsgrad.

Trotz Induktionsperiode sind beide Auftragungen des Zahlenmittels des Polymerisationsgrads gegen den Monomerumsatz linear. Für den 2:1-Komplex wird wie bei der Polymerisation mit Tetraalkylammoniumsalzen eine erstaunlich hohe Initiatoreffektivität ($f > 1$) beobachtet, für die es zunächst keine Erklärung gibt. Aufgrund der Linearität der Auftragung in Abb. 4-74 kann eine mögliche Übertragungsreaktion ausgeschlossen werden. Es wäre hier ebenso wie im vorangegangenen Kapitel denkbar, daß der Komplex aus Triisobutylaluminium und Cäsiumfluorid in ähnlicher Art und Weise zu einer zusätzlichen Initiierung von Polymerketten führen könnte. Weiterhin durchläuft der Polydispersitätsindex in der Auftragung gegen den Monomerumsatz ein Maximum und nimmt dann mit steigendem Monomerumsatz ab. Es werden überwiegend ataktische Polymere ($mm:mr:rr \approx 0.22:0.45:0.33$; $\rho = 1.10$) mit enger Molekulargewichtsverteilung erhalten, so daß von einer kontrollierten, wenn nicht sogar lebenden Polymerisation gesprochen werden kann.

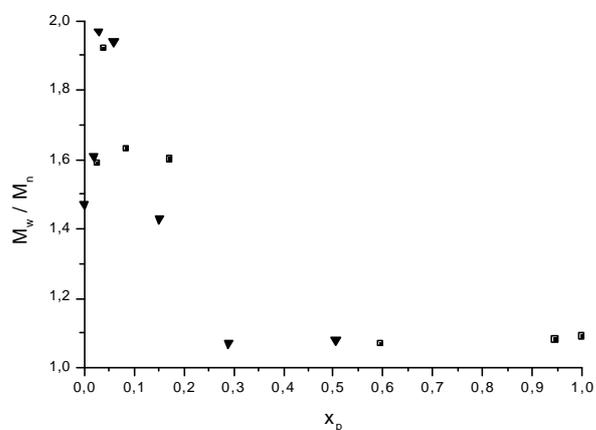


Abb. 4-74: Auftragung des Polydispersitätsindex gegen den Monomerumsatz für die Polymerisation von nBuA mit EiBLi/Cs[AlBu₃F] (▼) und EiBLi/Cs[Al₂Bu₆F] (■) in Toluol bei -78 °C aus Abb. 4-72.

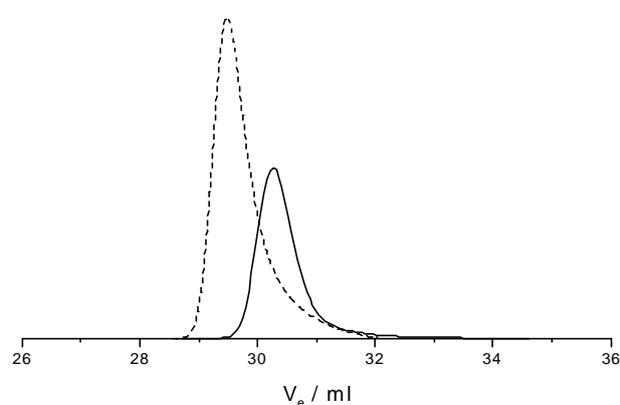


Abb. 4-75: GPC-Eluogramme mit EiBLi/Cs[AlBu₃F] (---) und EiBLi/Cs[Al₂Bu₆F] (—) erhaltener Poly(n-butylacrylate) (bei $x_{p,max}$, siehe Abb. 4-72). (---) $M_n = 47000$, $M_w/M_n = 1.09$; (—) $M_n = 31600$, $M_w/M_n = 1.08$.

Tabelle 4-26: Anionische Polymerisation von nBuA mit EiBLi/Cs[Al_nBu_{3n}F] ($n = 1, 2$) in Toluol bei -78 °C EiBLi: Einfluß von 1:1- und 2:1-Komplex auf Reaktionskinetik und Molekulargewichtsverteilungen der Polymere, [EiBLi]₀ = $4.9 \cdot 10^{-4}$ mol/l, [nBuA]₀ = 0.234 mol/l, [AlBu₃] = $1.8/3.5 \cdot 10^{-3}$ mol/l, [CsF] = $1.7 \cdot 10^{-3}$ mol/l. Verwendete Abkürzungen: siehe Tabelle 4-1.

Al:Cs:Li	k / $10^{-3} s^{-1}$	k' / $10^{-3} s^{-1}$	f	$[P^*]$ / $10^{-4} mol/l$	k / $mol^{1/2} s^{-1}$	k' / $mol^{1/2} s^{-1}$	x_p	M_n	M_w/M_n
3.6:3.5:1	1.0	-	0.99	4.5	0.22	-	0.51	31600	1.08
7.1:3.5:1	1.5	25.9	1.28	6.3	0.24	4.1	1.00	47000	1.09

Auch hier ist der Verdacht begründet, daß in den unterschiedlichen Stadien der Polymerisation verschiedene aktive Spezies die Polymerisationsgeschwindigkeiten entscheidend beeinflussen. Je nach stöchiometrischem Verhältnis der Komponenten könnten sich analog der Polymerisation mit Tetraalkylammoniumsalzen aktive Zentren bilden, die signifikante Unterschiede der Reaktivität bei der Monomeranlagerung besitzen würden. Weiterführende Informationen zum Mechanismus sollen durch ausführliche kinetische Untersuchungen mit Hilfe des 2:1-Komplexes aus Triisobutylaluminium und Cäsiumfluorid gewonnen werden.

4.4.1 Bestimmung der Reaktionsordnungen

In Gegenwart der Komplexe aus Triisobutylaluminium und Cäsiumfluorid werden bei unterschiedlichen Initiatorkonzentrationen jeweils nach oben gekrümmte Zeit-Umsatz-Kurven nach erster Ordnung beobachtet (Abb. 4-76). Die Konzentration der aktiven Polymerketten geht sowohl in der Anfangs- als auch in der Endsteigung mit erster Ordnung in das Geschwindigkeitsgesetz der Polymerisation von n-Butylacrylat ein (Abb. 4-77). Da das Zahlenmittel des Polymerisationsgrads jeweils mit dem Monomerumsatz linear zunimmt, ergibt sich daraus, daß die Anzahl der aktiven Zentren während der Polymerisation gleichbleibt. Ein langsame Initiierung erscheint somit unwahrscheinlich.

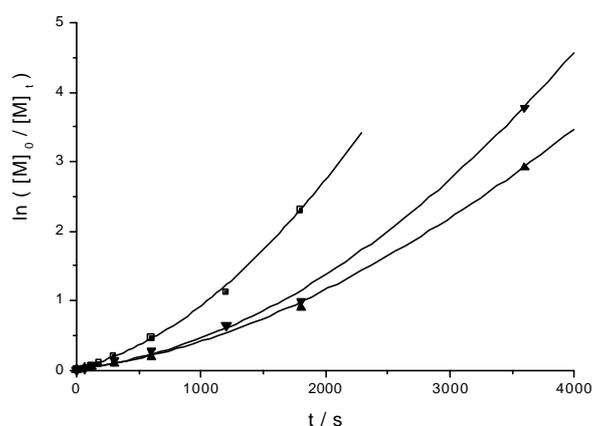


Abb. 4-76: Zeit-Umsatz-Kurven für die Polymerisation von nBuA mit EiBLi/Cs[Al₂Bu₆F] in Toluol bei -78 °C. Variation von [P*]. [EiBLi]₀ = 4.9 (▲), 9.8 (▼), 16.4·10⁻⁴ mol/l (■), [nBuA]₀ = 0.234 mol/l, [CsF] = 1.7·10⁻³ mol/l, [AlBu₃] = 3.5·10⁻³ mol/l.

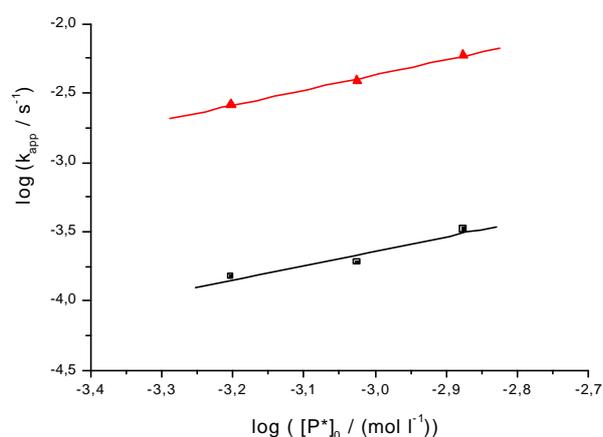


Abb. 4-77: Bestimmung der Reaktionsordnung bezüglich der Konzentration aktiver Zentren [P*]₀ durch doppellogarithmische Auftragung der aus Abb. 4-76 erhaltenen apparenten Geschwindigkeitskonstanten; Anfangssteigung k_{app} (■): 1.0 ± 0.3, Endsteigung k'_{app} (▲): 1.1 ± 0.1.

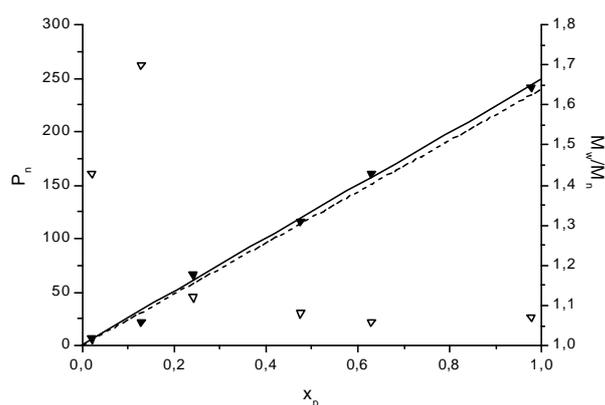


Abb. 4-78: Auftragung des Zahlenmittels des Polymerisationsgrads (▼) sowie des Polydispersitätsindex (▽) gegen den Monomerumsatz für die Polymerisation von nBuA mit EiBLi/Cs[Al₂Bu₆F] ([EiBLi]₀ = 9.8·10⁻⁴ mol/l, Abb. 4-76, ▼). (---) Berechneter Polymerisationsgrad.

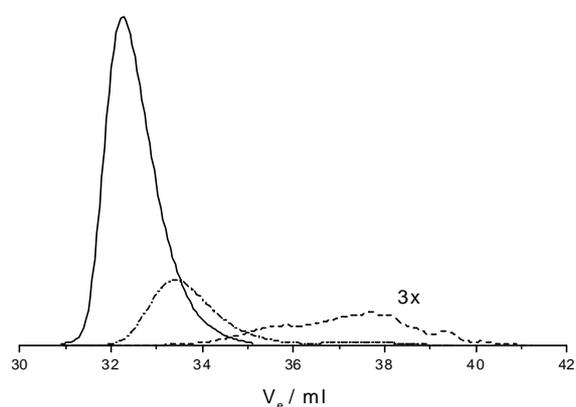
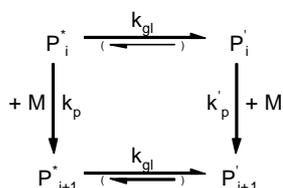


Abb. 4-79: GPC-Eluogramme der mit [EiBLi]₀ = 9.8·10⁻⁴ mol/l (Abb. 4-76, ▼) bei niedrigem Monomerumsatz erhaltenen Polymere. --- M_n = 920, M_w/M_n = 1.4 (x_p = 0.02); --- M_n = 2900, M_w/M_n = 1.7 (x_p = 0.07); — M_n = 8600, M_w/M_n = 1.12 (x_p = 0.24).

Tabelle 4-27: Anionische Polymerisation von nBuA mit $\text{EiBLi}/\text{Cs}[\text{Al}_2\text{Bu}_i\text{F}]$ in Toluol bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$. Einfluß der Initiatorkonzentration $[\text{EiBLi}]_0$ auf die Reaktionskinetik und die Molekulargewichtsverteilungen der Polymere, $[\text{nBuA}]_0 = 0.234\text{ mol/l}$, $[\text{CsF}] = 1.7 \cdot 10^{-3}\text{ mol/l}$, $[\text{AlBu}_3] = 3.5 \cdot 10^{-3}\text{ mol/l}$. Verwendete Abkürzungen: siehe Tabelle 4-1, k_{app} , k'_{app} : apparente Geschwindigkeitskonstanten der Anfangs- und Endsteigung.

$[\text{EiBLi}]_0$ / 10^{-4} mol^{-1}	Al:Cs:Li	k / 10^{-4} s^{-1}	k' / 10^{-4} s^{-1}	f	$[\text{P}^*]$ / 10^{-4} mol^{-1}	k / $\text{mol}^{\text{pl}}\text{ s}^{-1}$	k' / $\text{mol}^{\text{pl}}\text{ s}^{-1}$	x_{p}	M_n	M_w/M_n
4.9	7.1:3.5:1	1.5	25.9	1.28	6.3	0.24	4.1	1.00	47000	1.09
9.8	3.6:1.8:1	1.8	38.8	0.96	9.4	0.19	4.1	0.98	31100	1.07
16.4	2.1:1.0:1	3.3	59.4	0.81	13.3	0.25	4.4	0.90	20600	1.12

Eine mögliche Erklärung für die gemachten Beobachtungen könnte ein langsames Gleichgewicht unterschiedlich reaktiver Spezies sein, die sich im Verlauf der Reaktion in die reaktivere Spezies umlagern. Dieses Gleichgewicht ist aber noch schnell genug, so daß die Polymere enge Molekulargewichtsverteilungen aufweisen (Tabelle 4-27). Es liegt somit eine Konkurrenzreaktion zwischen Kettenwachstum und Gleichgewichtseinstellung vor. Die GPC-Eluogramme der bei niedrigem Monomerumsatz erhaltenen Polymere weisen zudem eine bimodale Molekulargewichtsverteilung auf, die bei späteren Proben nicht mehr zu beobachten ist (Abb. 4-79). Es läßt sich somit ein ähnliches kinetisches Modell aufstellen, wie es zuvor bereits in Kapitel 4.3.1.3 diskutiert wurde.



Schema 4-19: Vorgeschlagenes kinetisches Modell zur langsamen Isomerisierung zweier aktiver Spezies für die Polymerisation in Gegenwart von Triisobutylaluminium und Cäsiumfluorid.

Die gekrümmten Zeit-Umsatz-Kurven aus Abb. 4-76 können somit mit Hilfe von Gleichung (4-10) ausgewertet werden:

$$\ln \frac{[\text{M}]_0}{[\text{M}]_t} = \frac{k_{\text{app}} - k'_{\text{app}}}{k_{\text{gl}}} \cdot (1 - e^{-k_{\text{gl}} \cdot t}) + k'_{\text{app}} \cdot t, \quad (4-10)$$

mit $k_{\text{app}} = k_p \cdot [\text{P}^*]_0$ und $k'_{\text{app}} = k'_p \cdot [\text{P}^*]_0$ als Anfangs- und Endsteigungen der Zeit-Umsatz-Kurve.

Die Versuchsreihe zur Bestimmung der Reaktionsordnung bezüglich der Monomerkonzentration soll im folgenden nur kurz besprochen werden. Ähnlich wie in den zuvor diskutierten Polymerisationssystemen streuen die bestimmten Werte der Polymerisationsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Monomerkonzentration stark (Abb. 4-80), dennoch ist eine Reaktionsordnung von eins bezüglich der Monomerkonzentration wahrscheinlich. Sämtliche Polymere besitzen enge Molekulargewichtsverteilungen (Tabelle 4-28).

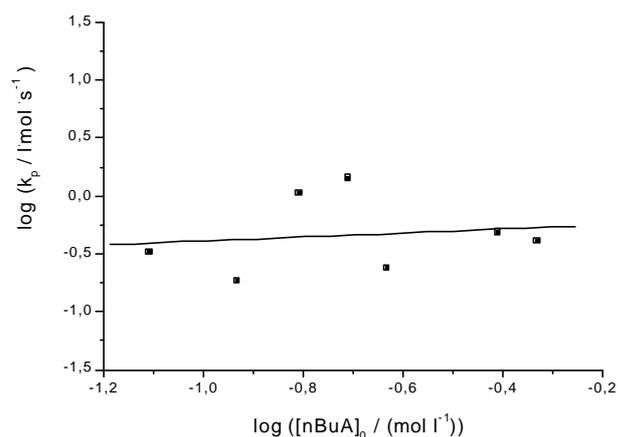


Abb. 4-80: Bestimmung der Reaktionsordnung bezüglich der Monomerkonzentration $[n\text{BuA}]_0$ durch doppelt-logarithmische Auftragung der aus Tabelle 4-28 erhaltenen apparenten Geschwindigkeitskonstanten; Steigung k_p (■): 0.2 ± 0.5 .

Tabelle 4-28: Anionische Polymerisation von nBuA mit $\text{EiBLi/Cs[Al}_2\text{Bu}_6\text{F]}$ in Toluol bei -78°C . Einfluß der Monomerkonzentration $[n\text{BuA}]_0$ auf die Reaktionskinetik und die Molekulargewichtsverteilungen der Polymere, $[\text{EiBLi}]_0 = 4.9 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$, $[\text{CsF}] = 1.7 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, $[\text{AlBu}_3] = 3.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, $\text{Al:Cs:Li} = 7.1:3.5:1$. Verwendete Abkürzungen: siehe Tabelle 4-1.

$[n\text{BuA}]_0$ /mol ^l	k_{app} /10 ⁻⁴ ·s ⁻¹	f	$[\text{P}^*]$ /10 ⁻⁴ ·mol ^l	k /1mol ^l ·s ⁻¹	x_p	M_n	M_w/M_n
0.078	2.1	1.31	6.4	0.33	1.00	15600	1.09
0.117	1.0	1.11	5.5	0.18	1.00	26800	1.07
0.156	5.2	1.02	5.0	1.04	1.00	43500	1.07
0.196	8.0	1.13	5.6	1.43	1.00	45000	1.11
0.234	1.5	1.28	6.3	0.24	1.00	47000	1.09
0.390	2.8	1.18	5.8	0.48	0.87	74300	1.15
0.468	2.3	1.14	5.6	0.41	0.81	88000	1.10

Bemerkenswert ist die Tatsache, daß hier durchgängig hohe Initiatoreffektivitäten ($f > 1$) beobachtet werden. Da Übertragungsreaktionen aufgrund der linearen Auftragungen des Zahlenmittels des Polymerisationsgrads gegen den Monomerumsatz ausgeschlossen werden können, stellt sich nun die Frage nach der Ursache der hohen Initiatoreffektivität. Bei der Polymerisation in Gegenwart von Tetraalkylammoniumsalzen konnte gezeigt werden, daß diese Komplexe auch ohne das Esterenolat als Initiator durch Hydridübertragung die Polymerisation von n-Butylacrylat starten können. Es liegt auf der Hand, daß dies auch bei der Polymerisation in Gegenwart der Komplexe aus Triisobutylaluminium und Cäsiumfluorid stattfinden sollte. Im folgenden wird daher betrachtet, welche Auswirkungen die Komplexkonzentration auf die anionische Polymerisation von n-Butylacrylat hat.

In Gegenwart geringer Komplexkonzentration $\text{Cs[Al}_2\text{Bu}_6\text{F]}$ ($\text{Al:Cs:Li} = 3.7:1.8:1$) ist die Zeit-Umsatz-Kurve nach erster Ordnung linear. Wird mehr Komplex zur Reaktionslösung zugegeben, so erhöht sich wie erwartet sukzessive die Polymerisationsgeschwindigkeit und die Zeit-Umsatz-Kurven nach erster Ordnung sind nach oben gekrümmt, um bei der höchsten Komplexkonzentration ($\text{Al:Cs:Li} = 28.5:14.6:1$) schließlich wieder einen linearen Verlauf anzunehmen.

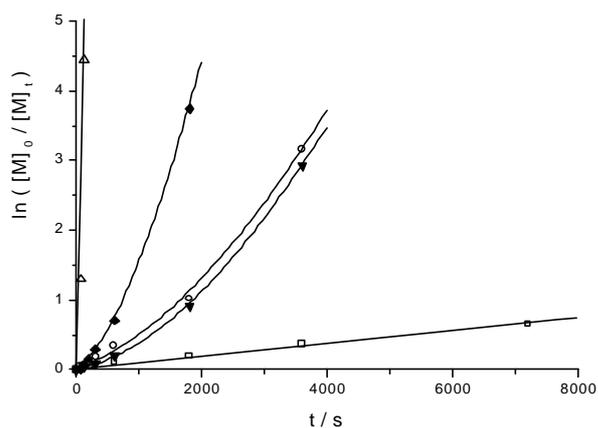


Abb. 4-81: Zeit-Umsatz-Kurven für die Polymerisation von nBuA mit EiBLi/Cs[Al₂Bu₆F] in Toluol bei -78 °C. Variation von [Cs[Al₂Bu₆F]]. [EiBLi]₀ = 4.9·10⁻⁴ mol/l, [nBuA]₀ = 0.234 mol/l, [AlBu₃]/[CsF] = 1.8/0.9 □, 3.5/1.7 ▼, 5.3/2.6 ○, 7.0/3.4 ◆, 14.0/7.2·10⁻³ mol/l Δ.

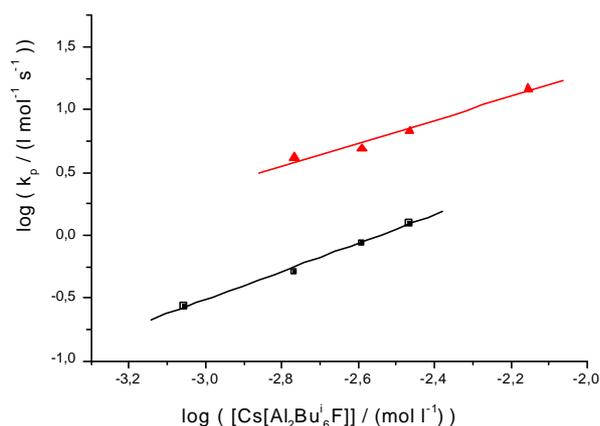


Abb. 4-82: Bestimmung der Reaktionsordnung bezüglich der Komplexkonzentration [Cs[Al₂Bu₆F]] durch doppelt-logarithmische Auftragung der aus Abb. 4-81 erhaltenen apparenten Geschwindigkeitskonstanten; Anfangssteigung k_{app} (■): 1.1 ± 0.1, Endsteigung (▲): 0.9 ± 0.1.

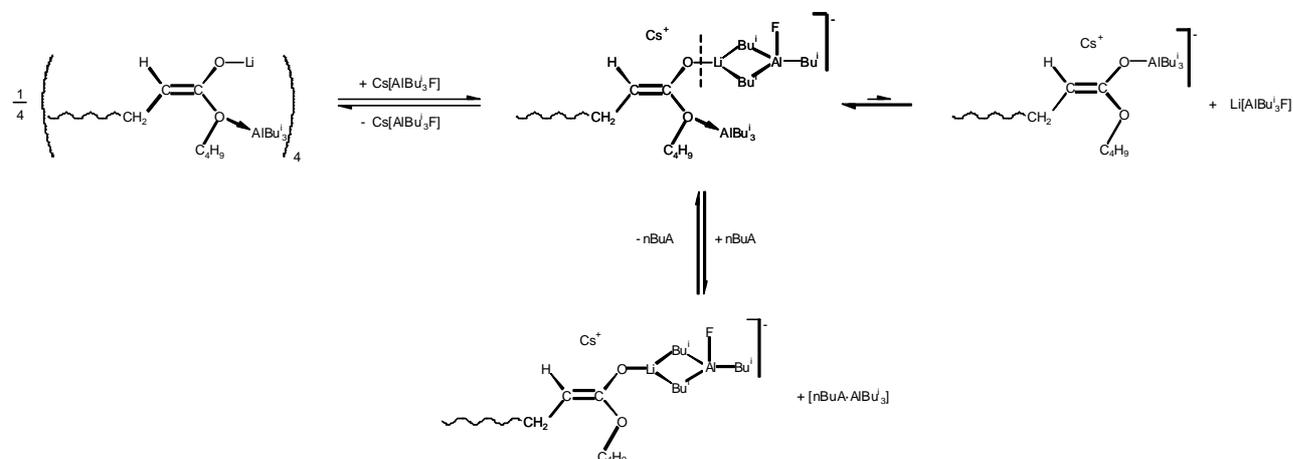
Tabelle 4-29: Anionische Polymerisation nBuA mit EiBLi/Cs[Al₂Bu₆F] in Toluol bei -78 °C. Einfluß der Komplexkonzentration [Cs[Al₂Bu₆F]] auf die Reaktionskinetik und die Molekulargewichtsverteilungen der Polymere, [EiBLi]₀ = 4.9·10⁻⁴ mol/l, [nBuA]₀ = 0.234 mol/l. Verwendete Abkürzungen: siehe Tabelle 41; k_{app} , k'_{app} : apparente Geschwindigkeitskonstanten der Anfangs- und Endsteigung.

[AlBu ₃]/[CsF] /10 ⁻³ ·l·mol ⁻¹	Al:Cs:Li	k_{app} /10 ⁻⁴ ·s ⁻¹	k'_{app} /10 ⁻³ ·s ⁻¹	f	[P*] /10 ⁻⁴ ·l·mol ⁻¹	k /l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹	k' /l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹	x _p	M _n	M _w /M _n
1.8/0.9	3.7:1.8:1	0.9	-	0.71	3.5	0.26	-	0.73	64500	1.25
3.5/1.7	7.1:3.5:1	1.5	25.9	1.28	6.3	0.24	4.1	1.00	47000	1.09
5.3/2.6	10.8:5.4:1	5.8	32.6	1.36	6.7	0.87	4.9	1.00	45600	1.11
7.0/3.4	14.3:7.1:1	8.7	47.2	1.43	7.0	1.24	6.7	1.00	42600	1.12
14.0/7.2	28.5:14.6:1	-	216.0	3.03	14.9	-	14.5	1.00	20500	1.09

Wie Abb. 4-82 zeigt, geht die Komplexkonzentration sowohl in Anfangs- als auch in Endsteigung mit erster Ordnung in das Geschwindigkeitsgesetz der Polymerisation ein. Doch wie läßt sich diese Steigerung der Polymerisationsgeschwindigkeit erklären? Im Gegensatz zur Polymerisation in Gegenwart von Tetraalkylammoniumsalzen wird hier ein Gleichgewicht zugunsten einer reaktiveren Spezies verschoben. Nach Ziegler¹⁶⁴ senkt ein kleines Halogenidion die Bildungsenergie des Komplexes Li[AlBu₃X], so daß in der Tat während der Polymerisation die Gleichgewichtslagen in Abhängigkeit von der Komplexkonzentration verschoben werden könnten. Ein Esterenolat/Aluminiumalkyl-Komplex mit Cäsium als Gegenion könnte dabei entstehen (Schema 4-20), der aufgrund seiner Reaktivität auch nur in geringem Maße vorliegen müßte, um die Polymerisationsgeschwindigkeit entscheidend zu vergrößern.

Es wäre aber ebenso denkbar, daß bei der Monomerzugabe die aktive Spezies [EiBLi·AlBu₃F·AlBu₃]Cs umgewandelt wird in den Komplex [EiBLi·AlBu₃F]Cs und einen Monomer/Aluminiumalkyl-Komplex [nBuA·AlBu₃] (Schema 4-20). Während der Polymerisation

könnte nun durch die Verringerung der Monomerkonzentration die Gleichgewichtslage beeinflusst werden und sich das aktive Zentrum aus 2:1-Komplex und Esterenolat zurückbilden. Dies hätte dann eine stete Erhöhung der Polymerisationsgeschwindigkeit im Verlauf der Reaktion zur Folge und könnte auch die nach oben gekrümmten Zeit-Umsatz-Kurven erklären.



Schema 4-20: Gleichgewichte zwischen aktiven Spezies bei der Polymerisation in Gegenwart von Triisobutylaluminium und Cäsiumfluorid.

Aus Tabelle 4-29 geht hervor, daß die Initiatoreffektivität und somit Anzahl der aktiven Zentren mit Zunahme der Komplexkonzentration ansteigt. Da Übertragungsreaktionen aufgrund der linearen Auftragungen des Zahlenmittels des Polymerisationsgrads gegen den Monomerumsatz ausgeschlossen werden können und immer die gleiche Menge an Esterenolat als Initiator verwendet wird, liegt der Verdacht nahe, daß der Komplex aus Triisobutylaluminium und Cäsiumfluorid ebenfalls initiiert. Die experimentelle Beweisführung gelang bei einer Polymerisation ohne Esterenolat als Initiator unter sonst identischen Bedingungen ($T = -78\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{Al}:\text{Cs} = 28.5:14.6$). Nach ca. vier Stunden wurden 80% Monomerumsatz und ein Polymer mit breiter Molekulargewichtsverteilung ($M_n = 53700$, $M_w/M_n = 1.8$) erhalten. Darauf folgende MALDI-TOF massenspektrometrische Untersuchungen sollten klären, welche Endgruppe dieses Polymer besitzt. Abb. 4-83 zeigt einen niedermolekularen Ausschnitt des MALDI-TOF Massenspektrums, in dem zwei homologe Reihen zu erkennen sind. Die eine mit einer Restmasse von 2 Da (*) deutet wiederum wie bei der Polymerisation in Gegenwart von Tetraalkylammoniumsalzen auf eine Initiierung des Monomers durch Hydrid hin (vergleiche Schema 4-11). Bei der zweiten homologen Reihe (=), Restmasse 58 Da) könnte eine iso-Butylgruppe des Aluminiumalkyls auf das Monomer übertragen worden sein und so die Polymerisation gestartet haben.

Bei Polymeren, die mit Esterenolat initiiert wurden (Abb. 4-84) dominieren ebenfalls zwei homologe Reihen das MALDI-TOF-Massenspektrum. Neben der erwarteten, mit Ethyl- α -lithioisobutyrate gestarteten Polymerkette ((x), Restmasse 116 Da) findet sich als zweite Kette eine durch Hydrid initiierte mit der Restmasse von zwei Da (*). Polymerketten mit iso-Butyl-Endgruppe werden erstaunlicherweise jedoch nicht detektiert, ebensowenig wie cyclische Abbruchprodukte. Eine

Steigerung der Polymerisationsgeschwindigkeit könnte somit auch ausschließlich auf die Erhöhung der $[P^*]$ -Konzentration in Folge größerer Komplexkonzentration zurückzuführen sein.

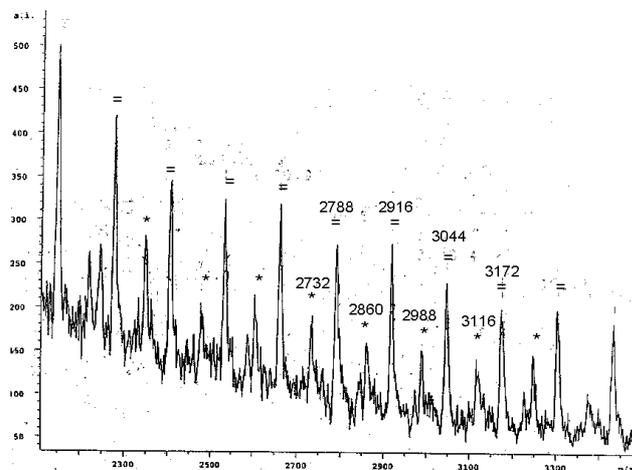


Abb. 4-83: MALDI-TOF-Massenspektrum ($[M-K]^+$ -Ionen) des mit $Cs[Al_2Bu_6F]$ ($[AlBu_3]/[CsF] = 14.0/7.2 \cdot 10^{-3}$ mol/l) nach ca. vier Stunden erhaltenen PnBuA. (*): $H(nBuA)_nH$; (=): $Bu'(nBuA)_nH$.

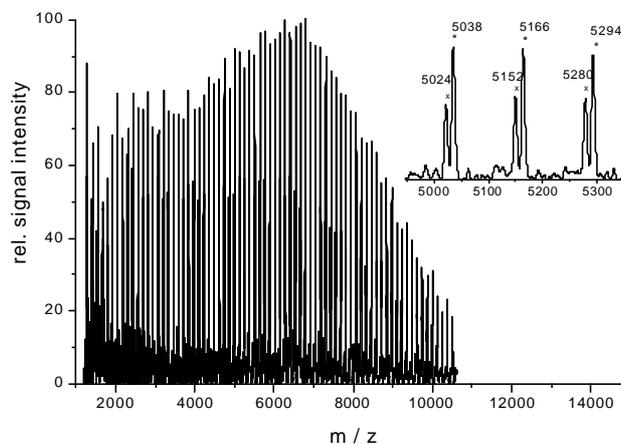


Abb. 4-84: MALDI-TOF-Massenspektrum ($[M-K]^+$ -Ionen) des mit $EiBLi/Cs[Al_2Bu_6F]$ ($[AlBu_3]/[CsF] = 7.0/3.4 \cdot 10^{-3}$ mol/l) nach 300 Sekunden (siehe Abb. 4-81) erhaltenen PnBuA. (x): $EiB(nBuA)_nH$; (*): $H(nBuA)_nH$.

Es bleibt daher festzuhalten, daß die anionische Polymerisation in Gegenwart von Cäsiumfluorid gegenüber der mit Tetraalkylammoniumsalzen den Vorteil hat, daß Abbruchreaktionen zurückgedrängt und somit engere Molekulargewichtsverteilungen erhalten werden. Eine geringe Komplexkonzentration ist dabei für die Reaktionskontrolle ausreichend. Ob die Stabilisierung der aktiven Zentren durch den Komplex aus Triisobutylaluminium und Cäsiumfluorid so stark ist, daß die Polymerisation bei höherer Temperatur auch zu den erwünschten Ergebnissen führt, wird das nächste Kapitel zeigen.

4.4.2 Einfluß der Reaktionstemperatur

Die anionische Polymerisation von n-Butylacrylat in Gegenwart des 2:1-Komplexes aus Aluminiumalkyl und Cäsiumfluorid wird im Temperaturbereich von -78 bis -40 °C untersucht. Eine kontrollierte Reaktion wird hier sogar bei einer Temperatur $T = -65$ °C erhalten (Abb. 4-85), die Zeit-Umsatz-Kurven nach erster Ordnung sind in diesem Temperaturbereich nach oben gekrümmt. Wird die Reaktionstemperatur weiterhin erhöht, so dominieren Abbruchreaktionen die Polymerisation, und der maximal erreichte Umsatz geht zurück. Die Auftragungen des Zahlenmittels des Polymerisationsgrads gegen den Monomerumsatz sind stets linear, so daß Übertragungsreaktionen ausgeschlossen werden können. Die Molekulargewichtsverteilung der Polymere sind bis zu einer Temperatur $T = -65$ °C eng, bei höherer Temperatur breiter.

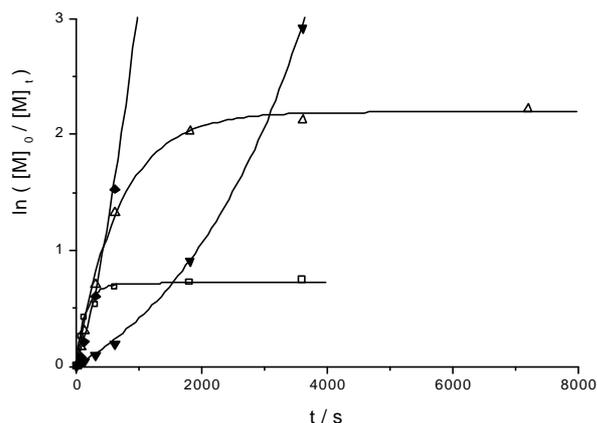


Abb. 4-85: Zeit-Umsatz-Kurven für die Polymerisation von nBuA mit EiBLi/Cs[Al₂Bu₆F] in Toluol bei verschiedenen Temperaturen: T/ °C = -78 (▼), -65 (◆), -50 (♦), -40 (□). [EiBLi]₀ = 4.9·10⁻⁴ mol/l, [nBuA]₀ = 0.234 mol/l, [AlBu₃]₀ = 3.5·10⁻³ mol/l, [CsF] = 1.7·10⁻³ mol/l, Al:Cs:Li = 7.1:3.5:1.

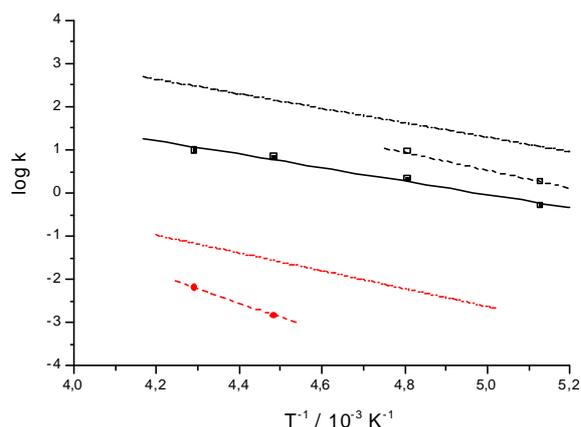


Abb. 4-86: Arrhenius-Plot der aus Abb. 4-85 für die Polymerisation von nBuA mit EiBLi/Cs[Al₂Bu₆F] in Toluol erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten: k_p (■): E_a = (29.8 ± 3.1) kJ/mol, log A = 7.7 ± 0.8 (Anfangssteigung), k'_p (□): (Endsteigung); k_t (●); EiBLi/Me₄N[Al₂Bu₆Cl]: k_p (---), k_t (----) aus Tabelle 4-19.

Tabelle 4-30: Anionische Polymerisation von nBuA mit EiBLi/Cs[Al₂Bu₆F] in Toluol: Einfluß der Temperatur auf die Reaktionskinetik und die Molekulargewichtsverteilungen der Polymere, [EiBLi]₀ = 4.9·10⁻⁴ mol/l, [nBuA]₀ = 0.234 mol/l, [AlBu₃]₀ = 3.5·10⁻³ mol/l, [CsF] = 1.7·10⁻³ mol/l, Al:Cs:Li = 7.1:3.5:1. Verwendete Abkürzungen: siehe Abb. 4-1, k_t: Abbruchkonstante.

T/ °C	k _{app} /10 ⁻⁴ s ⁻¹	k' _{app} /10 ⁻⁴ s ⁻¹	k _t /10 ⁻³ s ⁻¹	k _{app} /k _t	f	[P*] /10 ⁻⁴ l·mol ⁻¹	k _p /l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹	k' _p /l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹	x _p	M _n	M _w /M _n
-78	1.5	25.9	-	-	1.28	6.3	0.24	4.1	1.00	47000	1.09
-65	13.8	58.2	-	-	1.29	6.3	2.19	9.2	1.00	46000	1.07
-50	31.3	-	1.4	2.2	0.95	4.7	6.66	-	0.89	59300	1.5
-40	45.1	-	6.3	0.7	0.96	4.7	9.60	-	0.53	35300	1.8

Aus der Arrhenius-Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten des Wachstums und des Abbruchs gegen die reziproke absolute Temperatur werden die Aktivierungsparameter des Übergangszustandes des aktiven Zentrum bei der Monomeranlagerung erhalten:

$$E_{a,p} = 29.8 \pm 3.1 \text{ kJ/mol}, \log A = 7.7 \pm 0.8.$$

Die Aktivierungsenergie ist damit im Rahmen der Meßgenauigkeit vergleichbar mit der bei der anionischen Polymerisation im System EiBLi/NMe₄[Al₂Bu₆Cl] (siehe Abb. 4-86 und Tabelle 4-30). Die gleiche Tendenz zeigt der Häufigkeitsexponent. Die Aktivierungsparameter der Endsteigung des Wachstums und die des Abbruchs können nur grob abgeschätzt werden, da jeweils nur zwei Werte vorliegen. Die Aktivierungsenergie für k'_p (Endsteigung) liegt wahrscheinlich in der Größenordnung von k_p, die für die Abbruchreaktion deutlich höher als bei der Polymerisation in Gegenwart von Tetraalkylammoniumsalzen (E_a ≈ 64 kJ/mol). Die Werte beider Häufigkeitsexponenten liegen höher als die bei der Polymerisation in Gegenwart von Tetraalkylammoniumsalzen.

Tabelle 4-31: Vergleich der Aktivierungsparameter aus der anionischen Polymerisation von (Meth)acrylaten (vgl. auch Tabelle 4-9 und Tabelle 4-19).

Polymerisationssystem	Wachstum		Abbruch	
	E_a / (kJ/mol)	log A	E_a / (kJ/mol)	log A
nBuA/ EiBLi/ NMe ₄ [Al ₂ Bu ₆ ¹ Cl]/ Toluol	29.8	7.7	≈ 64	≈ 12
nBuA/ EiBLi/ NMe ₄ [Al ₂ Bu ₆ ¹ Cl]/ Toluol	32.1	9.7	39.5	7.7
nBuA/ EiBLi/ AlMe ₃ / Toluol/MPiv	17.3	3.8	39.9	6.4

Die vergleichsweise hohen und für die anionische Polymerisation in Gegenwart von Aluminiumalkylen ungewöhnlichen Aktivierungsenergien deuten klar darauf hin, daß die bestimmten Werte als apparent anzusehen sind. Wahrscheinlich beschreibt das aufgestellte kinetische Modell die nach oben gekrümmten Zeit-Umsatz-Kurven nur unzureichend, und es sind doch mehr als zwei unterschiedliche reaktive Spezies am Kettenwachstum beteiligt. Weitere Informationen über die Struktur der aktiven Spezies ließen sich über NMR-spektroskopische Untersuchungen und vor allem quantenchemische Berechnungen gewinnen, gehen aber über den Rahmen dieser Arbeit hinaus.

Die anionische Polymerisation von n-Butylacrylat im System EiBLi/Cs[Al₂Bu₆¹F] hat sich als vielschichtiges und komplexes Polymerisationssystem gezeigt. Eine hohe Komplexkonzentration führt zur Steigerung der Polymerisationsgeschwindigkeit und hohen Initiatoreffektivitäten, d. h. der Komplex aus Aluminiumalkyl und Cäsiumfluorid ist ebenfalls in der Lage, Monomer zu initiieren. Darüber hinaus hat dies keine Auswirkung auf die Molekulargewichtsverteilungen, im allgemeinen sind diese sehr eng. Die Reaktionstemperatur kann dabei von -78 °C auf bis -65 °C erhöht werden, ein weiterer Fortschritt gegenüber der Polymerisation in Gegenwart von Tetraalkylammoniumsalzen. Dennoch ist diese Temperatur für eine bequeme Reaktionsführung bzw. industrielle Anwendungen immer noch nicht akzeptabel. Es bleibt festzuhalten, daß eine weitere Temperaturerhöhung zu verstärkter Abbruchreaktion führt. Deshalb ist dieses Ziel bei der anionischen Polymerisation von Acrylaten nur durch eine weitere Modifikation des Polymerisationssystems zu erreichen.

4.5 Homo- und Copolymerisation anderer Acrylate

Abgesehen von *n*-Butylacrylat können mit diesem Polymerisationssystem auch andere Acrylate wie etwa 2-Ethylhexylacrylat (EHA), *tert*-Butylacrylat (tBA), Allylacrylat (AIA) und Dihydrodicyclopentadienylacrylat (DCPA) umgesetzt werden. Weitere Möglichkeiten dieses Polymerisationssystems, wie die Copolymerisation und die Blockcopolymerisation, sollen im folgenden noch kurz in einigen Beispielen vorgestellt werden.

4.5.1 Homopolymerisation diverser Acrylate

2-Ethylhexylacrylat, Allylacrylat sowie Dihydrodicyclopentadienylacrylat können wie *n*-Butylacrylat im Reaktionssystem $\text{EiBLi/Cs}[\text{Al}_2\text{Bu}_6\text{F}]$ bei der Temperatur $T = -78\text{ }^\circ\text{C}$ kontrolliert polymerisiert werden (Abb. 4-87). Die apparenten Geschwindigkeitskonstanten liegen zu Beginn der Reaktion in der gleichen Größenordnung, später polymerisiert Allylacrylat wesentlich schneller. Im System $\text{EiBLi/Me}_4\text{N}[\text{Al}_2\text{Me}_6\text{Cl}]$ findet bei der Temperatur $T = -78\text{ }^\circ\text{C}$ ebenfalls eine kontrollierte Polymerisation von *tert*-Butylacrylat statt.

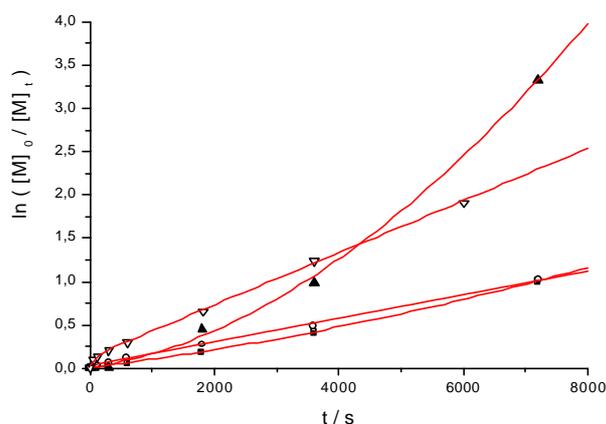


Abb. 4-87: Zeit-Umsatz-Kurven für die Polymerisation von EHA (■), DCPA (○) und AIA (▲) mit $\text{EiBLi/Cs}[\text{Al}_2\text{Bu}_6\text{F}]$, tBA (▽) mit $\text{EiBLi/Me}_4\text{N}[\text{Al}_2\text{Me}_6\text{Cl}]$ in Toluol bei $T = -78\text{ }^\circ\text{C}$. $[\text{EiBLi}]_0 = 4.9 \cdot 10^{-4}\text{ mol/l}$, $[\text{M}]_0 = 0.24\text{ mol/l}$, $[\text{AlBu}_3] = 3.5 \cdot 10^{-3}\text{ mol/l}$, $[\text{Salz}] = 1.7 \cdot 10^{-3}\text{ mol/l}$, $\text{Al}:(\text{Cs bzw. N}):Li = 7.1:3.5:1$.

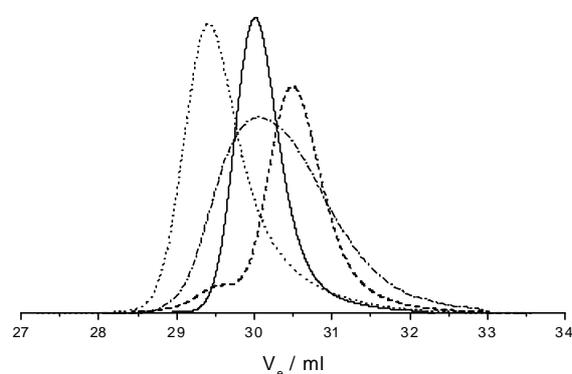


Abb. 4-88: GPC-Eluogramme der mit $\text{EiBLi/Cs}[\text{Al}_2\text{Bu}_6\text{F}]$ bzw. $\text{EiBLi/Me}_4\text{N}[\text{Al}_2\text{Me}_6\text{Cl}]$ erhaltenen Acrylatpolymere (vgl. Abb. 4-87): PEHA (—), $M_n = 63400$, $M_w/M_n = 1.05$ ($x_p = 0.63$); PDCPA (---) $M_{n,\text{app}} = 48900$, $M_w/M_n = 1.11$ ($x_p = 0.64$); PAIA (- -) $M_{n,\text{app}} = 51200$, $M_w/M_n = 1.19$ ($x_p = 0.96$); PtBA (···), $M_n = 76800$, $M_w/M_n = 1.15$ ($x_p = 0.85$).

Tabelle 4-32: Anionische Polymerisation verschiedener Acrylate mit $\text{EiBLi/Cs[Al}_2\text{Bu}_6\text{F]}$ bzw. $\text{EiBLi/Me}_4\text{N[Al}_2\text{Me}_6\text{Cl]}$ (tBA) in Toluol bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$. Einfluß auf die Reaktionskinetik und die Molekulargewichtsverteilungen der Polymere. $[\text{M}]_0 = 0.234\text{ mol/l}$, $[\text{Salz}] = 1.7 \cdot 10^{-3}\text{ mol/l}$, $[\text{AlR}_3] = 3.5 \cdot 10^{-3}\text{ mol/l}$, $\text{Al}:(\text{Cs bzw. N}):Li = 7.1:3.5:1$. Verwendete Abkürzungen: siehe Tabelle 41, T_g : Glasstemperatur; apparente Molekulargewichte für DCPA und AIA (EHA-Eichkurve).

Monomer	$k_{\text{app}} / 10^{-4} \text{ s}^{-1}$	$k'_{\text{app}} / 10^{-4} \text{ s}^{-1}$	f	$[\text{P}^*] / 10^{-4} \text{ l mol}^{-1}$	$k / \text{l mol}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$k' / \text{l mol}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	x_p	M_n	M_w / M_n	$T_g / ^\circ\text{C}$
EHA	0.9	4.0	0.92	4.5	0.22	0.9	0.63	63400	1.05	-68
DCPA	3.6	1.4	1.31	6.4	0.56	0.6	0.64	48900	1.11	+19
AIA	1.0	21.3	0.99	4.6	0.22	4.6	0.96	51200	1.19	-
tBA	20.4	3.0	0.70	3.2	6.4	0.9	0.85	76800	1.15	-

Es werden weiterhin Polymere mit sehr engen Molekulargewichtsverteilungen erhalten (Abb. 4-88). Bei Polydihydrodicyclopentadienylacrylat ist als hochmolekulare Schulter ein geringer Anteil an Kopplungsprodukt zu erkennen. Das Polymerisationssystem ist also in der Lage, weniger reaktive, olefinische Doppelbindungen unbeachtet zu lassen und selektiv zu polymerisieren. Ergänzend wurden die Glasstemperaturen von PEHA ($T_g = -68\text{ }^\circ\text{C}$) und PDCPA ($T_g = 19\text{ }^\circ\text{C}$) bestimmt.

Aufgrund seiner im Vergleich zu PnBuA um $10\text{ }^\circ\text{C}$ niedrigeren Glasstemperatur ist PEHA zusammen mit PMMA als Baustein für thermoplastische Elastomere interessant. Eine Modifizierung durch gezielten Einbau von vernetzbaren Doppelbindungen ist eine mögliche Vorstufe in der Synthesestrategie für schlagzähmodifizierte Thermoplasten. Deshalb soll nun die statistische Copolymerisation behandelt werden.

4.5.2 Statistische Copolymerisation

Bei der statistischen Copolymerisation von 2-Ethylhexylacrylat (M_1) und Dihydrodicyclopentadienylacrylat (M_2) im Polymerisationssystem $\text{EiBLi/Cs[Al}_2\text{Bu}_6\text{F]}$ werden in Toluol bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mehrere Versuche zur Bestimmung der Copolymerisationsparameter durchgeführt. Aus Abb. 4-89 bis Abb. 4-91 wird ersichtlich, daß der Einbau von beiden Bausteinen in derselben Größenordnung erfolgt, wobei die Polymerisationsgeschwindigkeit von Dihydrodicyclopentadienylacrylat im allgemeinen etwas größer ist. Außerdem ist die Tendenz zu beobachten, daß die Polymerisationsgeschwindigkeit mit zunehmender Dihydrodicyclopentadienylacrylatkonzentration kleiner wird. Daß der Einbau auch wirklich analog der eingesetzten Anteile der Monomere erfolgt, wird zudem durch NMR-spektroskopische Untersuchungen geprüft und auch bestätigt (Vergleich der alkoholischen Methin- (DCPH, $\delta = 4.7\text{ ppm}$) bzw. Methylengruppe (EHA, $\delta = 4.1\text{ ppm}$) des Copolymers im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum). Es handelt sich hier somit tatsächlich um ein statistisches Copolymer (Tabelle 4-33).

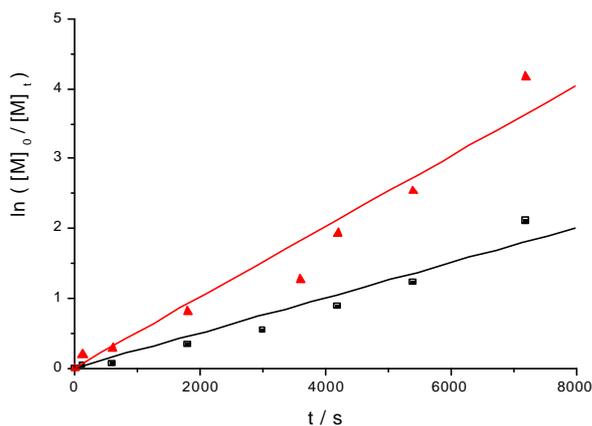


Abb. 4-89: Zeit-Umsatz-Kurven für die statistische Copolymerisation von EHA (■) und DCPA (▲) mit EIBLi/Cs[Al₂Bu₆F] in Toluol bei T = -78 °C. [EIBLi]₀ = 4.9·10⁻⁴ mol/l, [EHA]₀ = 0.202 mol/l, [DCPA]₀ = 0.024 mol/l, [AlBu₃] = 3.5·10⁻³ mol/l, [CsF] = 1.7·10⁻³ mol/l; [EHA]₀/[DCPA]₀ = 10:1.

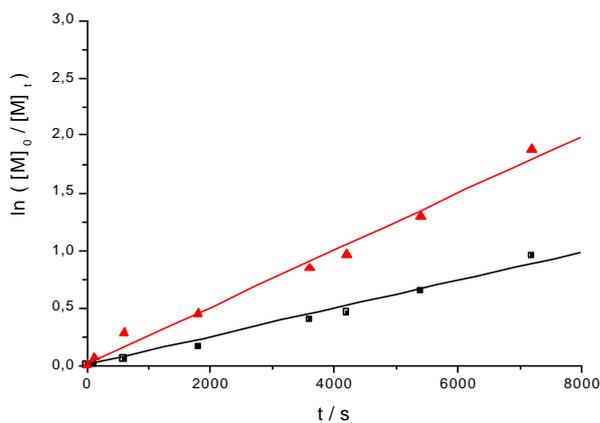


Abb. 4-90: Zeit-Umsatz-Kurven für die statistische Copolymerisation von EHA (■) und DCPA (▲) mit EIBLi/Cs[Al₂Bu₆F] in Toluol bei T = -78 °C. [EIBLi]₀ = 4.9·10⁻⁴ mol/l, [EHA]₀ = 0.119 mol/l, [DCPA]₀ = 0.113 mol/l, [AlBu₃] = 3.5·10⁻³ mol/l, [CsF] = 1.7·10⁻³ mol/l; [EHA]₀/[DCPA]₀ = 1:1.

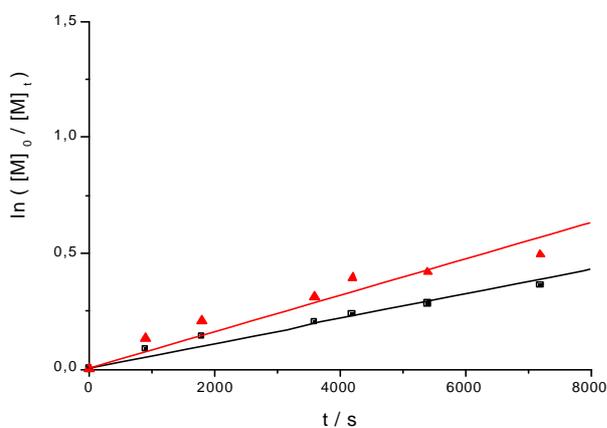


Abb. 4-91: Zeit-Umsatz-Kurven für die statistische Copolymerisation von EHA (■) und DCPA (▲) mit EIBLi/Cs[Al₂Bu₆F] in Toluol bei T = -78 °C. [EIBLi]₀ = 4.9·10⁻⁴ mol/l, [EHA]₀ = 0.022 mol/l, [DCPA]₀ = 0.216 mol/l, [AlBu₃] = 3.5·10⁻³ mol/l, [CsF] = 1.7·10⁻³ mol/l; [EHA]₀/[DCPA]₀ = 1:10.

Tabelle 4-33: Statistische Copolymerisation von EHA (M₁) und DCPA (M₂) mit EIBLi/Cs[Al₂Bu₆F] in Toluol bei -78 °C. Einfluß auf die Reaktionskinetik und die Molekulargewichtsverteilungen der Polymere. [CsF] = 1.7·10⁻³ mol/l, [AlBu₃] = 3.5·10⁻³ mol/l. Verwendete Abkürzungen: siehe Tabelle 4-1, T_g: Glasübergangstemperatur; apparente Molekulargewichte für die Copolymere (EHA-Eichkurve).

[EHA] ₀ /[DCPA] ₀	k _{11,app1} /10 ⁻⁴ ·s ⁻¹	k _{22,app1} /10 ⁻⁴ ·s ⁻¹	w _{EHA} /w _{DCPA} (Einwaage)	w _{EHA} /w _{DCPA} (NMR)	x _p (EHA/DCPA)	M _n	M _w /M _n	T _g /°C
10:1	5.0	2.1	0.89/0.11	0.86/0.14	1.00/1.00	76500	1.14	-66
1:1	2.5	1.2	0.51/0.49	0.50/0.50	0.92/0.99	80700	1.18	-
1:10	0.8	0.5	0.10/0.90	0.14/0.86	0.41/0.47	48600	1.13	-

Die Molekulargewichtsverteilungen der Copolymere sind sehr eng. Bei hohem Monomerumsatz können wie bei der Homopolymerisation von Dihydrodicyclopentadienylacrylat in geringem Maße Kopplungsprodukte auftreten. Dennoch erweist sich das Polymerisationssystem als vortrefflich geeignet, ein mit geringem Anteil olefinischer Doppelbindungen und damit zur Vernetzung fähiges statistisches Copolymer herzustellen. Zudem behält das Copolymer seine elastischen Eigenschaften, wie die nahezu unveränderte Glasübergangstemperatur von $T_g = -66\text{ °C}$ zeigt.

Die Bestimmung der Copolymerisationsparameter kann auf zwei verschiedene Arten unter Bestimmung der Monomerumsätze durchgeführt werden (siehe Kapitel 3.1.8). Bei der Methode nach Kelen-Tüdös^{127,128} wird das Verhältnis der Monomerkonzentration zu Beginn der Copolymerisation berücksichtigt, welches sich während der Reaktion ändert (außer am azeotropen Punkt), so daß nur zu kleinen Umsätzen polymerisiert werden kann. Hierbei wird eine Vereinfachung benutzt, um nicht beliebig viele Copolymerisationen durchführen zu müssen. In einem Versuch werden dem Reaktor in ausgewählten Abständen Proben entnommen. Nach jeder Probeentnahme wird die Konzentration der Monomere bestimmt und somit zugleich der neue Startpunkt einer Copolymerisation mit unterschiedlichem Monomerverhältnis festgesetzt. Weiterhin wird bei der Methode nach Jaacks¹²⁶ vorausgesetzt, daß eine der Monomerkonzentrationen sehr klein im Verhältnis zur anderen ist (mindestens 1:6)^{168,169}. Es handelt sich hierbei um eine integrierende Methode, so daß auch bis zu hohen Monomerumsätzen ausgewertet werden kann.

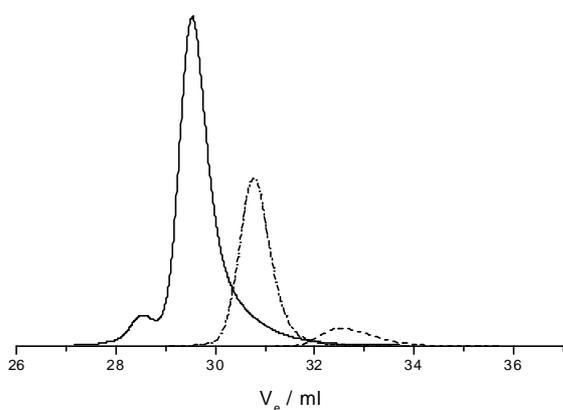


Abb. 4-92: GPC-Eluogramme der bei verschiedenen Monomerumsätzen mit $\text{EiBLi/Cs[Al}_2\text{Bu}_6\text{F]}_3$ erhaltenen statistischen Copolymeren Poly(EHA-co-DCPA) (vgl. Abb. 4-89). (---) $M_{n,app} = 12500$, $M_w/M_n = 1.14$, $x_p = 0.06/0.25$ (EHA/DCPA); (- -) $M_{n,app} = 41700$, $M_w/M_n = 1.06$, $x_p = 0.42/0.72$; (—) $M_{n,app} = 76500$, $M_w/M_n = 1.14$, $x_p = 1.00/1.00$.

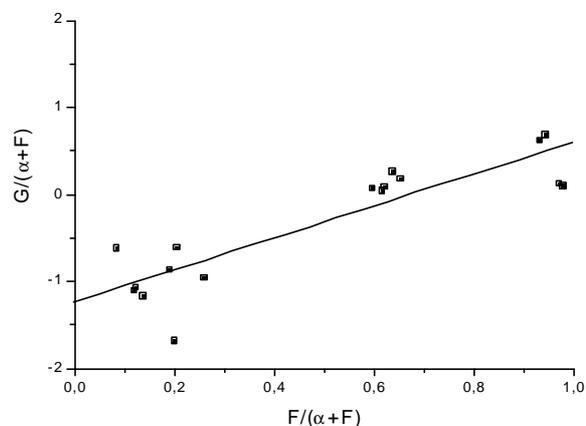


Abb. 4-93: Bestimmung der Reaktionsparameter nach Kelen-Tüdös mit den Daten aus Abb. 4-89 bis Abb. 4-91 und $\alpha = 1$: $r_1 = 0.59 \pm 0.25$, $r_2 = 1.24 \pm 0.15$.

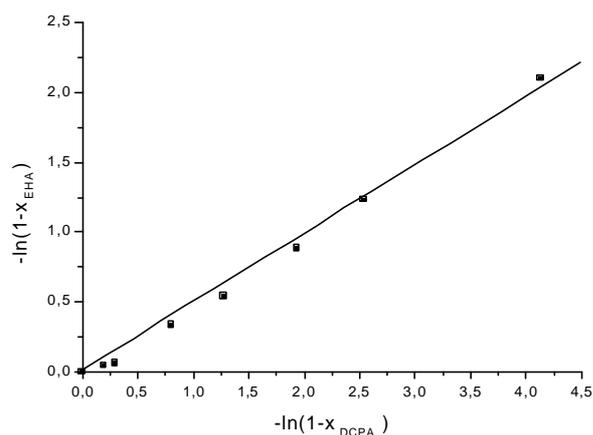


Abb. 4-94: Bestimmung der Reaktionsparameter nach Jaacks aus Abb. 4-89; $r_1 = 0.49 \pm 0.01$.

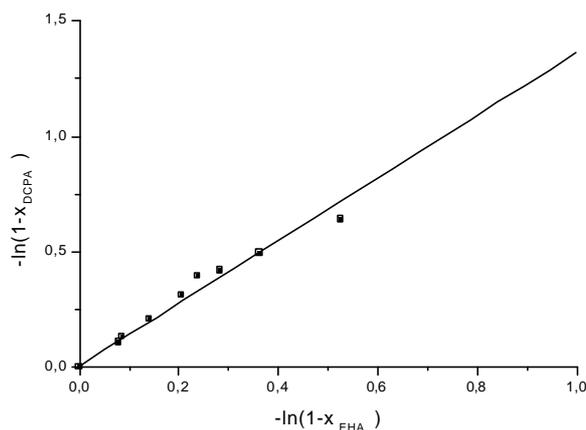


Abb. 4-95: Bestimmung der Reaktionsparameter nach Jaacks aus Abb. 4-91; $r_2 = 1.36 \pm 0.05$.

Die Auswertung nach Kelen-Tüdös erfolgt wie im Kapitel 3.1.8 beschrieben. Es werden jedoch nicht alle Datenpunkte aus Abb. 4-89 bis Abb. 4-91 verwendet, da die Umsätze nicht immer hinreichend klein genug waren. Die Hilfsvariable α wird auf eins gesetzt, um eine optisch sinnvolle Auftragung zu gewährleisten. Der Ordinatenabschnitt entspricht dann $-r_2/\alpha$ und aus dem y-Wert für $x = 1$ läßt sich der r_1 -Wert bestimmen:

$$r_1 = 0.59 \pm 0.25, r_2 = 1.24 \pm 0.15, r_1 \cdot r_2 = 0.73.$$

Bei der Auswertung nach Jaacks werden nur die Daten aus Abb. 4-89 und Abb. 4-91 benutzt. Mittels linearer Regression wird aus der Steigung der jeweilige r-Wert bestimmt:

$$r_1 = 0.49 \pm 0.01, r_2 = 1.36 \pm 0.05, r_1 \cdot r_2 = 0.67.$$

Vergleicht man die Copolymerisationsparameter, die aus den unterschiedlichen Methoden erhalten werden, so stellt man eine gute Übereinstimmung fest. Es handelt sich hierbei um eine statistische, nichtazeotrope Copolymerisation ($r_1 \cdot r_2 < 1, r_1 < 1/r_2, r_2 > 1$). Obwohl Dihydrodicyclopentadienylacrylat einen höheren sterischen Anspruch aufweisen kann, ist es im Vergleich zu 2-Ethylhexylacrylat doch das reaktivere Monomer.

4.5.3 Blockcopolymerisation

Die Blockcopolymerisation von Methylmethacrylat und *tert*-Butylacrylat kann in Gegenwart von Komplexen aus Tetraalkylammoniumsalz und Aluminiumalkyl schon bei $T = -20^\circ\text{C}$ durchgeführt werden (siehe Abb. 4-96). Die Blockeffektivität liegt bei 90% und das reine Blockcopolymer weist eine enge Molekulargewichtsverteilung auf.

Bei der Synthese von Blockcopolymeren aus Methylmethacrylat und n-Butylacrylat spielt die Wahl des Komplexes aus Tetraalkylammoniumsalz und Aluminiumalkyl eine gewichtige Rolle. So kommt es vor, daß die Reaktionsbedingungen im Polymerisationssystem ideal für Methylmethacrylat sind (EiBLi/NBu₄[Al₂Et₆Br]), der Wechselschritt zu n-Butylacrylat (sequentielle Monomerzugabe) jedoch

nur unzureichend funktioniert. Werden andererseits Reaktionsbedingungen gewählt, die optimal für n-Butylacrylat sind (EiBLi/NMe₄[Al₂Bu₆Cl] oder EiBLi/Cs[Al₂Bu₆F]), so ist der Monomerumsatz des Precursors unvollständig oder die Polymerisation wird in Gegenwart des Komplexes Cs[Al₂Bu₆F] noch nicht einmal initiiert. Weiterhin ist es günstiger, den Precursor bei T = -20 °C herzustellen und für die Polymerisation von n-Butylacrylat die Reaktionstemperatur auf T = -78 °C zu senken. Um die Blockeffektivität zu verbessern, wurde somit Methylmethacrylat in Gegenwart von NMe₄[AlEt₃Cl] polymerisiert und vor der zweiten Monomerzugabe zusätzlich der für die Acrylate günstige Komplex NMe₄[AlBu₃Cl] in geringem Überschuß addiert. Aus dem Verhältnis der Flächen der RI-Signale des Restprecursors im Blockcopolymeren und des reinen Precursors ergibt sich, daß nun über 80% aller lebenden Polymerketten weiter wachsen (Abb. 4-97). Die restlichen Ketten brechen ab (back-biting), wie charakteristische UV-Signale bei λ = 260 nm in den GPC-Eluogrammen zeigen.

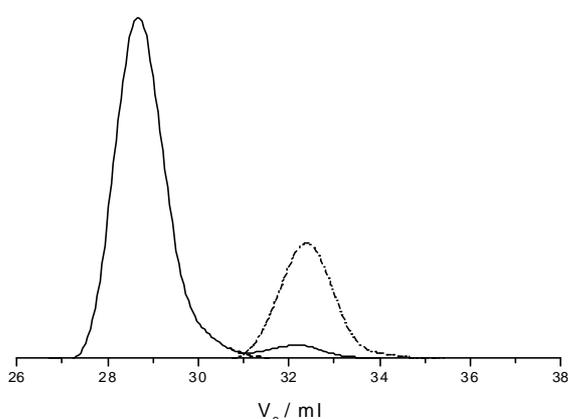


Abb. 4-96: GPC-Eluogramm eines Blockcopolymeren PMMA-*b*-PtBA, erhalten mit EiBLi/Me₄N[AlEt₃Cl] (weitere Bedingungen siehe Tabelle 4-34). (—) rohes Blockcopolymer; (---) reines Blockcopolymer, M_{n,app} = 41000, M_w/M_n = 1.11 (ohne Precursor, berechnet); (---) PMMA-Precursor: M_n = 12400, M_w/M_n = 1.14.

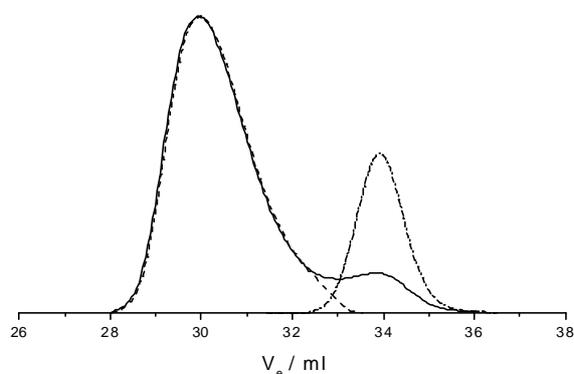


Abb. 4-97: GPC-Eluogramm eines Blockcopolymeren PMMA-*b*-PnBuA, erhalten mit EiBLi/Me₄N[AlR₃Cl] (weitere Bedingungen siehe Tabelle 4-34). (—) rohes Blockcopolymer; (---) reines Blockcopolymer, M_{n,app} = 30000, M_w/M_n = 1.3 (ohne Precursor, berechnet); (---) PMMA-Precursor: M_n = 5000, M_w/M_n = 1.11.

Tabelle 4-34: Blockcopolymerisation von MMA (M₁) und tBA bzw. nBuA (M₂) mit EiBLi/Me₄N[AlR₃Cl] in Toluol bei -20/-78 °C. a) tBA; Precursor: [EiBLi]₀ = 1.1·10⁻³ mol/l, [Me₄NCl] = 1.7·10⁻³ mol/l, [AlEt₃] = 3.6·10⁻³ mol/l, [MMA]₀ = 0.12 mol/l, T = -20 °C; Zugabe von M₂ nach 11 Minuten, [nBuA]₀ = 0.25 mol/l, T = -20 °C. b) nBuA; Precursor: [EiBLi]₀ = 4.6·10⁻³ mol/l, [Me₄NCl] = 4.4·10⁻³ mol/l, [AlEt₃] = 4.8·10⁻³ mol/l, [MMA]₀ = 0.23 mol/l, T = -20 °C; Zugabe von weiterem Komplex nach 3 Minuten, [Me₄NCl] = 6.8·10⁻³ mol/l, [AlBu₃Cl] = 7.0·10⁻³ mol/l, Zugabe von M₂ nach 8 Minuten, [nBuA]₀ = 0.78 mol/l, T = -78 °C. Verwendete Abkürzungen: siehe Tabelle 4-1, M_{n,app}: apparentes Molekulargewicht (ohne Precursor), f*: Blockeffektivität.

M ₁	t/min	x _p	M _n	M _w /M _n	f	M ₂	t/min	x _p	M _{n,app}	M _w /M _n	f*
a) MMA	11	0.75	12400	1.14	0.61	tBA	2	0.92	41000	1.11	0.9
b) MMA	2	0.98	5000	1.09	0.98	nBuA	2	0.69	30000	1.3	0.8

Die Molekulargewichtsverteilung des Precursors PMMA ist wie erwartet sehr eng, die des Blockcopolymeren auch, bedenkt man, daß die Reaktion schon nach zwei Minuten beendet und der verwendete Rührreaktor für diese Polymerisation wahrscheinlich ungeeignet war. Für schnellere

Reaktionen konzipierte Reaktoren müßten dann zum Einsatz kommen, was aber über den Rahmen dieser Arbeit hinausgeht. Der Anteil an Precursor im Blockcopolymer beträgt 7% und die Blockeffektivität liegt bei 80%, wobei die Abschätzung nach Kapitel 3.1.5 erfolgt ist.

Schließlich wurde das erhaltene Blockcopolymer mit Hilfe der 2D-Chromatographie (siehe Kapitel 3.2.4) charakterisiert. Zunächst wird das Blockcopolymer in der HPLC unter den kritischen Bedingungen für Methylmethacrylat in Restprecursor und Blockcopolymer aufgetrennt. Der PMMA-Anteil im Blockcopolymer trägt nicht zum Elutionsvolumen bei, d.h. es erfolgt eine Trennung nach PnBuA-Molekulargewicht. Anschließend werden die einzelnen Fraktionen nochmals mit GPC nach Molekulargewicht separiert. Hierbei beobachtet man im 2D-Chromatogramm 98% Blockcopolymer (1) und nur 2% Restprecursor (2).

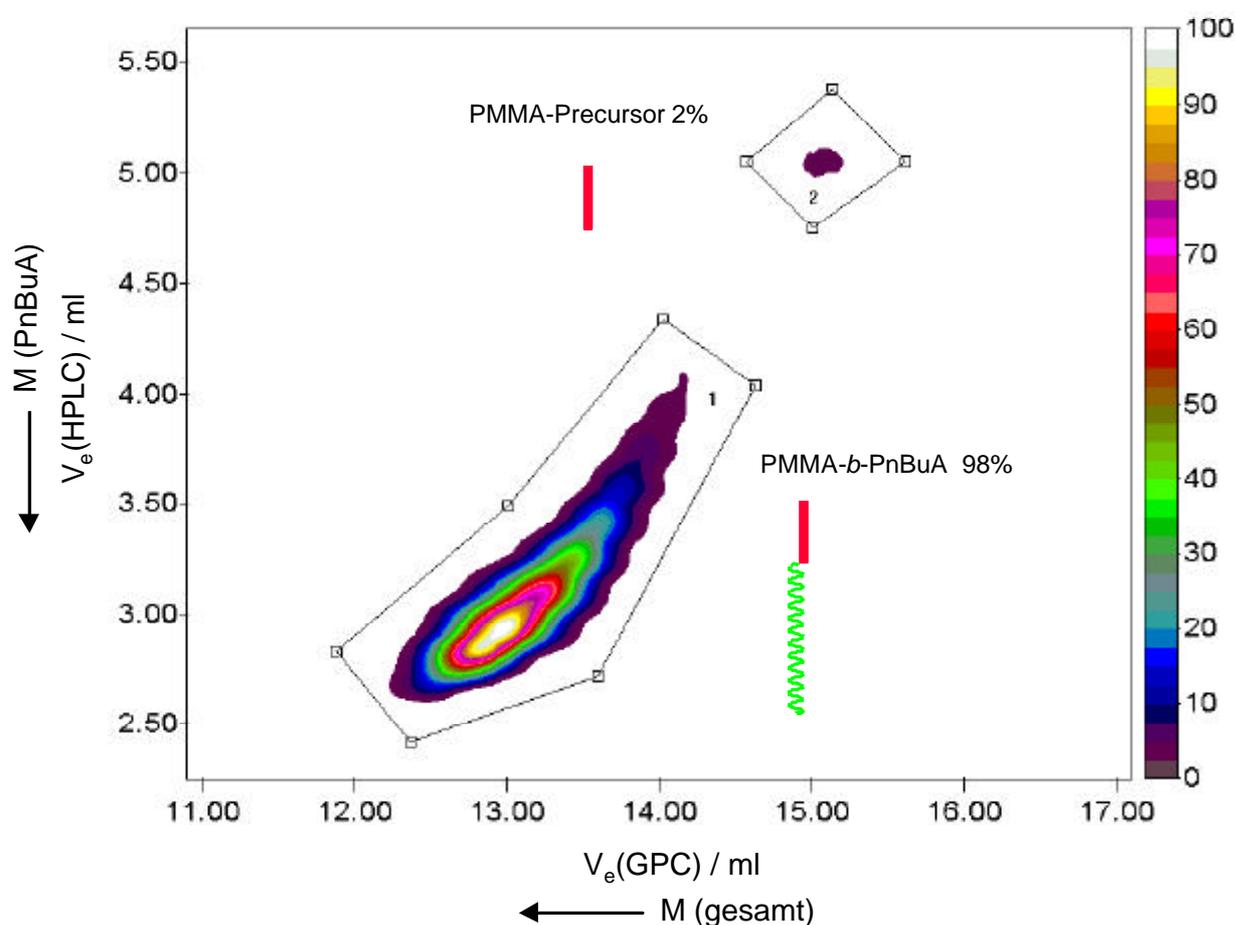


Abb. 4-98: 2D-Chromatogramm des Blockcopolymeren PMMA-*b*-PnBuA aus Abb. 4-97. Kritische Bedingungen für PMMA, Säulenkombination MZ-Analysentechnik Nucleosil.

Die 2D-Chromatographie ist in der Lage, Nebenprodukte bzw. abgebrochenen Precursor der Polymerisation aufzudecken. Es konnte jedoch gezeigt werden, daß dieses Polymerisationssystem prinzipiell für die Blockcopolymerisation von Methylmethacrylat und n-Butylacrylat geeignet ist, wenn auch die Reaktionsbedingungen noch weiter zu optimieren sind.

4.5.4 Synthese und Charakterisierung von Pfropfcopolymeren

Über die mit $\text{EiBLi/Cs[Al}_2\text{Bu}_6\text{F]}$ initiierte statistische Copolymerisation von *n*-Butylacrylat und ω -acryloyl-funktionalisiertem PMMA (Makromonomer; wurde freundlicherweise von der Firma Röhm zur Verfügung gestellt) sind auch Pfropfcopolymere hohen Molekulargewichts zugänglich. Diese Synthese gelingt mit anderen anionischen Polymerisationssystemen sonst kaum, da sich die Reinigung des Makromonomers mitunter äußerst schwierig gestalten kann. In diesem Polymerisationssystem ist es ausreichend, das in Toluol gelöste Makromonomer 'in situ' mit Aluminiumalkyl zu trocknen und anschließend zusammen mit *n*-Butylacrylat zu dem Initiierungsgemisch im Reaktor zuzugeben.

In den Zeit-Umsatz-Kurven nach erster Ordnung wird deutlich, daß die Polymerisationsgeschwindigkeit des Makromonomers ($k_{\text{app}} = 4.1 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$) ungefähr eine Größenordnung kleiner ist als die des Monomers ($k_{\text{app}} = 5.6 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$). Während der Monomerumsatz von *n*-Butylacrylat nahezu quantitativ ist ($x_p = 0.95$), wird das Makromonomer nur zu etwa 28% eingebaut. Eventuell scheint die Unverträglichkeit beider Komponenten in der Reaktionslösung oder die geringere Diffusionsgeschwindigkeit des Makromonomers eine gewichtige Rolle zu spielen. Aufgrund sterischer Effekte scheint die Reaktivität des Makromonomers stark verringert, auch der Copolymerisationsparameter r_1 , der nach Jaacks bestimmt wird (Abb. 4-100), ist sehr groß ($r_1 = 9.8 \pm 0.6$). Dieser ist damit wesentlich größer als die Werte, die bei der anionischen Copolymerisation von Styrol mit Polystyrolmakromonomeren ($r_1 \approx 2$)¹⁷⁰ oder Methylmethacrylat mit PMMA-Makromonomeren ($r_1 \approx 1.9$)¹²⁰ erhalten werden. Allerdings ist dieser Vergleich nur bedingt gerechtfertigt, da hier die reaktiven Gruppen des Monomers und auch des Makromonomers zwar chemisch gleich sind, jedoch ein Pfropfcopolymer mit Acrylat im Rückgrat und Methacrylat in der Seitenkette entsteht.

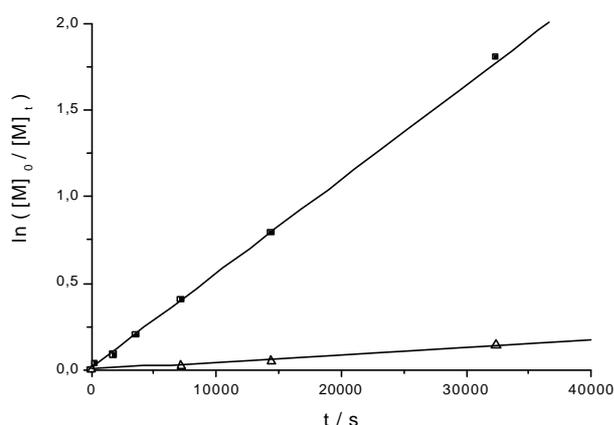


Abb. 4-99: Zeit-Umsatz-Kurven für die statistische Copolymerisation von *n*BuA (■) und PMMA-Makromonomer (△) mit $\text{EiBLi/Cs[Al}_2\text{Bu}_6\text{F]}$ in Toluol bei $T = -78 \text{ }^\circ\text{C}$. $[\text{EiBLi}]_0 = 1.2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, $[\text{nBuA}]_0 = 0.146 \text{ mol/l}$, $[\text{MM}]_0 = 2.6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, $[\text{AlBu}_3] = 4.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, $[\text{CsF}] = 2.2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$; $[\text{nBuA}]_0/[\text{MM}]_0 = 56$, $w_{\text{nBuA}}/w_{\text{MM}} = 1$. Bestimmung des MM-Umsatzes mit GPC.

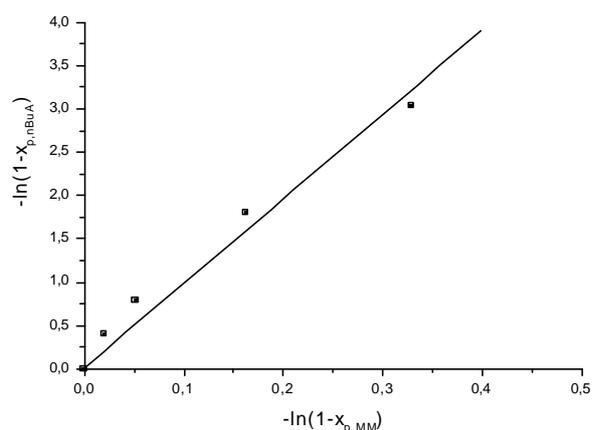


Abb. 4-100: Bestimmung der Reaktionsparameter nach Jaacks aus Abb. 4-99; $r_1 = 9.8 \pm 0.6$.

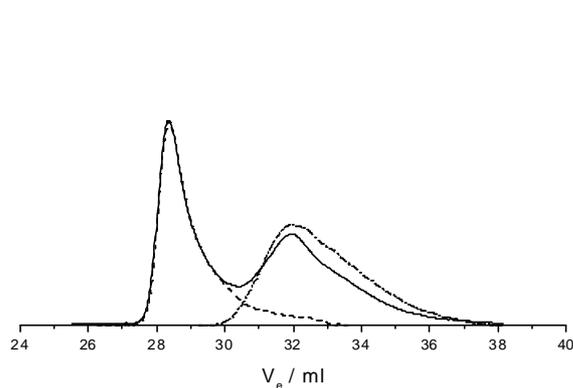


Abb. 4-101: GPC-Eluogramm eines Pfropfcopolymeren PnBuA-g-PMMA, erhalten mit $\text{EiBLi/Cs[Al}_2\text{Bu}_6\text{F]}$ in Toluol bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ (Abb. 4-99). (—) rohes Pfropfcopolymer; (---) reines Pfropfcopolymer (ohne Precursor, berechnet), $M_{n,\text{app}} = 86000$, $M_w/M_n = 1.3$, $x_{p,\text{PnBuA}} = 0.96$, $x_{p,\text{PMMA}} = 0.28$; (---) PMMA-Makromonomer: $M_n = 7100$, $M_w/M_n = 1.8$.

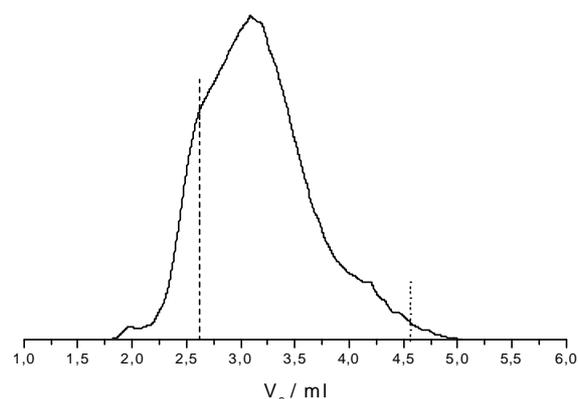


Abb. 4-102: HPLC-Eluogramm (kritische Bedingungen für PnBuA) des mit $\text{EiBLi/Cs[Al}_2\text{Bu}_6\text{F]}$ in Toluol bei $T = -78\text{ }^\circ\text{C}$ hergestellten Pfropfcopolymeren PnBuA-g-PMMA aus Abb. 4-99. Säulenkombination YMC (RP18); Schulter (---) entspricht Pfropfcopolymer, Peakmaximum Sterncopolymer und PMMA-Makromonomer, Tailing (---) PnBuA.

Obwohl die Molekulargewichtsverteilung des Makromonomeren relativ breit ist ($M_w/M_n = 1.8$), wird die des synthetisierten Pfropfcopolymers deutlich enger ($M_w/M_n = 1.3$). Neben dem angestrebten Pfropfcopolymer und restlichem PMMA-Makromonomer sind aber noch weitere unerwünschte Nebenprodukte zu erwarten: ein Pfropfcopolymer mit nur einer Seitenkette („Sterncopolymer“) und PnBuA-Homopolymer. Daher sind Pfropfcopolymere nicht nur durch ihre Molekulargewichtsverteilung, sondern auch durch ihre chemische Heterogenität charakterisiert. Außerdem ist es interessant, wieviele Makromonomere in einer Polymerhauptkette eingebaut wurden. Die Klärung sämtlicher Punkte fällt mit einer eindimensionalen Methode schwer, auch die HPLC unter kritischen Bedingungen für PnBuA (d.h. es erfolgt keine Trennung nach Molekulargewicht des PnBuA) liefert nicht alle Informationen (Abb. 4-102). Unter diesen Bedingungen eluiert PMMA im GPC-Modus. Dementsprechend konnte für Blockcopolymeren gezeigt werden, daß die Trennung nur nach der Blocklänge von PMMA erfolgt¹⁴¹. Da der PnBuA-Block nicht zum Elutionsvolumen beiträgt, wird dies ebenso für Pfropfcopolymere angenommen. Die erwartete Trennung nach dem Gesamtmolekulargewicht der PMMA-Segmente (d.h. nach Zahl der Seitenketten) konnte von *Roos* beobachtet werden¹⁷¹. Zwar kann aus der Schulter und dem Tailing vermutet werden, daß die Probe ein Pfropfcopolymer und PnBuA Homopolymer enthält, jedoch überlagern sich PMMA-Makromonomer und Sterncopolymer. Mit Hilfe der 2D-Chromatographie lassen sich Pfropfcopolymere jedoch vollständig charakterisieren. Für die erste Dimension (HPLC) werden die kritischen Bedingungen für PnBuA eingestellt, in der zweiten Dimension wird mit GPC das Molekulargewicht der einzelnen Fraktionen bestimmt.

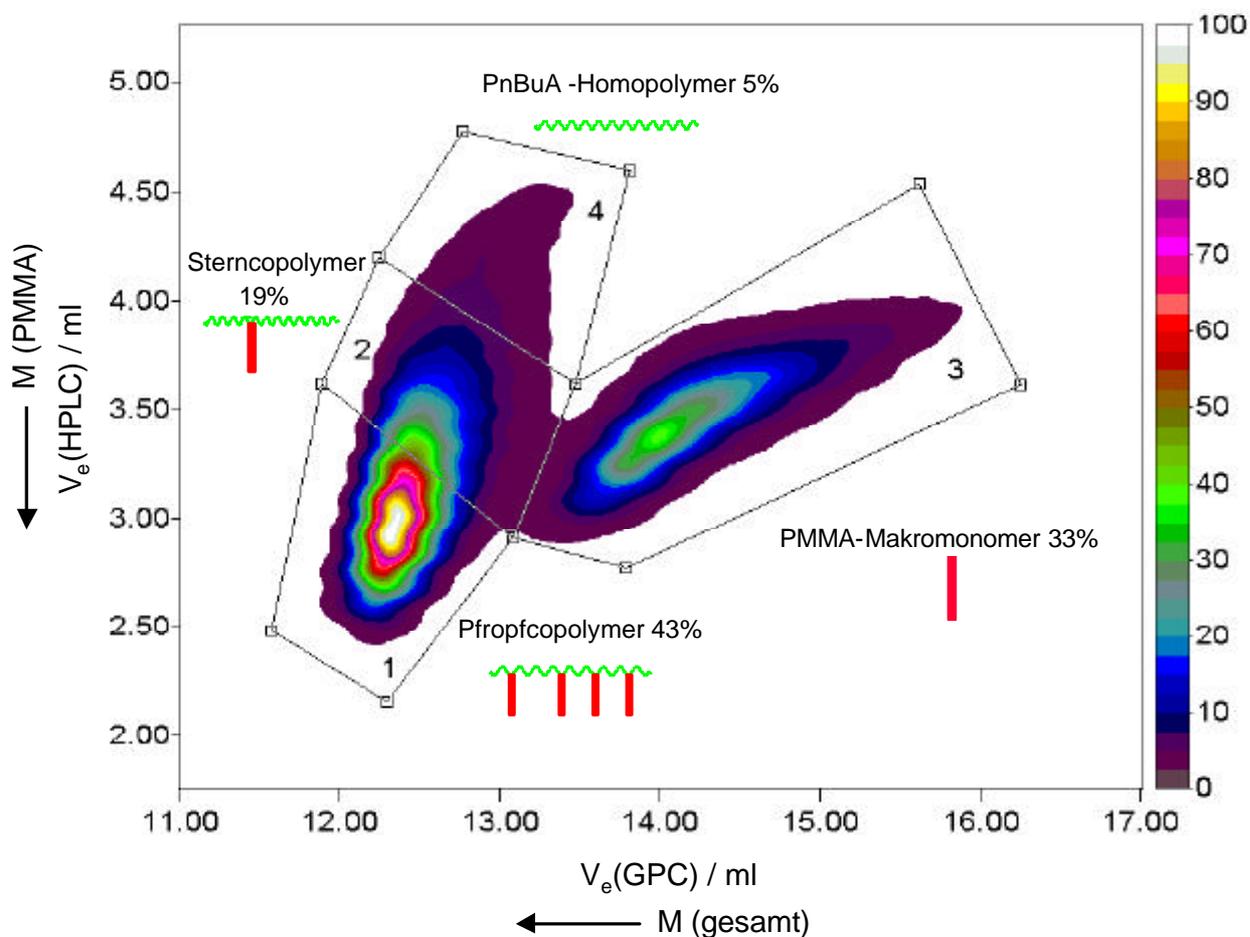


Abb. 4-103: 2D-Chromatogramm des mit $\text{EiBLi/Cs[Al}_2\text{Bu}_6\text{F]}$ in Toluol bei $T = -78^\circ\text{C}$ hergestellten Pfropfcopolymeren PnBuA-g-PMMA aus Abb. 4-99; kritische Bedingungen für PnBuA, Säulenkombination YMC (RP18).

Im Chromatogramm des Pfropfcopolymeren ist wie in Abb. 4-100 dann sofort das PMMA-Makromonomer (Peak 3) und das Pfropfcopolymer (Peak 1) zu erkennen (Abb. 4-103). Korreliert man die Elutionsvolumina der beiden Peaks in der HPLC mit Hilfe einer Eichung, die mit PMMA-Standards durchgeführt wurde, so entspricht dies etwa fünf eingebauten Makromonomeren pro Polymerrückgrat. Es fällt weiterhin auf, daß die Flanke des Pfropfcopolymeren (2) das gleiche HPLC-Elutionsvolumen besitzt wie das Makromonomer, in der GPC jedoch ein wesentlich kleineres. Es handelt sich hierbei um Pfropfcopolymeren mit nur einer Seitenkette, die auch als Sterncopolymeren bezeichnet werden können. Schließlich wird noch ein geringer Anteil an PnBuA-Homopolymer detektiert (4), die in der HPLC am kritischen Punkt bei großem Elutionsvolumen eluieren. Werden die durch den ELSD bestimmten Intensitäten mittels der PSS-2D-GPC Software integriert, so erhält man die Anteile der einzelnen Komponenten. Die Probe setzt sich somit aus 43% Pfropfcopolymer, 19% Sterncopolymer, 33% PMMA-Makromonomer und 5% PnBuA-Homopolymer zusammen.

5 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde ein neues anionisches Polymerisationssystem entwickelt, das die Synthese von Polyacrylaten mit enger Molekulargewichtsverteilung ermöglicht. Das Polymerisationssystem ist weiterhin geeignet, wohldefinierte Strukturen, wie statistische, Block- und Pfropfcopolymere zu synthetisieren.

Die anionische Polymerisation von n-Butylacrylat mit Lithium als Gegenion verläuft in Gegenwart von Aluminiumalkylen in Toluol bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit Halbwertszeiten im Minutenbereich sehr schnell, der Monomerumsatz ist unter diesen Bedingungen aber unvollständig. Außerdem weisen die erhaltenen Polymere breite und multimodale Molekulargewichtsverteilungen auf ($M_w/M_n > 1.9$). Die Zeit-Umsatz-Kurven nach erster Ordnung zeigen einen gekrümmten Verlauf, der auf Gelbildung und zusätzlich auf Terminierung beruht, die mit GPC und MALDI-TOF-Massenspektrometrie nachgewiesen wurde.

^{13}C - und ^6Li -NMR-spektroskopische Untersuchungen in Kombination mit quantenchemischen Berechnungen an Modellverbindungen für die lebende Polymerkette liefern Hinweise auf die Art der Struktur der aktiven Spezies in diesem Polymerisationssystem. Quantenchemischen Berechnungen zufolge sind dimere und tetramere Komplexe aus Esterenolat und Aluminiumalkyl am stabilsten, wobei die Kettenenden in Toluol als assoziierte Esterenolate mit einem am Alkoholsauerstoff koordiniertem Aluminiumalkyl vorliegen. Im realen Polymerisationssystem befinden sich die höheren Assoziate im Gleichgewicht mit der unimeren Struktur, bei der das Aluminiumalkyl am Carbonylsauerstoff koordiniert ist (At-Komplex). Da das Elektronendefizit in der Koordinationssphäre des Lithiumions in allen Komplexen nicht gesättigt ist, strebt das Lithiumion eine weitere Komplexierung mit Lewis-Basen an. Geeignet sind hierbei die Ester-carbonylgruppen im Monomer und im Polymer, wie mit Hilfe von Methylpivalat, einer niedermolekularen Modellverbindung für eine inaktive Polymerkette, bewiesen wurde. Bei den lebenden Polymerketten führt somit eine intermolekulare Koordination zur Bildung eines koordinativen Netzwerkes und letztendlich zur Gelbildung.

Die Zugabe von Methylpivalat im Überschuss verhindert tatsächlich die Gelbildung und die Zeit-Umsatz-Kurven nach erster Ordnung werden gewöhnlich nahezu linear. Auch können die zuvor beobachteten Abbruchprodukte durch cyclische Terminierung nicht mehr nachgewiesen werden. NMR-spektroskopische Untersuchungen und quantenchemische Berechnungen zeigen die Existenz eines Komplexes, der sich aus äquimolaren Anteilen der Einzelkomponenten zusammensetzt ($(\text{EiBLi}\cdot\text{MPiv}\cdot\text{AlEt}_3)_n$, $n = 1, 2$). Die so erreichte Stabilisierung der aktiven Zentren führt zu vollständigem Monomerumsatz. Dennoch sind die Molekulargewichtsverteilungen der Polymere weiterhin relativ breit ($M_w/M_n > 1.4$) und bei Temperaturen über $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ tritt Terminierung auf.

Eine noch effektivere Stabilisierung des Kettenendes erfolgt durch den Einsatz von Tetraalkylammoniumhalogeniden NR_4X , die mit Aluminiumalkylen in Toluol lösliche Komplexverbindungen $\text{NR}_4[\text{Al}_n\text{R}'_{3n}\text{X}]$ ($n = 1, 2$) bilden, so daß ein homogenes Polymerisationsystem vorliegt. Die Zeit-Umsatz-Kurven nach erster Ordnung der anionischen Polymerisation von n-Butylacrylat in Gegenwart von $\text{NMe}_4[\text{Al}_n\text{Bu}^i_{3n}\text{Cl}]$ und die Auftragung des Zahlenmittels des Polymerisationsgrads sind linear. Die dabei erhaltenen Polymere weisen enge Molekulargewichtsverteilungen auf ($1.1 < M_w/M_n < 1.4$), so daß dieser Polymerisation lebender Charakter zuzuschreiben ist.

Überraschenderweise ist die Initiatoreffektivität bei hoher Komplexkonzentration größer 100%, und die Komplexkonzentration geht mit erster Ordnung in das Geschwindigkeitsgesetz der Polymerisation ein. Mit MALDI-TOF-Massenspektrometrie konnte nachgewiesen werden, daß der 2:1-Komplex aus Aluminiumalkyl und Ammoniumsalz alleine in der Lage ist, die Polymerisation durch eine Hydridübertragung zu initiieren. Trotz der gemachten Fortschritte zur Stabilisierung der aktiven Polymerketten ist auch dieses Polymerisationssystem nicht in der Lage, bei höherer Temperatur als $-78\text{ }^\circ\text{C}$ ohne Terminierung zu polymerisieren. Neben dem Nachweis cyclisch terminierter Polymerketten in der GPC werden in NMR-spektroskopischen Untersuchungen an Modellverbindungen auch Alkylierungsprodukte gefunden, die auf eine Reaktion der aktiven Zentren mit den Tetramethylammoniumionen hinweisen.

Die kinetischen Ergebnisse lassen sich durch einen Mechanismus beschreiben, der mindestens zwei aktive Spezies unterschiedlicher Reaktivität beinhaltet. ^{13}C - und ^6Li -NMR-spektroskopische Untersuchungen und quantenchemische Berechnungen deuten darauf hin, daß komplexe Spezies aus lithiiertem Esterenolat und 1:1- bzw. 2:1-Komplex ($\text{NR}_4[\text{Al}_n\text{R}'_{3n}\text{X}]$, $n = 1, 2$) im Polymerisationssystem im Gleichgewicht vorliegen. Während sich im Initiierungssystem die jeweiligen Komplexe bilden ($[\text{EiBLi}\cdot\text{AlEt}_3\text{Cl}]\text{NMe}_4$ und $[\text{EiBLi}\cdot\text{AlEt}_3\cdot\text{AlEt}_3\text{Cl}]\text{NMe}_4$), werden im realen Polymerisationssystem, das im NMR-spektroskopischen Experiment durch Zugabe von Methylpivalat simuliert wird, nur chemische Verschiebungen beobachtet, die dem ersten Komplex zuzuordnen sind. Aufgrund der Schärfe der Signale ist es jedoch wahrscheinlich, daß ein Komplex vorliegt, an dem auch Methylpivalat beteiligt ist. Ergänzende quantenchemische Berechnungen könnten hier zur weiteren Aufklärung von Strukturen der aktiven Kettenenden und des Mechanismus beitragen.

Um mögliche Alkylierungsreaktionen oder Hofmann-Abbau zu vermeiden wurden die Tetraalkylammoniumsalze durch Cäsiumhalogenide ersetzt, die ebenfalls mit Aluminiumalkylen in Toluol lösliche Komplexe bilden. Als besonders geeignet stellte sich der Komplex $\text{Cs}[\text{Al}_n\text{Bu}^i_{3n}\text{F}]$ ($n = 1, 2$) heraus, mit dem sehr eng verteilte Poly(n-butylacrylate) synthetisiert werden konnten ($M_w/M_n < 1.1$). Kinetische Ergebnisse deuten auf einen ähnlichen Mechanismus wie bei der Polymerisation in Gegenwart von Ammoniumsalzen hin, müßten aber ergänzend durch NMR-spektroskopische Untersuchungen und quantenchemische Berechnungen verifiziert werden. Auch hier ist der 2:1-Komplex in der Lage, bei hoher Konzentration ohne Esterenolat die Polymerisation zu initiieren. Außerdem ermöglicht dieses Polymerisationssystem eine Temperaturerhöhung auf $-65\text{ }^\circ\text{C}$, ohne dabei die Reaktionskontrolle zu verlieren und Polymere mit breiterer Molekular-

gewichtsverteilung zu erhalten. Eine weitere Optimierung der Reaktionsbedingungen in Bezug auf die Reaktionstemperatur ist aber immer noch wünschenswert, um das Verfahren letztendlich für industrielle Anwendungen interessant zu machen.

Die Übertragung des Polymerisationssystems auf andere Acrylatmonomere funktioniert reibungslos. 2-Ethylhexylacrylat kann ebenso gut wie sterisch noch anspruchsvollere Acrylate (*tert*-Butylacrylat, Allylacrylat oder Dihydrodicyclopentadienylacrylat) polymerisiert werden. Auch statistische Copolymere mit enger Molekulargewichtsverteilung sind auf diesem Weg zugänglich. Um zu thermoplastischen Elastomeren auf Acrylbasis zu gelangen müssen sowohl Methacrylate wie auch Acrylate kontrolliert polymerisiert werden. Dies gelingt nur durch einen Wechsel des Polymerisationssystems, um die Bedingungen für jeden Polymerisationsschritt im Blockcopolymer optimal zu gestalten und hohe Blockeffektivitäten zu erzielen. Desweiteren ist es möglich, Pfropfcopolymere mit ω -acryloyl-funktionalisiertem PMMA zu synthetisieren. Dabei wurden die Produkte der Block- und der Pfropfcopolymerisation mittels 2D-Chromatographie charakterisiert, um die Homogenität der Reaktionsprodukte zu prüfen.

Aluminiumalkyl/Ammoniumsalz-Komplexe bzw. Aluminiumalkyl/Alkalihalogenid-Komplexe eignen sich hervorragend als Additive für die Polymerisation von Acrylaten und ermöglichen eine kontrollierte Polymerisation in Toluol bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. Durch die Weiterentwicklung dieses Polymerisationssystems sollte es in Zukunft möglich sein, mit Hilfe der anionischen Polymerisation gezielte Topologien (Blöcke, Kämmen, Sterne) auf Acrylbasis zu synthetisieren. Dabei besteht bei höherer Reaktionstemperatur aufgrund der einfachen Handhabung, der Selbstreinigung und der niedrigen Kosten die Möglichkeit für industrielle Anwendungen.

6 Literaturverzeichnis

- 1) M. Szwarc, *Nature (London)* **178**, 1168 (1956)
- 2) M. Szwarc, A. Rembaum, *J. Polym. Sci.* **22**, 189 (1956)
- 3) P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 1561 (1940)
- 4) L. Lochmann, M. Nálevková, J. Petránek, D. Lím, *Prepr., IUPAC Intl. Symp. on Macromol., Helsinki, Vol. I*, p. 151 (1972)
- 5) L. M. Jackman, N. M. Szeverenyi, *J. Amer. Chem. Soc.* **99**, 4954 (1977)
- 6) L. Vancea, S. Bywater, *Macromolecules* **14**, 1321 (1981)
- 7) L. Lochmann, J. Trekoval, *Makromol. Chem.* **183**, 1361 (1982)
- 8) D. Seebach, *Angew. Chem.* **100**, 1685 (1988)
- 9) P. Schade, Dissertation, Universität Mainz 1989
- 10) J.-S. Wang, R. Jérôme, R. Warin, P. Teyssié, *Macromolecules* **26**, 5984 (1993)
- 11) J. Kriz, J. Dybal, J. Vlcek, *Makromol. Chem. Phys.* **195**, 3039 (1994)
- 12) H. Weiss, A. V. Yakimansky, A. H. E. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 8897 (1996)
- 13) T. E. Hogen-Esch, J. Smid, "Recent advances in anionic polymerization" 1987
- 14) A. H. E. Müller, T. E. Hogen-Esch, *Macromolecules* **21**, 2336 (1988)
- 15) V. Warzelhan, H. Höcker, G. V. Schulz, *Makromol. Chem.* **179**, 2221 (1978)
- 16) C. Johann, A. H. E. Müller, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **2**, 687 (1981)
- 17) H. Jeuck, A. H. E. Müller, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **3**, 121 (1982)
- 18) W. K. R. Barnikol, G. V. Schulz, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main)* **47**, 89 (1965)
- 19) T. Shimomura, K. J. Tölle, J. Smid, M. Szwarc, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 796 (1967)
- 20) A. H. E. Müller, "Kinetics and mechanisms in the anionic polymerization of methacrylic esters", in: *Recent Advances in Anionic Polymerization* ed., Vol., T. Hogen-Esch and J. Smid, Eds., Elsevier, New York 1987, p. 205
- 21) S. K. Varshney, J. P. Hautekeer, R. Fayt, R. Jérôme, Teyssié, P., *Macromolecules* **23**, 2618 (1990)
- 22) D. Baskaran, A. H. E. Müller, *Macromolecules* **30**, 1869 (1997)
- 23) L. Lochmann, A. H. E. Müller, *Makromol. Chem.* **191**, 1657 (1990)
- 24) H. Ozaki, A. Hirao, S. Nakahama, *Makromol. Chem. Phys.* **196**, 2099 (1995)
- 25) D. Kunkel, A. H. E. Müller, M. Janata, L. Lochmann, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **32(1)**, 301 (1991)
- 26) R. Jérôme, R. Forte, S. K. Varshney, R. Fayt, P. Teyssié, "The anionic polymerization of alkyl acrylates: A challenge", in: *Recent Advances in Mechanistic and Synthetic Aspects of Polymerization* ed., Vol., M. Fontanille and A. Guyot, Eds., D. Reidel, Dordrecht, Netherlands 1987, p. 101
- 27) H.-B. Gia, J. E. McGrath, "Pyridine-mediated anionic homo- and copolymerization of alkylmethacrylate", in: *Recent Advances in Anionic Polymerization* ed., Vol., T. Hogen-Esch and J. Smid, Eds., Elsevier, New York 1987, p. 173
- 28) J. S. Wang, R. Jérôme, R. Warin, H. Zhang, P. Teyssié, *Macromolecules* **27**, 3376 (1994)
- 29) J.-S. Wang, R. Jérôme, P. Bayard, M. Patin, P. Teyssié, *Macromolecules* **27**, 4635 (1994)
- 30) M. T. Reetz, R. Ostarek, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 213 (1988)
- 31) M. T. Reetz, S. Hütte, H. M. Herzog, R. Goddard, *Makromol. Symp.* **107**, 209 (1996)
- 32) A. P. Zagala, T. E. Hogen-Esch, *Macromolecules* **29**, 3038 (1996)
- 33) D. Baskaran, A. H. E. Müller, H. Kolshorn, A. P. Zagala, T. E. Hogen-Esch, *Macromolecules* **30**, 6695 (1997)
- 34) F. Bandermann, D. Broska, A. Fieberg, C. Heibel, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **38**, 471 (1997)
- 35) M. Janata, A. H. E. Müller, unpublished results
- 36) A. P. Zagala, Dissertation, University of Southern California Los Angeles 1995
- 37) D. Baskaran, S. Chakrapani, S. Sivaram, *Proc. APME* (1995)
- 38) D. M. Wiles, S. Bywater, *Trans. Faraday Soc.* **61**, 150 (1965)
- 39) K. E. Piejko, Dissertation, Universität Bayreuth 1982
- 40) D. L. Glusker, E. Stiles, B. Yonkoskie, *J. Polym. Sci.* **49**, 297 (1961)
- 41) H. Yuki, K. Hatada, *Adv. Polym. Sci.* **31**, 1 (1979)
- 42) C. Zune, Dissertation, Université de Liège 1998

- 43) C. P. Novakov, C. B. Tsvetanov, *Macromol. Rapid Commun.* **16**, 741 (1995)
- 44) K. Hatada, K. Ute, K. Tanaka, Y. Okamoto, T. Kitayama, *Polym. J.* **18**, 1037 (1986)
- 45) L. Lochmann, M. Rodová, J. Petránek, D. Lím, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **12**, 2295 (1974)
- 46) L. Lochmann, J. Kolarik, D. Doskocilova, S. Vozka, J. Trekoval, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **17**, 1727 (1979)
- 47) M. Janata, L. Lochmann, A. H. E. Müller, *Makromol. Chem.* **194**, 625 (1993)
- 48) D. Kunkel, A. H. E. Müller, M. Janata, L. Lochmann, *Abstracts, IUPAC Symposium on Mechanism and Kinetics of Polymerization Reactions, Paris*, 93 (1990)
- 49) M. Janata, L. Lochmann, P. Vlcek, J. Dybal, A. H. E. Müller, *Makromol. Chem.* **193**, 101 (1992)
- 50) L. Lochmann, M. Janata, L. Machová, P. Vlcek, J. Mitera, A. H. E. Müller, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **29(2)**, 29 (1988)
- 51) P. Vlcek, L. Lochmann, J. Otoupalova, *Macromol. Chem., Rapid Commun.* **13**, 163 (1992)
- 52) P. Vlcek, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **28**, 2917 (1990)
- 53) P. Vlcek, L. Dvoranek, J. Otoupalova, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **35**, 601 (1994)
- 54) L. Dvoranek, P. Vlcek, *Macromolecules* **27**, 4881-4885 (1994)
- 55) J. S. Wang, R. Jérôme, P. Teyssié, *Macromolecules* **27**, 3376 (1994)
- 56) S. Alev, A. Collet, M. Viguier, F. Schué, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **18**, 1155 (1980)
- 57) S. Boileau, B. Kaempf, S. Raynal, J. Lacoste, F. Schué, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* **12**, 211 (1974)
- 58) J. P. Pascault, F. Chastrette, Q. T. Pham, *Eur. Polym. J.* **12**, 273 (1976)
- 59) M. Viguier, M. Abadie, F. Schué, B. Kaempf, *Eur. Polym. J.* **13**, 213 (1977)
- 60) J. S. Wang, R. Jérôme, P. Teyssié, *Macromolecules* **27**, 4902 (1994)
- 61) J. Wang, Dissertation, Université de Liège 1994
- 62) J. S. Wang, R. Jérôme, P. Teyssié, *Macromolecules* **27**, 4615 (1994)
- 63) P. Bayard, R. Jerome, P. Teyssié, S. K. Varshney, J. S. Wang, *Polym. Bull.* **32**, 381-385 (1994)
- 64) Brevet Francais N° 2679237 (1991), invs. P. Bayard, R. Fayt, P. Teyssié, S. K. Varshney
- 65) J. S. Wang, R. Jérôme, P. Bayard, P. Teyssié, *Macromolecules* **27**, 4908 (1994)
- 66) N. Nugay, T. Nugay, R. Jérôme, P. Teyssié, *Prepr.*, IP 97, Paris 1997, p. 187
- 67) A. Maurer, X. Marcarian, A. H. E. Müller, C. Navarro, B. Vuillemin, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **38(1)**, 467 (1997)
- 68) A. Maurer, Dissertation, Universität Mainz 1998
- 69) C. Zune, P. Dubois, R. Jérôme, J. Kriz, J. Dybal, L. Lochmann, M. Janata, P. Vlcek, T. M. Werkhoven, J. Lugtenburg, *Macromolecules* **31**, 2731 (1998)
- 70) A. V. Yakimansky, A. H. E. Müller, *Macromolecules* **32**, 1731 (1999)
- 71) T. Zundel, P. Teyssié, R. Jérôme, *Macromolecules* **31**, 2433 (1998)
- 72) T. Zundel, C. Zune, P. Teyssié, R. Jérôme, *Macromolecules* **31**, 4089 (1998)
- 73) T. Zundel, P. Teyssié, R. Jérôme, *Macromolecules* **31**, 5577 (1998)
- 74) T. Kitayama, T. Shinozaki, T. Sakamoto, M. Yamamoto, K. Hatada, *Makromol. Chem., Suppl.* **15**, 167 (1989)
- 75) H. Schlaad, Diplomarbeit, Universität Mainz 1993
- 76) H. Schlaad, A. H. E. Müller, *Macromol. Rapid Commun.* **16**, 399 (1995)
- 77) T. Kitayama, Y. Zhang, K. Hatada, *Polym. J.* **26**, 868 (1994)
- 78) H. Schlaad, A. H. E. Müller, *Macromol. Symp.* **107**, 163 (1996)
- 79) D. G. H. Ballard, R. J. Bowles, D. M. Haddleton, S. N. Richards, R. Sellens, D. L. Twose, *Macromolecules* **25**, 5907 (1992)
- 80) D. M. Haddleton, K. H. Hunt, P. M. Lloyd, M. C. Crossman, *PMSE*, 418 (1995)
- 81) J.-S. Wang, R. Jérôme, P. Teyssié, *Macromolecules* **28**, 2990 (1995)
- 82) H. Schlaad, Dissertation Mainz 1997
- 83) B. Schmitt, Diplomarbeit, Universität Mainz 1995
- 84) O. W. Webster, W. R. Hertler, D. Y. Sogah, W. B. Farnham, T. V. RajanBabu, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 5706 (1983)
- 85) O. W. Webster, *Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.* **27(1)**, 161 (1986)
- 86) O. W. Webster, D. Y. Sogah, "Recent advances in the controlled synthesis of polymethacrylates by group transfer polymerization", in: *Recent Advances in Mechanistic and Synthetic Aspects of Polymerization* ed., Vol., M. Fontanille and A. Guyot, Eds., D. Reidel, Dordrecht, Netherlands 1987, p. 3

- 87) D. Y. Sogah, W. B. Farnham, "Group transfer polymerization. Mechanistic studies", in: *Organosilicon and Bioorganosilicon Chemistry* ed., Vol., H. Sakurai, Ed. Eds., Wiley, New York 1986, p. 219
- 88) R. P. Quirk, J. Ren, *Macromolecules* **25**, 6612-6620 (1992)
- 89) P. M. Mai, A. H. E. Müller, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **8**, 247 (1987)
- 90) R. Zhuang, A. H. E. Müller, *Macromol. Symp.* **85**, 379 (1994)
- 91) P. M. Mai, A. H. E. Müller, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **8**, 99 (1987)
- 92) US (1988), E.I. Du Pont de Nemours & Co., inv. invs. I. B. Dicker
- 93) O. W. Webster, *EPF workshop on anionic polymerization and related processes* (1992)
- 94) R. Zhuang, A. H. E. Müller, *Macromolecules* **28**, 8035 (1995)
- 95) R. Zhuang, A. H. E. Müller, *Macromolecules* **28**, 8043 (1995)
- 96) H. Yasuda, H. Yamamoto, K. Yokota, S. Miyake, A. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 4908-4910 (1992)
- 97) H. Yasuda, H. Yamamoto, M. Yamashita, K. Yokota, A. Nakamura, S. Miyake, Y. Kai, N. Kanehisa, *Macromolecules* **26**, 7134 (1993)
- 98) H. Yasuda, H. Yamamoto, Y. Takemoto, M. Yamashita, K. Yokota, S. Miyake, A. Nakamura, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **67**, 187 (1993)
- 99) S. Inoue, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **29(2)**, 42 (1988)
- 100) H. Yasuda, E. Ihara, M. Morimoto, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **35**, 532 (1994)
- 101) T. Aida, M. Kuroki, H. Sugimoto, T. Watanabe, T. Adachi, C. Kawamura, S. Inoue, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **67**, 125 (1993)
- 102) S. Inoue, T. Aida, H. Sugimoto, C. Kawamura, M. Kuroki, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **88**, 117 (1994)
- 103) M. Kuroki, T. Watanabe, T. Aida, S. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.*, 113 (1991)
- 104) E. Ihara, M. Morimoto, H. Yasuda, *Macromolecules* **28**, 7886 (1995)
- 105) T. Otsu, M. Yoshida, T. Tazaki, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **3**, 133 (1982)
- 106) C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, R. B. Grubbs, J. Dao, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 10763-10764 (1995)
- 107) R. P. N. Veregin, M. K. Georges, G. K. Hamer, P. M. Kazmaier, *Macromolecules* **28**, 4391 (1995)
- 108) M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Macromolecules* **28**, 1721 (1995)
- 109) J. S. Wang, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 5614 (1995)
- 110) J. S. Wang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **28**, 7572 (1995)
- 111) J. Wang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **28**, 7901 (1995)
- 112) C. J. Hawker, *Angew. Chem.* **107**, 1623 (1995)
- 113) Y. Gnanou, *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.* **C36**, 77 (1996)
- 114) S. G. Gaynor, S. Edelman, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **29**, 1079 (1996)
- 115) J. E. McGrath, R. D. Allen, T. E. Long, *Polymer Bull. (Berlin)* **15**, 127 (1986)
- 116) W. R. Hertler, D. Y. Sogah, O. W. Webster, B. M. Trost, *Macromolecules* **17**, 1415 (1984)
- 117) I. B. Dicker, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **29(2)**, 114 (1988)
- 118) P. Teyssié, R. Fayt, J. P. Hautekeer, C. Jacobs, R. Jérôme, L. Leemans, S. K. Varshney, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **32**, 61 (1990)
- 119) B. Schmitt, H. Schlaad, A. H. E. Müller, *Macromolecules* **31**, 1705 (1998)
- 120) H. Schlaad, Dissertation, Universität Mainz 1997
- 121) L. Lochmann, D. Lím, *J. Organomet. Chem.* **50**, 9 (1973)
- 122) D. Kunkel, Dissertation, Universität Mainz 1992
- 123) V. Warzelhan, Dissertation, Universität Mainz 1976
- 124) J. Brandrup, E. H. Immergut, "Polymer Handbook" 1966
- 125) F. R. Mayo, F. M. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **66**, 1594 (1944)
- 126) V. Jaacks, *Makromol. Chem.* **161**, 161 (1972)
- 127) T. Kelen, F. Tüdös, B. Turcsányi, J. P. Kennedy, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **15**, 3047 (1977)
- 128) T. T. Nagy, T. Kelen, F. Tüdös, *Polymer* **19**, 1360 (1978)
- 129) M. Fineman, S. D. Ross, *J. Polym. Sci.* **5**, 259 (1950)
- 130) J. C. Moore, *J. Polym. Sci., Part A 2*, 835 (1964)
- 131) J. V. Dawkins, "Size Exclusion Chromatography", in: *Comprehensive Polymer Science* ed., Vol. 1, Allen and Bevington, Eds., Pergamon, Oxford 1988, p. 231
- 132) M. L. Hallensleben, H. Wurm, *Nach. Chem. Tech. Lab.* **37**, M28 (1989)
- 133) H. Benoît, Z. Grubisic, P. Rempp, D. Decker, J. G. Zilliox, *J. Chem. Phys.* **63**, 1507 (1966)

- 134) M. A. Haney, *American Laboratory* (1985)
- 135) M. A. Haney, *J. Appl. Polym. Sci.* **30**, 3037 (1985)
- 136) M. A. Haney, *J. Appl. Polym. Sci.* **30**, 3023 (1985)
- 137) H. Pasch, H. Much, G. Schulz, A. V. Gorshkov, *LC GC international* **5**, 38 (1992)
- 138) H. Pasch, "Analysis of Complex Polymers by Interaction Chromatography", in: *Adv. Polym. Sci. ed.*, Vol. 128, , Springer Verlag 1997, p. 1
- 139) S. G. Entelis, V. V. Evreinov, A. V. Gorshkov, *Adv. Polym. Sci.* **76**, 129 (1980)
- 140) A. M. Skvortsov, A. A. Gorbunov, *J. Chromatogr.* **507**, 487 (1990)
- 141) J. Falkenhagen, H. Much, W. Stauf, A. H. E. Müller, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **40** (1999)
- 142) P. Kilz, *Labor-Praxis* **16**, 628 (1992)
- 143) P. Kilz, R.-P. Krüger, H. Much, G. Schulz, "2-Dimensional Chromatography for the deformation of Complex Copolymers", in: *Chromatographic Characterization of Polymers ed.*, Vol. 247, T. Provder, H. G. Barth and M. W. Urban, Eds., ACS Advances in Chemistry Series 1995, p. 223
- 144) R. Zhuang, Dissertation, Universität Mainz 1994
- 145) M. Suchoparek, J. Spevacek, B. Masar, *Polymer* **35**, 3389 (1994)
- 146) T. Kawamura, N. Toshima, K. Mazsuzaki, *Macromol. Chem. Phys.* **196**, 3415 (1995)
- 147) A. Simmons, A. Natansohn, A. Eisenberg, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **25**, 2221 (1987)
- 148) F. A. Bovey, "High resolution NMR of macromolecules" 1972
- 149) K. Hamada, private communication
- 150) U. Bahr, A. Deppe, M. Karas, F. Hillenkamp, U. Giessmann, *Anal. Chem.* (**64**), 2866 (1992)
- 151) J. Spickermann, K. Martin, H. J. Räder, K. Müllen, H. Schlaad, A. H. E. Müller, R.-P. Krüger, *Eur. Mass Spectrom.* **2**, 161 (1996)
- 152) H. Schlaad, A. H. E. Müller, *Polym. J.* **28**, 954 (1996)
- 153) V. Halaska, L. Lochmann, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **38**, 1780 (1973)
- 154) D. Seebach, R. Amstutz, T. Laube, W. B. Schweizer, J. D. Dunitz, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 5403 (1985)
- 155) D. Kunkel, A. H. E. Müller, L. Lochmann, M. Janata, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **60**, 315 (1992)
- 156) H. Schlaad, H. Kolshorn, A. H. E. Müller, *Macromol. Rapid Commun.* **15**, 517 (1994)
- 157) H. Schlaad, B. Schmitt, A. H. E. Müller, S. Jüngling, H. Weiss, *Macromolecules* **31**, 573 (1998)
- 158) D. Baskaran, A. H. E. Müller, S. Sivaram, *Macromolecules* **32**, in press (1999)
- 159) D. Baskaran, A. H. E. Müller, S. Sivaram, *Macromolecules*, submitted (1999)
- 160) A. H. E. Müller, H. Höcker, G. V. Schulz, *Macromolecules* **10**, 1086 (1977)
- 161) H. Schlaad, B. Schmitt, A. H. E. Müller, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **37**, 1389 (1998)
- 162) M. Szwarc, "Carbanions, Living Polymers, and Electron Transfer Processes" 1968
- 163) A. F. Hollemann, E. Wiberg, "Lehrbuch der anorganischen Chemie", 91-101 1985
- 164) K. Ziegler, R. Köster, H. Lehmkuhl, K. Reinert, *Liebigs Ann. Chem.* **629**, 33 (1960)
- 165) H. Lehmkuhl, *Angew. Chem.* **75**, 1090 (1963)
- 166) H. G. Börner, W. Heitz, *Macromol. Chem. Phys.* **199**, 1815-1820 (1998)
- 167) H. Schlaad, A. H. E. Müller, *Macromolecules* **31**, 7127 (1998)
- 168) W. Radke, Diplomarbeit, Universität Mainz Mainz 1990
- 169) G. G. Cameron, M. S. Chisholm, *Polymer* **26**, 437 (1985)
- 170) Y. Gnanou, P. Lutz, *Makromol. Chem.* **190**, 577 (1989)
- 171) S. Roos, Dissertation, Universität Mainz 1998