

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Einfluß von Lithiumchlorid (LiCl) auf die Kinetik der anionischen Homo- und Copolymerisation von Methylmethacrylat (MMA), tert-Butylmethacrylat (tBMA) und tert-Butylacrylat (tBA) mit Lithium als Gegenion in Tetrahydrofuran (THF) im Temperaturbereich von $-90^{\circ}\text{C} < T < -30^{\circ}\text{C}$ untersucht. Als Initiator wurde Methyl- α -lithio-isobutyrat (MIBLi) verwendet.

Die Kinetik der Homopolymerisation verläuft in allen Fällen nahezu ideal, d.h. sowohl die Zeit-Umsatz-Kurven, aufgetragen nach erster Ordnung bzgl. der Monomerkonzentration, als auch die Auftragungen des Zahlenmittels des Polymerisationsgrades gegen den Umsatz, verlaufen linear. Nur in Abwesenheit von LiCl zeigen sich leichte Abweichungen, die auf einen langsamen Initiierungsschritt hindeuten.

Aus der Abhängigkeit der ermittelten Wachstumskonstanten von den verschiedenen Parametern (Initiator- und LiCl-Konzentration sowie Temperatur) sowie durch Analyse der Molekulargewichtsverteilungen lassen sich Rückschlüsse auf den Mechanismus der Reaktion ziehen.

In Abwesenheit von LiCl liegt ein Gleichgewicht zwischen kaum reaktiven Assoziaten und reaktiven Kontaktionenpaaren vor, wobei der Anteil der Assoziate mit steigender Konzentration an aktiven Zentren sowie mit fallender Temperatur zunimmt. Die Lage dieses Gleichgewichtes beeinflusst deutlich die Kinetik. Darüber hinaus hat die Dynamik dieses Gleichgewichtes einen drastischen Effekt auf die Molekulargewichtsverteilung der gebildeten Polymeren.

Der Zusatz von LiCl führt zu einer Bildung von 1:1- und wahrscheinlich 2:1-Komplexen mit dem aktiven Zentrum. Diese Komplexe stehen im Gleichgewicht mit den Assoziaten und Ionenpaaren und verringern die Konzentrationen der letzteren Spezies. Bei dem Gleichgewicht zwischen den Komplexen und den Ionenpaaren handelt es sich um ein schnelles Gleichgewicht. Dieses beeinflusst nicht die Molekulargewichtsverteilung der gebildeten Polymeren, die in allen Fällen sehr eng sind. Auch führt der Zusatz von LiCl zu keiner Veränderung der Taktizität der gebildeten Polymeren.

Die Existenz von Assoziaten sowie die de-assoziierende Wirkung von LiCl konnten für PMMA und PtBMA durch viskosimetrische Messungen an "lebenden" Polymerlösungen nachgewiesen werden. Die Bildung von Komplexen mit LiCl wurde darüberhinaus durch NMR-spektroskopische Untersuchungen an einer Modellverbindung belegt.

Der Zusatz von LiCl ermöglicht darüber hinaus auch die Darstellung von zum Teil sehr eng verteilten Block- und statistischen Copolymeren. Durch kinetische Versuche zur statistischen Copolymerisation gelang es, den Einfluß der Ester- und α -Alkylgruppe auf die Reaktivität der Monomeren und der aktiven Zentren getrennt zu bestimmen.